

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO CENTRO-OESTE, UNICENTRO-PR

DESENVOLVIMENTO DE BASES ATÔMICAS ADAPTADAS PELO MÉTODO DA COORDENADA GERADORA HARTREE-FOCK (MCG-HF) MODIFICADO, PARA OS ELEMENTOS DO QUARTO PERÍODO DA TABELA PERIÓDICA, E APLICAÇÃO EM CÁLCULOS DE PROPRIEDADES DE MOLÉCULAS E ÍONS.

Mauricio Gustavo Rodrigues

Guarapuava-PR

2012

Mauricio Gustavo Rodrigues

DESENVOLVIMENTO DE BASES ATÔMICAS ADAPTADAS PELO MÉTODO DA COORDENADA GERADORA HARTREE-FOCK (MCG-HF) MODIFICADO, PARA OS ELEMENTOS DO QUARTO PERÍODO DA TABELA PERIÓDICA, E APLICAÇÃO EM CÁLCULOS DE PROPRIEDADES DE MOLÉCULAS E ÍONS.

Dissertação apresentada à Universidade Estadual do Centro-Oeste, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Química, área de concentração em Físico- Química, para a obtenção do título de Mestre.

Professor Doutor Ricardo Celeste

Orientador

GUARAPUAVA-PR

2012

Dedico este trabalho aos meus pais,
Leonir e Cleunilse, que nunca pouparam
esforços para me auxiliar em qualquer
necessidade.

Agradecimentos

Agradeço primeiramente ao meu orientador, que além de me tratar como orientando, sempre me tratou como amigo.

Aos meus pais, Leonir e Cleunilse, meu irmão Bruno, minha cunhada Mônica e sobrinho Mateus, pelo carinho sempre dedicado.

À minha namorada Natália, companheira e amável sempre.

À turma da pós graduação 2009-2011, Zé, Gian, Hércio, Angélica, Simone, Luciane, Lucéli, pela companhia e parceria nesses dois anos.

Aos meus amigos, não citarei nome de nenhum para não cometer injustiça, mas que sempre me apoiaram.

Aos professores do PPGQ e do DEQ da UNICENTRO, pelo conhecimento que proporcionaram.

Ao professor Eduardo Santos de Araújo, que sempre me apoiou e me ajudou quando possível.

Sumário

1. Introdução	1
2. Objetivos	2
3. Referenciamento teórico	3
3.1. Revisão de notação matemática para esse trabalho	3
3.1.1. Vetor algébrico tridimensional	3
3.1.2. Vetor algébrico complexo N-dimensional	4
3.2. Os métodos em Química Quântica	5
3.2.1. As equações Hartree-Fock	5
3.2.1.1. O operador de Fock	6
3.2.1.2. As equações de Roothan	7
3.2.1.3. A densidade de carga	8
3.2.1.4. A matriz de Fock	9
3.2.1.5. O procedimento SCF	10
3.2.1.6. Hartree-Fock irrestrito para camadas abertas: as equações de Pople-Nesbet	10
3.2.2. O método das interações de configurações (CI)	12
3.2.3. Teoria do Funcional da Densidade	14
3.3. Funções de Base e Bases	18
3.3.1. Funções Tipo Slater	19
3.3.2. Funções Tipo Gaussianas	19
3.3.3. Conjuntos de Bases de Pople	20
3.3.4. Funções especiais e conjunto de base de Dunning	21
3.3.5. Conjuntos de base ECP	22
3.3.6. Conjuntos de bases deste trabalho	23
3.3.7. Contração de conjuntos de base	26
3.4. Trabalhos envolvendo cálculos com elementos do quarto período	26
4. Materiais e Métodos	30
5. Resultados e Discussão	33
5.1. Cálculos atômicos	33
5.2. Cálculos para íons	35
5.3. Cálculos moleculares	37
6. Conclusões	45
7. Referências Bibliográficas	46

Lista de abreviaturas

$ \Psi_0\rangle$	Função de onda para o estado fundamental.
χ_n	Spin-orbital para o elétron n.
v^{HF}	Potencial efetivo de um elétron. Potencial de Hartree-Fock.
μ	Simetria orbital s, p, d, f, ...
$\{\Phi_\mu\}$	Conjunto de funções de onda para a simetria μ .
HF	Hartree-Fock.
SCF	<i>Self Consistent Field</i> , teoria do campo autoconsistente.
CI	<i>Configuration Interaction method</i> , o método das interações de configuração.
DFT	<i>Density Functional Theory</i> , Teoria do Funcional da Densidade.
STF	<i>Slater Type Function</i> , Funções do tipo de Slater.
GTF	<i>Gaussian Type Functions</i> , Funções do tipo gaussianas.
ECP	<i>Effective Core Potential</i> , potencial efetivo de caroço.
GW-HF	Equações de Griffin-Wheeler Hartree-Fock.
GC	<i>Generator Coordinate</i> , Coordenada Geradora.
GCHF	<i>Generator Coordinate Hartree-Fock</i> , Coordenada Geradora Hartree-Fock.
DV	Discretização Variacional.
DI	Discretização Integral.
p-CGHF	Coordenada Geradora Hartree-Fock polinomial.
CISD	<i>Configuration interaction single-duple</i> , Interação Configuração simples e duplo.

Resumo

Qual a melhor forma de aliar um trabalho teórico a um experimental? Utilizando-se o máximo de partículas possíveis, afinal um trabalho experimental trabalha com sistemas geralmente em solução, e este apresenta inúmeras partículas. Mas, para uma boa descrição de qualquer sistema, necessita-se de um nível de teoria aprofundado. A miscelânea desses dois quesitos é o principal objetivo dos químicos teóricos atuais. Assim, busca-se cada vez mais a conjuntos de base cada vez menores e ao mesmo tempo mais acurados, para que estes deem bons resultados e não tenham grande custo computacional. Utilizando-se do Método da Coordenada Geradora Hartree-Fock, este trabalho gera bases atômicas para o quarto período da tabela periódica, para que essas bases geradas possam competir com bases de Dunning, Pople e ECP. Os resultados atômicos aqui apresentados demonstraram valores importantes, desde que o princípio variacional impede que obtenha-se resultados melhores que resultado obtido através do Hartree-Fock Numérico. Na aplicação em sistemas moleculares, utiliza-se a base de Dunning como padrão, já que estas são extensas e inaplicáveis em sistemas muito grandes. Assim, os cálculos mostrados neste trabalho mostram que essa nova metodologia é poderosa e pode fazer frente às bases já publicadas.

Abstract

How the better choice to combine theoretical and experimental works? Using the higger possible number of particles, after an experimental works with system in solution, and this presents many particles. But, for a good description of any sistem, it requires a deeper level of theory. The miscellany of these two questions is the main objectiv of the current computational chemists. Thus, attempts are increasingly the basis sets smaller and simultaneously more accurate, so that they give good results and does not have computational cost. Using the Generator Coordinate Hartree-Fock method, this work genetares atomic basis sets for the atoms of fourth row of the periodic table, so that basis set can compete with Dunning, Pople and ECP basis set. The results presented demonstred atomic values important, provided thar prevents the variational principle to obtain better results that the result obtained by Numerial Hartree-Fock. In the application of molecular system, it is used as the basis of Dunning pattern, since they are not applicabile in large systems. Thus, the calculations shown in this work that this new methodology is powerful and can cope with the basis set already published.

Catálogo na Publicação
Biblioteca Central da UNICENTRO, Campus Guarapuava

Rodrigues, Mauricio Gustavo

Desenvolvimento de bases atômicas adaptadas pelo método da coordenada geradora hartree-fock (MCG-HF) modificado, para os elementos do quarto período da tabela periódica, e aplicação em cálculos de propriedades de moléculas e íons / Mauricio Gustavo Rodrigues. □ □

Guarapuava, 2012

viii, 51 f. : il. ; 28 cm

Dissertação (mestrado) -Universidade Estadual do Centro-Oeste,

Programa de Pós-Graduação em Química , área de concentração em Físico-Química, 2012

Orientador: Ricardo Celeste

Banca examinadora: Eduardo Lemos de Sá, Sergio Ricardo de Lazaro

Bibliografia

1. Bases atômicas. 2. Tabela periódica. 3. Moléculas. 4. Íons. I. Título.

II. Programa de Pós-Graduação em Química.

CDD 539

1. Introdução

Muitos trabalhos de pesquisa que se utilizam da química quântica mostram-se amarrados ao problema de ligar cálculos que envolvem macromoléculas, principalmente envolvendo átomos pesados, aliando bons níveis de teoria, para que seus resultados estejam adequados para futuro auxílio aos trabalhos experimentais. Hoje em dia, têm-se bons níveis de teoria, que apresentam bons resultados quando aplicados, e essas teorias devem estar relacionadas a bons conjuntos de bases atômicas, fator relevante no custo computacional do trabalho a ser realizado.

Nesse contexto, um novo método para geração de bases atômicas, denominado Método da Coordenada Geradora Hartree-Fock, na sua forma polinomial, foi desenvolvido e está sendo aplicado. Considerando que existem uma extensiva quantidade de conjuntos de base publicados que utilizam outras metodologias, este método está sendo utilizado para conjuntos de base atômicas compactos e acurados, para fins de comparação com os conjuntos de base já publicados.

Até então, este método já foi aplicado em átomos da primeira, segunda e terceira filas da tabela periódica. Ao se deparar com a quarta fila da tabela, esta apresenta dificuldades, pois nela existem elementos de transição e, portanto, orbitais do tipo d , o que complica a descrição de sistemas atômicos e, principalmente, moleculares que envolvem estes elementos.

Assim, o presente trabalho aplica essa nova metodologia nos elementos do quarto período da tabela periódica, para descrição de átomos, íons e moléculas. A construção de bases atômicas visa a competição com as bases *standard* de Pople e Dunning, além de comparar resultados com as bases mais utilizadas em metais de transição, as bases de potencial de caroço efetivo (ECP).

2. Objetivos

2.1. Objetivo geral

Gerar bases atômicas para todos os elementos do quarto período da tabela periódica através do método da coordenada geradora Hartree-Fock polinomial (p-CGHF).

2.2. Objetivos específicos

- Gerar bases que sejam, ao mesmo tempo, pequenas e acuradas;
- Contrair essas bases, mantendo o grau de acurácia das bases geradas;
- Polarizar as bases, fazendo com que consigam descrever a região de valência, importantes em ligações químicas, por métodos pós-HF (CISD);
- As bases geradas, ao serem aplicadas em sistemas iônicos e moleculares, precisam dar resultados mais próximos possíveis aos resultados da base de Dunning e Pople, porém com pelo menos metade de tempo de computação, reduzindo-se custos e viabilizando seu uso;
- Além disso, resultados moleculares precisam competir com os resultados gerados a partir das bases ECP. Como, neste caso, não haverá competição em tempo computacional, precisa-se descobrir quais os quesitos que este método de geração de bases darão melhores resultados que as bases de potencial de caroço efetivo.

3. Referenciamento Teórico

3.1. Revisão de notação matemática para esse trabalho

3.1.1. Vetor algébrico tridimensional

Um vetor tridimensional pode ser representado pela especificações de seus componentes a_i , $i=1,2,3$ em respeito a um conjunto de três vetores unitários mutuamente perpendiculares $\{\vec{e}_1\}$ como

$$\vec{a} = \vec{e}_1 a_1 + \vec{e}_2 a_2 + \vec{e}_3 a_3 = \sum_i \vec{e}_i a_i \quad \text{Eq. 1}$$

Diz-se que os vetores \vec{e}_1 formam uma base, e são chamados vetores de base. A base é completa no senso em que qualquer vetor tridimensional pode ser escrito como uma combinação linear de vetores bases. Dessa forma, uma base não é única; pode-se escolher três vetores unitários mutuamente perpendiculares diferentes, $\{\vec{\varepsilon}_i\}$ e representar \vec{a} como

$$\vec{a} = \vec{\varepsilon}_1 a'_1 + \vec{\varepsilon}_2 a'_2 + \vec{\varepsilon}_3 a'_3 = \sum_i \vec{\varepsilon}_i a'_i \quad \text{Eq. 2}$$

Sendo uma base, um vetor é completamente especificado pelos três componentes com respeito à sua base. Então, nós podemos representar um vetor \vec{a} por uma matriz coluna como:

$$\mathbf{a} = \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ a_3 \end{pmatrix} \text{ na base } \{\vec{e}_1\} \quad \text{Eq. 3}$$

$$\mathbf{a}' = \begin{pmatrix} a'_1 \\ a'_2 \\ a'_3 \end{pmatrix} \text{ na base } \{\vec{\varepsilon}_1\}$$

O escalar ou produto escalar de dois vetores \vec{a} e \vec{b} é definido como

$$\vec{a} \cdot \vec{b} = a_1 b_1 + a_2 b_2 + a_3 b_3 = \sum_i a_i b_i \quad \text{Eq. 4}$$

Note-se que

$$\vec{a} \cdot \vec{a} = a_1^2 + a_2^2 + a_3^2 \equiv |\vec{a}|^2 \quad \text{Eq. 5}$$

é simplesmente o quadrado do tamanho ($|\vec{a}|$) do vetor \vec{a} . Avaliado o produto escalar $\vec{a} \cdot \vec{b}$ usando a Eq. 1

$$\vec{a} \cdot \vec{b} = \sum_i \sum_j \vec{e}_i \cdot \vec{e}_j a_i b_j \quad \text{Eq. 6}$$

Pela idêntica definição da Eq. 4, têm-se

$$\vec{e}_i \cdot \vec{e}_j = \delta_{ij} = \delta_{ji} = \begin{cases} 1 & \text{se } i=j \\ 0 & \text{se } i \neq j \end{cases} \quad \text{Eq. 7}$$

Onde é introduzido o símbolo delta de Kronecker, δ_{ij} . Esta relação é o caminho matemático de mostrar que vetores de base são mutuamente perpendiculares (ortogonais) e seu tamanho é a unidade (normalizado); em outras palavras, são ortonormais.

3.1.2. Vetor algébrico complexo N-dimensional

Precisa-se, agora, generalizar as ideias da álgebra vetorial tridimensional para um espaço N-dimensional em que os vetores podem ser complexos. Neste ponto, apresentar-se-á a notação de Dirac, a qual será utilizada em todo o resto do trabalho. Em analogia às bases $\{\vec{e}_i\}$ em três dimensões, considerando-se N vetores bases denotados pelo símbolo $|i\rangle$, com $i=1,2,3,\dots,N$, que é chamado vetor *ket*, ou simplesmente, *kets*. Assume que a base é completa se para qualquer vetor *ket* $|a\rangle$ possa ser escrita como

$$|a\rangle = \sum_{i=1}^N |i\rangle a_i \quad \text{Eq. 8}$$

Esta é uma generalização simples da Eq 1 reescrita na notação de Dirac. Depois de especificar a base, pode-se descrever completamente o vetor $|a\rangle$ pelos seus N componentes a_i , $i = 1, 2, \dots, N$ com respeito à base $\{|i\rangle\}$. Como anteriormente, arranja-se estes números em uma matriz coluna **a** como

$$\mathbf{a} = \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ \vdots \\ a_N \end{pmatrix} \quad \text{Eq. 9}$$

e diz-se que **a** é a representação matricial do vetor abstrato $|a\rangle$ na base $\{|i\rangle\}$. O adjunto da matriz coluna é a matriz linha, com os valores conjugados da primeira:

$$\mathbf{a}^* = (a_1^* a_2^* \dots a_N^*) \quad \text{Eq. 10}$$

Agora introduz-se um vetor abstrato *bra* $\langle a|$ cuja representação matricial é \mathbf{a}^* . O produto escalar entre um *bra* $\langle a|$ e um *ket* $|b\rangle$ é definido como

$$\langle a|b\rangle \equiv \langle a|b\rangle \equiv \mathbf{a}^* \mathbf{b} = (a_1^* a_2^* \dots a_N^*) \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ \vdots \\ a_N \end{pmatrix} = \sum_{i=1}^N a_i^* b_i \quad \text{Eq. 11}$$

que é uma generalização do produto escalar definido na equação 4.

Comparativamente à equação 8, é natural introduzir uma base *bra* $\{\langle i|\}$, que é completo, no senso que qualquer *bra* $\langle a|$ pode ser escrito como uma combinação linear de um vetor de base *bra* como

$$\langle a| = \sum_i a_i^* \langle i| \quad \text{Eq. 12}$$

O produto escalar entre $\langle a|$ e $|b\rangle$ deve ser

$$\langle a|b\rangle = \sum_{ij} a_i^* \langle i|j\rangle b_j \quad \text{Eq. 13}$$

Para que esta definição seja perfeitamente idêntica a da equação 11,

$$\langle i|j\rangle = \delta_{ij} \quad \text{Eq. 14}$$

que é uma afirmação da ortonormalidade da base e é uma generalização da equação 7.

3.2. Os métodos em Química Quântica

3.2.1. As equações Hartree-Fock¹

Pode-se equacionar a teoria Hartree-Fock pela teoria de determinantes simples, onde interessa-se em encontrar um conjunto de spin-orbitais $\{\chi_a\}$ através de um determinante simples a partir desses spin-orbitais

$$|\Psi_0\rangle = \langle \chi_1 \chi_2 \cdots \chi_a \chi_b \cdots \chi_N \rangle \quad \text{Eq. 15}$$

é a melhor aproximação possível para o estado fundamental para um sistema de N-elétrons descrito pelo hamiltoniano eletrônico H. De acordo com o princípio variacional, o melhor conjunto de spin-orbitais é aquele que minimiza a energia eletrônica para um sistema com dois elétrons,

$$E_0 = \langle \Psi_0 | H | \Psi_0 \rangle = \sum_a \langle a | h | a \rangle + \frac{1}{2} \sum_{ab} \langle ab || ab \rangle = \sum_a \langle a | h | a \rangle + \frac{1}{2} \sum_{ab} [aa|bb] - [aa|bb] \quad \text{Eq. 16}$$

em que a e b são partículas de determinado sistema.

Pode-se variar o conjunto os spin-orbitais $\{\chi_a\}$ restringindo-se a apenas no limite em que eles permanecem ortonormais,

$$\langle \chi_a | \chi_b \rangle = \delta_{ab} \quad \text{Eq. 17}$$

até que a energia E_0 seja mínima, e δ_{ab} de Dirac, definido na equação 7. Ao fazer essa variação, obtêm-se uma equação que define os melhores spin-orbitais que minimizam E_0 . Esta equação para o melhor spin-orbitais é a equação íntegro diferencial Hartree-Fock:

$$h(1)\chi_a(1) + \sum_{b \neq a} \left[\int dx_2 |\chi_b(2)|^2 r_{12}^{-1} \right] \chi_a(1) - \sum_{b \neq a} \left[\int dx_2 \chi_b^*(1) \chi_a(2) r_{12}^{-1} \right] = \xi_a \chi_a(1) \quad \text{Eq. 18}$$

onde

$$h(i) = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_A \frac{Z_A}{R_{iA}} \quad \text{Eq. 19}$$

é a energia cinética e a energia potencial de atração pelo núcleo. A energia orbital do spin-orbital χ_a é ξ_a .

3.2.1.1. O operador de Fock¹

A eq 18 pode ser escrita de forma mais simplificada como

$$\left[h(1) + \sum_{b \neq a} J_b(1) - \sum_{b \neq a} H_b(1) \right] \chi_a(1) = \xi_a \chi_a(1) \quad \text{Eq. 20}$$

que é uma forma de autovalor. Contudo, o operador entre colchetes parece ser diferente para cada spin-orbital χ_a em que opera (por causa da soma restrita por $b \neq a$). O operador $H_b(1)$ é chamado operador troca e é definido como

$$H_b(1)\chi_a(1) = \left[\int dx_2 \chi_b^*(2) r_{12}^{-1} \chi_a(2) \right] \chi_b(1) \quad \text{Eq. 21}$$

Já o operador $J(1)$ é chamado operador de Coulomb, definido parecidamente

$$J_b(1)\chi_a(1) = \left[\int dx_2 \chi_b^*(2) r_{12}^{-1} \chi_b(2) \right] \chi_a(1) \quad \text{Eq. 22}$$

Pela inspeção das equações 21 e 22, pode-se concluir que

$$[J_a(1) - H_a(1)]\chi_a(1) = 0 \quad \text{Eq 23}$$

A equação 23 pode ser adicionada a equação 20, eliminando a restrição somatória, e definindo o operador Fock monoelétrônico $f(1)$ como

$$f(1) = h(1) + \sum_b J_b(1) - H_b(1) \quad \text{Eq 24}$$

para o qual, a equação de Hartree-Fock se torna da forma mais geral

$$f|\chi_a\rangle = \xi|\chi_a\rangle \quad \text{Eq 25}$$

O operador de Fock $f(1)$ é definido como a soma do operador hamiltoniano de caroço e um operador potencial efetivo de um elétron, chamado de potencial de Hartree-Fock $v^{HF}(1)$,

$$v^{HF}(1) = \sum_b J_b(1) - H_b(1) \quad \text{Eq 26}$$

A equação de Hartree-Fock (Eq 25) é uma equação de autovalor com spin-orbitais como autofunções e a energia dos spin-orbitais como autovalores. A solução exata desta equação íntegro diferencial corresponde aos spin-orbitais de Hartree-Fock exatos. Na prática, somente é possível resolver esta equação exatamente para o átomo de hidrogênio. Normalmente, ao contrário da resolução exata, introduz-se um conjunto de funções de base para a expansão dos spin-orbitais e resolve-se um conjunto de equações matriciais. Somente um conjunto de base aproximadamente completo, ou seja, próximo ao limite Hartree-Fock, resultará em spin-orbitais próximos aos spin-orbitais Hartree-Fock.

Enquanto a equação 19 é escrita na forma de equação linear de autovalor, pode-se melhorar o resultado descrevendo uma equação com pseudo-autovalor, desde que o operador Fock tenha uma dependência funcional, através dos operadores de Coulomb e de troca, nas soluções $\{\chi_a\}$ na equação de pseudo-autovalor. Assim, as equações de Hartree-Fock são realmente não lineares e serão resolvidas iterativamente.

3.2.1.2. As equações de Roothaan¹

Uma forma de resolução da equação de Hartree-Fock é seguindo a metodologia proposta por Roothaan, pela introdução de um conjunto de funções de base espaciais, convertendo a resolução do problema de íntegro diferencial para um conjunto de equações algébricas e resolvendo por técnicas matriciais padrões.

Introduzindo-se um conjunto K de funções conhecidas $\{\phi_\mu(r) | \mu = 1, 2, 3, \dots, K\}$ e expandindo para orbitais desconhecidos em uma expansão linear:

$$\psi_i = \sum_{\mu=1}^K C_{\mu i} \phi_\mu, \quad i = 1, 2, \dots, K \quad \text{Eq 27}$$

onde μ é cada simetria orbital s, p, d, f, ..., K, e i trata-se do elétron 1, 2, ..., K.

Se o conjunto $\{\Phi_\mu\}$ fosse completo, ter-se-ia uma expansão exata e qualquer conjunto completo $\{\Phi_\mu\}$ poderia ser usado. Porém, este conjunto é sempre limitado por razões computacionais para um número finito de funções de base K . Assim, uma expansão razoavelmente acurada para orbitais exatos $\{\psi_\mu\}$ que estão ocupados em $\langle \Psi_M \rangle$ determinam a energia do

estado fundamental E_0 .

Pela equação 27, o problema de cálculo Hartree-Fock reduz-se à escolha de um conjunto de coeficientes de expansão $C_{\mu i}$, aplicando-se essa equação na autofunção de Hartree-Fock (eq 11), utilizando-se índices ν :

$$f(1) \sum_{\nu} C_{\mu i} \phi_{\mu}(1) = \xi_i \sum_{\mu} C_{\mu i} \phi_{\mu}(1) \quad \text{Eq 28}$$

Multiplicando-se por $\phi_{\mu}^*(1)$ pela esquerda e integrando, transforma-se a equação íntegro diferencial em uma equação matricial,

$$\sum_{\nu} C_{\mu i} \int dr_1 \phi_{\mu}^*(1) f(1) \phi_{\nu}(1) = \xi_i \sum_{\nu} C_{\mu i} \int dr_1 \phi_{\mu}^*(1) \phi_{\nu}(1) \quad \text{Eq 29}$$

Essa equação pode definir duas matrizes importantes para o cálculo HF, a matriz de recobrimento e a matriz de Fock. A matriz de recobrimento tem a seguinte forma:

$$S_{\mu\nu} = \int dr_1 \phi_{\mu}^*(1) \phi_{\nu}(1) \quad \text{Eq 30}$$

e é uma matriz hermitiana da forma $K \times K$ de magnitude $0 \leq |S| \leq 1$, isto é, os elementos da diagonal principal de S valem a unidade e os elementos da diagonal secundária são menores que a unidade.

A matriz Fock possui os elementos:

$$F_{\mu\nu} = \int dr_1 \phi_{\mu}^*(1) f(1) \phi_{\nu}(1) \quad \text{Eq 31}$$

e também é uma matriz hermitiana, usualmente real e simétrica. O operador de Fock $f(1)$ é um operador de um elétron, e qualquer conjunto de funções de 1-elétron define a representação matricial deste operador.

Com a definição de F e S , pode-se escrever a equação integrada de Hartree-Fock (Eq 15) como

$$\sum_{\nu} F_{\mu\nu} C_{\nu i} = \xi_i \sum_{\nu} S_{\mu\nu} C_{\nu i}, i=1,2,3,\dots,K \quad \text{Eq 32}$$

Esta é a equação de Roothan, que pode ser escrita mais compactamente na forma de operadores matriciais

$$FC = SC(\xi) \quad \text{Eq 33}$$

Para a resolução desta equação, necessita-se da introdução do conceito da matriz densidade.

3.2.1.3. A densidade de carga¹

Se um elétron é descrito pela função espacial $\psi_a(r)$, então a probabilidade de encontrar em um elemento de volume dr no ponto r será $|\psi_a(r)|^2 dr$. A função de distribuição de carga (densidade de carga) é $|\psi_a(r)|^2$. Pode-se calcular a densidade de carga em um orbital ψ_a qualquer como

$$\rho(r) = 2 \sum_a^{N/2} |\psi_a(r)|^2 \quad \text{Eq 34}$$

Sendo $\rho(r) dr$ a probabilidade de encontrar um elétron entre r e dr , a integral dessa

densidade de carga resulta no número total de elétrons.

$$\int dr \rho(r) = 2 \sum_a^{N/2} \int dr |\psi_a(r)|^2 = 2 \sum_a^{N/2} 1 = N \quad \text{Eq 35}$$

Aplicando-se a equação 35 na equação 27, obtêm-se uma expressão para a densidade de carga.

$$\begin{aligned} \rho(r) &= 2 \sum_a^{N/2} \psi_a^*(r) \psi_a(r) \\ \rho(r) &= 2 \sum_a^{N/2} \sum_v C_{va}^*(r) \phi_\mu^*(r) \sum_\mu C_{\mu a} \phi_\mu(r) \\ \rho(r) &= \sum_{\mu\nu} \left[2 \sum_a^{N/2} C_{\mu a} C_{\nu a}^* \right] \phi_\mu(r) \phi_{\nu}^*(r) \\ \rho_\mu &= \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} \phi_\mu(r) \phi_\nu^*(r) \end{aligned} \quad \text{Eq 36}$$

onde foi definido a matriz densidade como:

$$P_{\mu\nu} = 2 \sum_a^{N/2} C_{\mu a} C_{\nu a}^* \quad \text{Eq 37}$$

3.2.1.4. A matriz de Fock¹

A matriz de Fock F é a representação matricial do operador de Fock da equação 26 na base $\{\phi_\mu\}$:

$$\begin{aligned} F_{\mu\nu} &= \int dr_1 \phi_\mu^*(1) f(1) \phi_\nu(1) \\ F_{\mu\nu} &= \int dr_1 \phi_\mu^*(1) h(1) \phi_\nu(1) + \sum_a^{N/2} \int dr_1 \phi_\mu^*(1) [2J_a(1) - H_a(1)] \phi_\nu(1) \\ F_{\mu\nu} &= H_{\mu\nu}^{core} + \sum_a^{N/2} 2(\mu\nu|aa) - (\mu a|a\nu) \end{aligned} \quad \text{Eq 38}$$

onde a matriz do Hamiltoniano de caroço (*core*) foi definida como

$$H_{\mu\nu}^{core} = \int dr_1 \phi_\mu^*(1) h(1) \phi_\nu(1) \quad \text{Eq 39}$$

Os elementos da matriz do Hamiltoniano do caroço são integrais envolvendo o operador de 1-elétron, $h(1)$, descrevendo a energia cinética e potencial do elétron. Assim, as expressões da energia cinética (T) e energia potencial (V) podem ser escritas:

$$\begin{aligned} T_{\mu\nu} &= \int dr_1 \phi_\mu^*(1) \left[1 - \frac{1}{2} \nabla_1^2 \right] \phi_\nu(1) \\ V_{\mu\nu}^{nuclear} &= \int dr_1 \phi_\mu^*(1) \left[- \sum_A \frac{Z_A}{|r_1 - R_A|} \right] \phi_\nu(1) \end{aligned} \quad \text{Eq 40}$$

sendo o Hamiltoniano definido da forma:

$$H_{\mu\nu}^{core} = T_{\mu\nu} + V_{\mu\nu}^{nuclear} \quad \text{Eq 41}$$

O próximo passo na representação da matriz de Fock é a representação específica da parte que representa as integrais de dois elétrons. Assim, retornando à equação 38 e inserindo a expansão para representação dos orbitais moleculares, têm-se:

$$\begin{aligned}
 F_{\mu\nu} &= H_{\mu\nu}^{core} + \sum_a \sum_{\lambda\sigma} C_{\lambda a} C_{\sigma a}^* [2(\mu\nu|\sigma\lambda) - (\mu\lambda|\sigma\nu)] \\
 F_{\mu\nu} &= H_{\mu\nu}^{core} + \sum_{\lambda\sigma} P_{\lambda\sigma} \left[(\mu\nu|\sigma\lambda) - \frac{1}{2}(\mu\lambda|(\mu\lambda)|\sigma\nu) \right] \\
 F_{\mu\nu} &= H_{\mu\nu}^{core} + G_{\mu\nu}
 \end{aligned}
 \tag{Eq 42}$$

onde $G_{\mu\nu}$ representa as integrais de dois elétrons na matriz Fock. Assim, esta expressão contém uma parte que representa o cálculo das integrais de um elétron (H^{core}) e outra parte que depende da matriz densidade P , a parte das integrais de dois elétrons G .

3.2.1.5. O procedimento SCF

A teoria do campo autoconsistente (*self-consistent field*, SCF) para sistemas atômicos e moleculares se baseia no seguinte modelo: ao invés de considerar todas as interações instantâneas entre os pares de elétrons do sistema, supõe-se que o potencial atuando sobre cada elétron é devido a) ao núcleo e b) à distribuição de carga média dos outros elétrons.

Levando em consideração um átomo de camada fechada, a distribuição de carga média é esférica, e o modelo a ser seguido é um modelo de campo central ($1/r$). Assim, um campo atuando sobre um elétron na posição r_i depende da distribuição de carga média dos outros elétrons, da seguinte forma:

$$V_{repulsão}(r_i) = \int \Psi_{(1,2,\dots,2N)}^* \frac{1}{r_{ij}} \Psi_{(1,2,\dots,2N)} d\tau_1 d\tau_2 \dots d\tau_N
 \tag{Eq 43}$$

Ou seja, o campo que atua sobre determinado elétron está definido em termos da autofunção, que é justamente a variável.

O problema se resolve utilizando um método iterativo. Postulando-se uma certa distribuição eletrônica que permita calcular o potencial aproximado, constrói-se o Hamiltoniano aproximado e acham-se as soluções. A nova função de onda Ψ é supostamente melhor que a primeira. O campo construído através dela dá origem a um novo Hamiltoniano, cujas soluções dão origem a um novo campo, e o processo se repete até um campo autoconsistente, ou seja, até que o potencial calculado em duas iterações consecutivas seja constante, dentro da margem de precisão pré-estabelecida².

3.2.1.6. Hartree-Fock irrestrito para camadas abertas: as equações de Pople-Nesbet¹

Os cálculos HF podem ser considerados de duas formas diferentes. Quando se realizam cálculos sobre um sistema em que se considera os orbitais representando os elétrons de spin para baixo e aqueles que representam os elétrons de spin para cima condicionados a ocupar a mesma parte espacial, diz-se que o cálculo HF é um cálculo HF restrito. Neste caso, as equações usadas são as equações de Roothan.

Entretanto, quando esta condição não é imposta, ou seja, a parte espacial dos orbitais que representam os spin para cima e para baixo são diferentes, têm-se um cálculo HF irrestrito, fazendo-se uso das equações de Pople-Nesbet.

Levando em conta, então, essa diferença espacial, precisa-se construir uma função de onda

da forma:

$$\langle \Psi_{UHF} \rangle = \langle \psi_1^\alpha \bar{\psi}_1^\beta \dots \rangle \quad \text{Eq 44}$$

A equação de HF é escrita forma da equação 19:

$$f(1)\chi_i = \xi_i \chi_i \quad \text{Eq 45}$$

mas, dessa vez, necessita-se a inserção dos orbitais irrestritos:

$$\chi_i(x) = \begin{cases} \psi_j^\alpha(r) \alpha^\omega \\ \psi_i^\beta(r) \beta(\omega) \end{cases} \quad \text{Eq 46}$$

Para efeito de simplicidade, considerando apenas o orbital ψ_i^α , a substituição da equação 46 na equação 45 resulta em

$$f(1)\psi_j^\alpha(r) \alpha(\omega) = \xi_j^\alpha \psi_j^\alpha(r) \alpha(\omega) \quad \text{Eq 47}$$

A energia obtida na equação 47 diz respeito ao orbital α , pois com diferentes partes espaciais, as energias para as os orbitais não restritos seriam diferentes. A equação 33 considera apenas a parte α , mas a parte β também pode ser escrita da mesma forma, ou seja, fazendo as multiplicações necessárias para a eliminação do spin dessas equações (multiplicando pelo conjugado $\alpha^*(\omega_1)$ e integrando em relação ao spin), obtém-se:

$$\begin{aligned} f(1)\psi_i^\alpha(1) &= \xi_i^\alpha \psi_i^\alpha(1) \\ f(1)\psi_i^\beta(1) &= \xi_i^\beta \psi_i^\beta(1) \end{aligned} \quad \text{Eq 48}$$

Para a resolução da equação irrestrita 48, deve-se, da mesma forma para as equações do caso restrito, introduzir um conjunto de funções de base para expandir a função de onda. Assim, as funções de onda podem ser escritas da seguinte forma:

$$\begin{aligned} \psi_1^\alpha &= \sum_{\mu=1}^K C_{\mu i}^\alpha \phi_\mu \quad i=1,2,\dots,K \\ \psi_1^\beta &= \sum_{\mu=1}^K C_{\mu i}^\beta \phi_\mu \quad j=1,2,\dots,K \end{aligned} \quad \text{Eq 49}$$

Realizando-se o devido tratamento matemático, chega-se à forma irrestrita da equação 18, possuindo uma forma matricial:

$$\begin{aligned} F^\alpha C^\alpha &= S C^\alpha \xi^\alpha \\ F^\beta C^\beta &= S C^\beta \xi^\beta \end{aligned} \quad \text{Eq 50}$$

As equações 50 são generalizações irrestritas das equações de Roothan. A maneira de se resolver o procedimento SCF é essencialmente o mesmo. Além disso, quando o número de elétrons α é igual ao número de elétrons β , o resultado das equações de Pople-Nesbet são exatamente os mesmos que os resultados das equações de Roothan.

O método HF é essencial para que cálculos com sistemas de muitos elétrons sejam resolvidos. Entretanto, um fator importante não é levado em consideração no método HF, a correlação eletrônica. Tal propriedade pode ser entendida como a influência devido a presença dos outros elétrons no sistema. Essa correlação pode ser avaliada através da energia de correlação (E_{corr}), definida como

$$E_{corr} = \xi_0 - E_0 \quad \text{Eq 51}$$

onde ξ_0 é a energia exata não relativística do sistema e E_0 é a energia HF.

Essa energia é responsável pela predição mais exata de várias propriedades, tal como a energia de dissociação da molécula de H_2 , isto é, a dissociação de uma molécula de camada fechada em fragmentos que apresentam camada aberta.

Assim, para se obter uma descrição mais exata de várias propriedades e do sistema como um todo, alguns métodos que levam em consideração a E_{corr} foram desenvolvidos. Podendo-se citar, entre eles, o método da interação de configuração (CI, do inglês *configuration interaction*), o método da teoria de perturbação (MP), o método *Coupled Cluster* (CC) e a teoria do funcional da densidade (DFT, do inglês *Density Functional Theory*), que, apesar de não derivar do método HF, leva em consideração a correlação eletrônica quando da formulação dos funcionais, demonstrado futuramente neste trabalho.

3.2.2. O método das interações de configurações (CI)¹

Apesar de apresentar conceitos simples, o método de interações de configurações apresenta aspectos computacionais complexos. Este método é a maneira mais simples e a técnica mais geral para se introduzir o efeito de correlação eletrônica. Nele podemos obter a energia exata do estado fundamental e de todos os estados excitados, expandindo a função de onda exata sobre um conjunto completo de funções de N-elétrons.

A aproximação Hartree-Fock parte da premissa que a solução para um sistema tem a forma de um único determinante de Slater. Na prática, a solução requer uma combinação de infinitos determinantes.

A ideia do método CI é diagonalizar o Hamiltoniano eletrônico em uma base formada por elementos de um conjunto completo de determinantes de N elétrons utilizando N funções monoelétrônicas. Um modo de se obter esses valores é utilizar o conjunto de orbitais obtidos na solução das equações de Hartree-Fock. Considerando todas as funções monoelétrônicas do sistema, este método forneceria a energia exata do sistema, pois incluiria não somente configurações formadas pelos orbitais ocupados, mas também as configurações dos orbitais virtuais. Tradicionalmente, tal conjunto de funções é formado por todos os determinantes substituídos gerados a partir da função de onda do estado fundamental HF. Os coeficientes de expansão são obtidos de maneira variacional e determinam a contribuição de cada um dos determinantes substituídos.

Assim, considerando-se a descrição mais exata possível do sistema, pode-se construir a função de onda na forma:

$$\langle \Phi_0 \rangle = c_0 \langle \Psi_0 \rangle + \sum_{ar} c_a^r \Psi_a^r + \sum_{\substack{a < b \\ r < s}} c_{ab}^{rs} \langle \Psi_{ab}^{rs} \rangle + \sum_{\substack{a < b < c \\ r < s < t}} c_{abc}^{rst} \langle \Psi_{abc}^{rst} \rangle + \sum_{\substack{a < b < c < d \\ r < s < t < u}} c_{abcd}^{rstu} \langle \Psi_{abcd}^{rstu} \rangle \dots \quad \text{Eq 52}$$

sendo esta a forma da função de onda formada por todas as configurações do sistema de N-elétrons.

A realização do cálculo CI completo requer que ou o sistema tenha poucos elétrons ou que a capacidade de computação seja grande, pois é formado um número bastante grande de determinantes (mesmo que seja usado um conjunto de bases moderado) de modo que torna necessária a escolha de quais interações seriam levadas em consideração no cálculo. Em sua forma mais simples, restringe-se a matriz a conter apenas excitações simples e duplas além da configuração do estado fundamental Ψ_0 , dando origem a matriz CISD. Para pequenas moléculas, as interações simples e duplas respondem com a maior parte da energia de correlação,

principalmente a matriz que corresponde a excitações duplas.

É importante salientar que as excitações simples não interagem com o estado fundamental do sistema, o que é uma consequência do Teoria de Brillouin, embora isso não signifique que tais excitações não sejam importantes, pois elas interagem diretamente com as excitações duplas e, conseqüentemente, indiretamente com o estado fundamental do sistema. As excitações simples são importantes para a descrição de propriedades de 1-elétron, como momento de dipolo e no caso de cálculos envolvendo estados excitados e espectros eletrônicos.

Frequentemente, os interesses dos químicos quânticos estão voltados para o cálculo da energia relativa à moléculas de diferentes tamanhos, como, por exemplo, em uma reação química. Tomando como exemplo um dímero onde os monômeros não interagem fisicamente, a energia total do sistema seria a soma das energia dos monômeros. De uma forma geral, a consistência com o tamanho é a propriedade na qual o sistema, mesmo consistindo de partículas interagentes, deveria ter a energia proporcional à quantidade de partículas. Entretanto, o método CI, apesar de calcular, *a priori*, a E_{corr} da maneira mais exata possível somente seria método consistente com o tamanho se fossem consideradas todas as interações possíveis, ou seja, como realizar um cálculo CI completo é tecnicamente difícil à medida que o sistema aumenta, o valor da energia de correlação não aumenta na mesma proporção.

Como exemplo, pode-se supor uma supermolécula formada por duas moléculas de hidrogênio, não interagentes, para as quais a função de onde foi restringida a não acomodar excitações duplas nas duas moléculas ao mesmo tempo, evitando-se assim uma excitação quádrupla. Neste caso, a energia de correlação no processo de interação de configuração dupla $\{^2E_{corr}(ICD)\}$ seria dada pela relação:

$$^2E_{corr}(ICD) = \frac{2K_{12}^2}{^2E_{corr}(ICD) - 2\Delta} \quad \text{Eq 53}$$

onde 2Δ representa a energia dos estados duplamente excitados e K representa os elementos da matriz entre $\langle \Psi_o \rangle$ e i estado duplamente excitado. Resolvendo esta equação para $^2E_{corr}(ICD)$, têm-se

$$^2E_{corr}(ICD) = \Delta - (\Delta^2 + 2K_{12}^2)^{1/2} \quad \text{Eq 54}$$

Para um monômero, a energia de correlação E_{corr} seria dada pela equação

$$^1E_{corr}(ICD) = ^1E_{corr}(exata) = \Delta - (\Delta^2 + K_{12}^2)^{1/2} \quad \text{Eq 55}$$

Comparando-se as equações 47 e 48, pode-se notar que a energia de correlação deste sistema não é a soma das energias de correlação dos dois monômeros.

Assim, se for feita uma extrapolação para um sistema com N partículas, a E_{corr} seria expressa como

$$^N E_{corr}(exata) = N^1 E_{corr}(exata) = N(\Delta - (\Delta^2 + K_{12}^2)^{1/2}) \quad \text{Eq 56}$$

Considerando-se o limite onde N tende ao infinito, ou seja, ter-se-ia uma interação de N configurações do sistema:

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \frac{^N E_{corr}(ICD)}{N} = 0 \quad \text{Eq 57}$$

a energia de correlação tenderia a zero, o que não é realidade.

Apesar de as equações acima mostrarem que a utilização do método de CI não prevê a E_{corr} exatamente, quando se utiliza o método CI com excitações duplas e quádruplas, para sistemas com até 50 elétrons, a E_{corr} é bem descrita. Entretanto, a aplicação deste método com conjunto de base, mesmo que modesto, a sistemas com até 50 elétrons requer uma capacidade de computação razoável.

3.2.3. Teoria do Funcional da Densidade

Os métodos *ab initio* descritos até aqui partem da aproximação Hartree-Fock, onde as equações HF são resolvidas para obter os spin-orbitais, que, por sua vez, são usados para construir funções de onda. Apesar de serem amplamente utilizados atualmente em Química Quântica, eles têm limitações, em particular a dificuldade computacional para realizar cálculos precisos com conjuntos de bases grandes para moléculas contendo muitos átomos.

Uma alternativa aos métodos *ab initio* e que vem crescendo em popularidade na última década é o da Teoria do Funcional da Densidade (DFT, do inglês *Density Functional Theory*). Em contraste aos métodos que usam funções de estado, a DFT começa com o conceito de densidade de probabilidade eletrônica. Uma razão para a popularidade crescente é que a DFT, que considera a correlação eletrônica demanda menos tempo computacional que cálculos CI.

A ideia básica da DFT é que a energia de um sistema eletrônico pode ser escrita em termos da densidade eletrônica total ρ ^{3,4}. Para um sistema de n elétrons, $\rho(r)$ denota a densidade eletrônica total de um determinado ponto r do espaço. A energia eletrônica E é dita ser funcional de densidade eletrônica, denotada como $E[\rho]$, no sentido que para uma dada função $\rho(r)$, existe uma única energia correspondente.

O conceito de um funcional de densidade para energia foi a base de alguns modelos aproximativos, tais como o método de Thomas-Fermi e o método HF-Slater⁵. Entretanto, apenas em 1964 deu-se uma prova formal que a energia e todas as propriedades eletrônicas do estado fundamental são unicamente determinadas pela densidade eletrônica⁶. Infelizmente, o teorema de Hohenberg-Kohn não diz a forma da dependência do funcional de energia com a densidade eletrônica, ele apenas confirma que tal funcional existe. O passo seguinte para o desenvolvimento da DFT veio com o desenvolvimento de um conjunto de equações de 1-elétron, a partir das quais, em teoria, a densidade eletrônica ρ pode ser determinada. Para fins deste trabalho, considerar-se-á que elétrons emparelhados têm o mesmo orbital espacial.

Khon e Shan (KS)⁴ mostram que a energia eletrônica do estado fundamental exata, E , de um sistema de N -elétrons pode ser descrita como

$$E[\rho] = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \int \phi_i^*(r_1) \nabla_i^2 \phi_i(r_1) dr_1 - \sum_{j=1}^N \int \frac{Z_I}{r_{Ij}} \rho(r_1) dr_1 + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2 + E_{XC}[\rho] \quad \text{Eq 58}$$

onde os orbitais espaciais de 1-elétrons $\phi_i (i=1,2,3,\dots,n)$ são os orbitais KS e as soluções das equações dadas abaixo. A densidade de carga exata ρ do estado fundamental numa posição r é dada por:

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^n |\phi_i(r)|^2 \quad \text{Eq 59}$$

onde a soma é sobre todos os orbitais KS ocupados e é conhecida uma vez que estes orbitais tenham sido determinados. O primeiro termo na equação 58 representa a energia cinética dos elétrons; o segundo termo representa a atração elétron núcleo com a soma sobre todos os N núcleos com índice I e número atômico Z_I ; o terceiro termo representa a atração Coulombiana entre a distribuição de

carga total (somada sobre todos os orbitais) em r_1 e r_2 ; o último termo é a energia de correlação de troca do sistema, que é também um funcional da densidade e considera todas as interações elétron-elétron não clássicas. Dos quatro membros, o termo E_{xc} é o único que não se sabe como obtê-lo exatamente. Embora o teorema de Hohenberg-Kohn afirme que E , e portanto E_{xc} , devem ser funcionais da densidade eletrônica, não se conhece a forma analítica exata da última, então, utilizam-se formas aproximadas para E_{xc} .

Obtêm-se os orbitais KS através da solução das equações KS, que são obtidas aplicando o princípio variacional para a energia eletrônica $E(\rho)$ com a densidade eletrônica da carga dada pela equação 58. As equações de KS para os orbitais de um elétron $\phi_i(r_i)$ têm a mesma forma:

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{I=1}^N \frac{Z_I}{r_{iI}} + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r_2)}{r_{12}} dr_2 + V_{xc}(r_1) \right] \phi(r_1) = \xi_i \phi_i(r_i) \quad \text{Eq 60}$$

onde ξ_i são as energias orbitais KS e o potencial de correlação de troca, V_{xc} , é o funcional da energia de correlação de troca⁷

$$V_{xc}[\rho] = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho} \quad \text{Eq 61}$$

Se E_{xc} é conhecido pode-se obter V_{xc} . A importância dos orbitais KS é que eles permitem o cálculo de densidade ρ a partir da equação 59.

As equações de KS são resolvidas de uma maneira autoconsistente. Inicialmente, utiliza-se uma densidade de carga ρ . Usando alguma forma apropriada, que é fixada em todas as iterações, para a dependência funcional de E_{xc} com ρ , a seguir, calcula-se V_{xc} com uma função de r . Então, resolvem-se o conjunto de equações KS para obter um conjunto inicial de orbitais KS. Esse conjunto é usado para calcular uma densidade melhorada a partir da equação 43, repetindo-se o procedimento até que a densidade e a energia de correlação de troca tenham convergido, dentro de alguma tolerância. Então, calcula-se a energia eletrônica através da equação 42.

Os orbitais KS em cada iteração podem ser calculados numericamente ou podem ser expressos em termos de um conjunto de funções de base; no último caso, resolvem-se as equações KS para encontrar os coeficientes de expansão do conjunto de bases como no método HF restrito, podendo-se usar uma variedade de funções de base e a experiência obtida no método HF restrito, sendo útil para a escolha de conjuntos de base DFT. O tempo computacional requerido para um método DFT é proporcional à terceira potência do número de funções de base.

Vários esquemas diferentes têm sido desenvolvidos para obter formas aproximadas para o funcional de energia de correlação de troca. A principal fonte de erro DFT normalmente surge a partir da natureza aproximativa da E_{xc} . Na aproximação de densidade local (*local density approximation*, LDA), esta é:

$$E_{xc}^{LDA} = \int \rho(r) \xi_{xc}[\rho(r)] dr \quad \text{Eq 62}$$

onde $\xi_{xc}[\rho(r)]$ é a energia de correlação de troca por elétron num gás de elétrons homogêneo de densidade constante. Num gás de elétrons homogêneo hipotético, um número infinito de elétrons move-se através de um espaço volume infinito no qual existe uma distribuição de cargas positivas uniformes e contínua para manter a eletroneutralidade. Obviamente esta expressão para a energia de correlação de troca é uma aproximação, pois nem cargas negativas e nem cargas positivas estão uniformemente distribuídas nas moléculas.

Para considerar a não homogeneidade da densidade eletrônica, frequentemente adiciona-se uma correção local envolvendo o gradiente de ρ na energia de correlação de troca na equação 55.

Para moléculas com camada aberta e geometrias moleculares perto da dissociação, a aproximação de densidade de spin local (*local-spin-density approximation*, LSDA) dá melhores resultados que a LDA. Enquanto que na LDA, elétrons com spin opostos emparelhados tem o mesmo orbital KS espacial, a LSDA permite que tais elétrons tenham diferentes orbitais KS espaciais.

A LDA e a LSDA baseiam-se no modelo de gás de elétrons uniforme, que é apropriado para um sistema em que ρ varia pouco com a posição. O integrando na expressão para E_{XC}^{LDA} , equação 62, é uma função apenas de ρ , e o integrando de E_{XC}^{LSDA} é um funcional somente de ρ^α e ρ^β . Funcionais que vão além de LSDA têm como objetivo corrigir a LSDA para a variação de densidade eletrônica com a posição. Eles fazem isso incluindo os gradientes ρ^α e ρ^β no integrando. Portanto,

$$E_{XC}^{GGA}[\rho^\alpha, \rho^\beta] = \int f[\rho^\alpha(r), \rho^\beta, \nabla \rho^\alpha(r), \rho^\beta] dr \quad \text{Eq 63}$$

onde f é uma função das densidades de spin e seus gradientes. As letras GGA são a aproximação do gradiente generalizado (*generalized-gradient approximation*). E_{XC}^{GGA} é usualmente separado em partes de troca e de correlação, as quais são modeladas separadamente:

$$E_{XC}^{GGA} = E_X^{GGA} + E_C^{GGA} \quad \text{Eq 64}$$

Alguns funcionais de troca E_X de gradiente generalizado comumente usados são os de Perdew e Wang⁸, denotado por PW86, o de Becke⁹, denotado por B. A forma explícita para o funcional de troca B (E_b^B) é

$$E_{XC}^B = E_X^{LSDA} - b \sum_{\sigma=\alpha, \beta} \frac{(\rho^\sigma)^{4/3} \chi_\sigma^2}{1 + 6b \chi_\sigma \sinh^{-1} \chi_\sigma} \quad \text{Eq 65}$$

Onde $\chi_\sigma \equiv \frac{|\nabla \rho^\sigma|}{(\rho^\sigma)^{4/3}}$, $\sinh^{-1} x = \ln[x + (x^2 + 1)^{1/2}]$ e b é um parâmetro empírico cujo valor é 0,0042 a.u., determinado ajustando-se as energia de troca HF conhecidas (que são próximas de troca KS) de vários átomos e

$$E_X^{LSDA} = -\frac{3}{4} \left(\frac{6}{\pi} \right)^{1/3} \int [(\rho^\sigma)^{4/3} + (\rho^\beta)^{4/3}] dr \quad \text{Eq 66}$$

Funcionais de correlação de gradiente generalizado E_C comumente usados incluem o de Lee-Yang-Parr (LYP)¹⁰, o de Perdew e Wang¹¹ e o de Perdew 1986¹². Os funcionais de troca B e de correlação P86 formam o funcional não híbrido largamente usado BP86. O funcional não híbrido BLYP é formado a partir do funcional de troca B com o funcional de correlação LYP.

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

$$E_X^{B3LYP} = (1 - a_0 - a_x) E_X^{LSDA} + a_0 E_X^{exato} + a_x E_X^{exato} + (1 - a_c) E_C^{VWN} + A_C E_C^{LYP} \quad \text{Eq 67}$$

onde E_X^{exato} (que as vezes é denotado por E_X^{HF} , desde que este usa uma definição de HF para E_X) é dado por $-\frac{1}{4} \sum_{i=1}^n \sum_{j=i+1}^n \langle \phi_i(1) \phi_j(2) | 1/r_{12} | \phi_j(1) \phi_i(2) \rangle$, E_X^{VWN} representa o funcional energia de correlação dado por VWN¹³ e onde os valores dos parâmetros $a_0=0,20$, $a_x = 0,72$ e $a_c=0,81$ foram

ajustados de modo a fornecerem boas energias de atomização molecular experimental.

O funcional de troca - correlação híbrido B3P86 usa o funcional híbrido de três parâmetros B3 e o funcional de correlação não local P86, enquanto que o funcional B3PW91 usa o funcional híbrido de três parâmetros B3 com o de correlação não local PW91. Tem-se ainda o funcional híbrido B1LYP de um parâmetro.

3.3. Funções de Base e Bases

Em princípio, um conjunto completo de funções de base deve ser usado para representar spin-orbitais exatos. O uso de um número infinito de funções resultaria numa energia HF igual àquela dada pela expressão variacional (Eq. 10). Esta energia limite chama-se limite HF. O limite HF não é a energia do estado fundamental da molécula, pois esta ignora efeitos de correlação eletrônica. Como um conjunto de base infinito não é computacionalmente factível, sempre usa-se um conjunto finito, e o erro devido à deficiência do conjunto de bases é chamado de erro de truncamento de conjunto de bases. A diferença entre o limite HF e a energia computacional mais baixa num cálculo SCF é uma medida do erro do truncamento de um conjunto de bases. Portanto, uma consideração computacional chave é manter o número de funções de base baixo (para reduzir o número de integrais de 2-elétrons a serem avaliadas), que devem ser escolhidas corretamente (para minimizar o esforço computacional para cada integral), e atingir um erro de truncamento de conjunto de bases pequenos.

3.3.1. Funções Tipo Slater

Slater¹⁴ propôs uma forma analítica mais simples para a função radial dos orbitais hidrogenoides. A forma geral das STFs são

$$\psi(r, \theta, \varphi) = [(2n)!]^{-1/2} (2\alpha)^{n+1/2} r^{n-1} e^{-\alpha r} Y_l^m(\theta, \varphi) \quad \text{Eq 68}$$

onde n , l e m são, respectivamente, os números quânticos principal, angular e magnético e α é um parâmetro variacional. Os expoentes α determinam as características dos orbitais, que podem ser contraídos ou difusos. Para valores de α menores que 1, têm-se orbitais mais difusos e para valores maiores, orbitais contraídos.

Cálculos atômicos e moleculares não relativísticos consideram o núcleo puntiforme, e, assim, a função de onda atômica tem a forma de um “bico” (*cusp*) na região do núcleo, uma vez que a energia potencial se torna infinita na origem. Como as STFs formam também um “bico” na origem e, como a maior contribuição para a energia total dos átomos provém dos elétrons mais próximos ao núcleo, verifica-se que as STFs dão excelentes resultados de propriedades físicas e químicas, sendo utilizadas em cálculos atômicos SCF. Em cálculos moleculares SCF, o uso de STFs faz com que as integrais multicêntricas, que surgem nos cálculos, tornem-se de difícil solução numérica.

3.3.2. Funções Tipo Gaussianas

Em cálculos moleculares, o número de integrais multicêntricas é, em geral, muito grande, o que leva à escolha de funções de base diferentes de STFs, porque cálculos de integrais multicêntricas envolvendo STFs consomem muito tempo computacional. Para simplificar os cálculos dessas integrais, Boys¹⁵ propôs o uso de GTFs ao invés de STFs na expansão linear de funções de 1-elétron. Verifica-se que o produto de duas GTFs de centros diferentes é equivalente a

uma GTF centrada em um único ponto, o que reduz significativamente o tempo computacional de integrais multicêntricas. Verifica-se, também, que o número de GTFs é reduzido se forem considerados núcleos finitos, ao invés de núcleos puntiformes.

A forma mais geral de uma GTF é

$$\Psi_{n,l,m}(r, \theta, \varphi) = \left[\frac{2^{2n+3/2}}{[(2n-1)!] \sqrt{\pi}} \right]^{1/2} \alpha^{\frac{2n+1}{4}} r^{n-1} e^{-\alpha r^2} Y_l^m(\theta, \varphi) \quad \text{Eq 69}$$

onde novamente n é o número quântico principal e α é um parâmetro variacional.

Sabe-se que GTFs são pobres na representação das regiões próximas ao núcleo puntiforme. Deve-se compensar essa deficiência com o aumento do número de GTFs em relação ao número de STFs usado na representação das funções de onda de 1-elétron. Apesar de serem necessárias mais GTFs que STFs para se alcançar a mesma precisão em cálculos atômicos e moleculares, a maior rapidez nos cálculos de integrais multicêntricas envolvendo GTFs compensa o maior número de integrais a serem calculadas em relação a STFs. Num processo SCF o número de coeficientes da expansão a serem otimizados e o número de funções de base contribuem significativamente na velocidade dos cálculos, pois o tempo computacional é proporcional à terceira potência do número de funções de base. Para reduzir o número de coeficientes de expansão, pode-se usar funções de base contraídas, que se originam de combinações lineares de funções Gaussianas primitivas.

3.3.3. Conjuntos de Bases de Pople

Existem dois caminhos para se buscar uma técnica para otimização de um conjunto de base. Em um deles, realiza-se um ajuste de funções a uma curva gerada por uma função reconhecidamente utilizada para descrever um determinado sistema em estudo. Este procedimento é o utilizado por Pople para a construção de seu conjunto STO-nG, onde um conjunto de GTFs é ajustado a curva produzida por STFs. Outra forma de construir um conjunto de base é realizando uma minimização da otimização de parâmetros. Este procedimento é o adotado pelas estratégias *even-tempered* e *well-tempered*, bem como pela otimização completa e utilizada, também por Pople, para propor seus conjuntos de base *split valence*, tais como os conjuntos de 4-31G, 6-31G, etc¹⁶⁻²¹ e pelos conjuntos construídos nesse trabalho.

Os conjuntos de base que Pople inicialmente propôs²² faziam parte de um ajuste pelo método dos mínimos quadrados de um conjunto de 2 a 6 GTFs a uma STF. Nesses conjuntos, conhecidos como STO-nG, a combinação de funções gaussianas pode ser representada pelas expressões

$$\begin{aligned} \phi'_{1s}(1, r) &= \sum_k^K d_{1s,k} g_{1s}(\alpha_{1k}, r), \\ \phi'_{2s}(1, r) &= \sum_k^K d_{2s,k} g_{2s}(\alpha_{2k}, r), \\ \phi'_{2p}(1, r) &= \sum_k^K d_{2p,k} g_{2p}(\alpha_{2k}, r) \end{aligned} \quad \text{Eq 70}$$

onde g_{1s} , g_{2s} e g_{2p} são GTFs e d_{1s} , d_{2s} e d_{2p} são o grau de contração das bases. Duas observações devem ser feitas em relação às expansões mostradas na Eq 70: I. Em primeiro lugar, as funções para o orbital de simetria 2s são combinações de funções utilizadas para a simetria 1s, devido à dificuldades matemáticas envolvendo as integrais com as funções 2s; II. Em segundo lugar. As funções ϕ'_{1s} e ϕ'_{2p} compartilham os mesmos expoentes gaussianos, α_{2k} . Neste procedimento a perda de flexibilidade do conjunto de base é compensado pela economia de tempo computacional

e, segundo Pople²², é plenamente justificável. Então, de posse dessas funções, procede-se um ajuste dos parâmetros d e α para os quais o ajuste da combinação de GTSs às STFs é o melhor possível.

Outros conjuntos propostos por Pople¹⁶⁻²¹ fazem uso de uma estratégia diferente de obtenção dos melhores expoentes para as GTFs. Utilizando-se das combinações mostradas nas equações 54, parte-se para um processo de minimização de energia SCF, ajustando-se os parâmetros d e α da seguinte forma

$$\begin{aligned} \alpha &= \alpha^0 x \\ e \\ d &= d^0 + x \end{aligned} \tag{Eq 71}$$

Nos conjuntos otimizados através desta energia, o compartilhamento de expoentes segue o mesmo padrão dos conjuntos de base STO-nG.

3.3.4. Funções especiais e conjunto de base de Dunning

A geração de conjuntos de base que apresentem funções para descrever orbitais ocupados é, segundo Dunning¹⁹, importante na construção da função de onda. Entretanto, apesar de ser passo fundamental, não é o único que tem influência direta sobre a exatidão dos resultados obtidos.

As funções especiais, de polarização e difusas, devem ser adicionadas ao conjunto de base inicial para descreverem fenômenos que são importantes, tanto em cálculos de propriedades atômicas quanto moleculares. Assim, quando são realizados cálculos Hartree-Fock, as funções de polarização são adicionadas para descreverem a deformação da nuvem eletrônica, desde que o nível Hartree-Fock não leva em consideração os efeitos de correlação eletrônica. Por outro lado, estas funções descrevem os efeitos de correlação não-dinâmica do sistema, quando cálculos pós-Hartree-Fock são realizados e, por isso, são também conhecidas como funções de correlação. Neste trabalho, usar-se-á o termo funções de polarização.

Ao lado destas funções de polarização, que apresentam momento angular maior que as utilizadas para os orbitais ocupados, existem funções denominadas funções difusas, que são usadas para descrever não a distorção da nuvem eletrônica, mas sim o alcance desta nuvem, ou seja, são utilizadas para descrever sistemas que apresentam nuvens eletrônicas bastante espalhadas, tal como um íon negativo e, além disso, apresentam o mesmo momento angular que as funções do conjunto de base original.

A busca por conjuntos de polarização e de funções difusas que representem bem as distorções ocorridas na nuvem eletrônica das espécies tem sido feita por vários grupos, com várias publicações a respeito^{19,20,23}. Neste sentido, esta busca levou Dunning a propor os conjuntos cc-pVXZ, que utilizaram como conjuntos de partida os propostos por van Duijneveldt²⁴ e adicionam as funções de polarização de uma forma sistemática e consistente com a descrição do fenômeno de correlação.

A adição de funções de polarização utilizada por Dunning segue uma metodologia que surgiu dos estudos de Alrichs²⁵ e Almlöf e Taylor²⁶, segundo os quais, as funções de polarização devem ser adicionadas em pacotes, pois deve-se utilizar um conjunto de funções que diminuam a energia de correlação por quantidades iguais, tais que conjuntos com a configuração (n-1)p (n-2)d (n-3)f, etc, são construídos. Além disso, outros conjuntos propostos por Dunning [46-48] incluem funções difusas, dando origem aos conjuntos aug-cc-pVXZ, da mesma forma com os conjuntos de base de Pople^{17,26,27}.

3.3.5. Conjuntos de base ECP²⁸

O grande custo de cálculos *ab initio* tem motivado muitas tentativas para se encontrar atalhos computacionais. Uma aproximação é baseada na observação dos caroços como inertes à mudanças em ligações químicas (a chamada “aproximação do caroço congelado”). Outra observação é que os efeitos dos elétrons caroço nos elétrons de valência podem ser tratados através do uso de um termo de energia potencial expresso como a soma de funções locais multiplicados por operadores de projeção. Baseados nessas duas suposições, os potenciais efetivos de caroço (ECPs, do inglês *effective core potential*), ou pseudopotenciais, reduzem o problema computacional, lidando apenas com elétrons de valência. Assim, por exemplo, o germânio fica mais fácil de tratar que o carbono.

Muitos resultados obtidos com ECPs comparados com resultados obtidos com cálculos de todos os elétrons mostram uma tendência de encontrar distâncias de ligações menores e, algumas vezes, curvas de energia potencial mais profundas.

A princípio, é possível usar a porção de valência de um conjunto de bases de todos os elétrons com uma ECP, mas os resultados são irregulares. Muitos autores derivam conjuntos de base de valência pelo *fitting* de mínimos quadrados de pseudo-orbitais que geram orbitais atômicos de valência que correspondem aos valores grandes de r que são maiores que valores críticos escolhidos. Isso levanta a questão de como conjuntos de bases estendidos podem ser usados com ECPs.

Bases ECPs e conjuntos de base compartilham expoentes s e p para os átomos da primeira e segunda filas foram feitos por Stevens et al²⁹ e Topiol et al³⁰. ECPs não relativísticas para os metais de transição Sc ao Zn e ECPs relativísticas para Y ao Hg³¹ e para os elementos Na ao Bi³⁰ foram construídos por Hay e Wadt, que apontaram que, para alguns metais de transição, a correção relativística das energias de excitações $4s^2 3d^{n-1} \rightarrow 4s^1 3d^n$ podem ser maiores que 0,4eV. Para os elementos de transição da terceira fila a correção aumenta para 3,2eV. Para dar conta dos efeitos relativísticos, estes autores incorporaram a velocidade de massa e correções de 1-elétron de Darwin em seus potenciais.

Em algumas circunstâncias, a divisão de elétrons em conjuntos caroço e valência não é clara. Por exemplo, enquanto os orbitais 3s e 3p são usualmente parte do caroço para a primeira fila de metais de transição, eles tem a mesma distância que os orbitais de valência 3d e, em alguns casos, precisam ser tratados no espaço de valência. Para acomodar essas situações, Hay e Wadt³² desenvolveram ECPs que não incluem orbitais de caroço externos em seus potenciais prévios.

Excedendo a questão de não tratar os elétrons caroço, a exigência do tratamento de conjuntos de base de valência ECPs são as mesmas de cálculos de todos os elétrons.

3.3.6. Conjuntos de bases deste trabalho

Os conjuntos de base construídos nesse trabalho utilizam o procedimento de minimização de energia SCF, através da discretização das equação de Griffin-Wheeler-Hartree-Fock (GW-HF), proposta inicialmente por Mohallen et al³³⁻³⁵ e modificada por Barbosa e da Silva³⁶.

Esta técnica de discretização é, na verdade, o passo final de um procedimento proposto em 1986 por Mohallen et al, que fez uso de uma analogia entre o Método da Coordenada Geradora, proposta inicialmente por Hill e Wheeler³⁷ e, posteriormente, modificada por Griffin e Wheeler³⁸.

A proposta do Método da Coordenada Geradora (GC, do inglês *generator coordinate*) era aplicar o método variacional para a construção de uma função de onda nucleônica, tentando relacionar o movimento das partículas individuais ao movimento coletivo. Apesar de tal formulação

ter como objetivo estudar as partículas nucleônicas já havia uma pequena indicação de que ela poderia ser utilizada em cálculos eletrônicos³⁹.

O método da Coordenada Geradora Hartree-Fock (GCHF), proposto por Mohallen et al, utiliza a forma de construção de uma função de onda descrito no método GC original combinada com o Método HF através da relação

$$\Psi_K(l) = \int \phi_k(l, \alpha) f_K(\alpha) d\alpha \quad K=1,2,\dots,N \quad \text{Eq 72}$$

onde ϕ_K são as funções geradoras (que podem ser GTFs ou FTSs), f_K é uma função peso, α é a coordenada geradora (que depende do tipo do problema que está sendo descrito) e N é o número de partículas.

A função Ψ_K da equação 72 é utilizada para construir o determinante de Slater e calcular a energia eletrônica total. As funções Ψ_K são funções de 1-elétron e a aplicação do princípio variacional a este procedimento leva às equações de Griffin-Wheeler Hartree-Fock (GW-HF)

$$\int [F(\alpha, \beta) - \xi_K S(\alpha, \beta)] f_K(\beta) d\beta = 0 \quad K=1,2,\dots,N \quad \text{Eq 73}$$

onde ξ_K são os valores das energias orbitais. Nesta equação, os núcleos $F(\alpha, \beta)$ e $S(\alpha, \beta)$ podem ser descritos da seguinte forma

$$F(\alpha, \beta) = h(\alpha, \beta) + \sum_j^K [2J_j(\alpha, \beta) - K_j(\alpha, \beta)] \quad \text{Eq 74}$$

$$S(\alpha, \beta) = \langle \phi_k(l, \alpha) | \phi_k(l, \beta) \rangle$$

onde $h(\alpha, \beta)$ é o núcleo de 1-elétron (ou Hamiltoniano monoelétrônico) e $J_j(\alpha, \beta)$ e $K_j(\alpha, \beta)$ são os núcleos de Coulomb e de troca, respectivamente, e podem ser escritos da seguinte forma

$$J_j(\alpha, \beta) = \int \int V(\alpha, \xi; \gamma, \beta) f_j^*(\xi) f_j(\gamma) d\xi d\gamma \quad \text{Eq 75}$$

$$K_j(\alpha, \beta) = \int \int V(\alpha, \xi; \beta, \gamma) f_j^*(\xi) f_j(\gamma) d\xi d\gamma$$

onde

$$V(\alpha, \xi; \gamma, \beta) = \langle \phi_k(1, \alpha) \phi_j(2, \xi) | r_{12}^{-1} | \phi_k(2, \gamma) \phi_j(1, \beta) \rangle \quad \text{Eq 76}$$

$$V(\alpha, \xi; \beta, \gamma) = \langle \phi_k(1, \alpha) \phi_j(2, \xi) | r_{12}^{-1} | \phi_k(2, \beta) \phi_j(1, \alpha) \rangle$$

A resolução da equação 72 pode ser feita de duas formas: através da técnica do recobrimento gaussiano⁴⁰ e a utilização de técnicas de discretização⁴¹.

Pode-se demonstrar que a técnica de recobrimento gaussiano apresenta algumas dificuldades, sendo mais vantajosa as técnicas de discretização. Na prática, pode-se utilizar duas técnicas de discretização para a resolução da equação 72: a discretização variacional (DV) e a discretização integral (DI).

Em uma comparação entre a DV e a DI, nota-se que a DI apresenta algumas vantagens sobre a primeira, sendo a mais importante a da preservação do caráter integral da equação 66. Utilizando-se, então, a DI, Mohallen implementou uma troca de rótulos, ou reescalonamento do espaço a ser integrado, utilizando-se da relação

$$\Omega = \frac{\ln \alpha}{A} \quad A > 1 \quad \text{Eq 77}$$

onde α são os expoentes orbitais (representados, no caso deste trabalho, pelos expoentes das GTFs). A é um fator de escala, determinado numericamente, e Ω a nova coordenada espacial, determinada para cada simetria w ($w = s, p, d, f, \text{etc}$)

A utilização da equação 77 dá origem a um conjunto de parâmetros

$$\Omega_k^{(w)} = \frac{\ln \alpha_k^{(w)}}{A} = \Omega_{min}^{(w)} + (k-1) \Delta \Omega^{(w)} \quad k=1, 2, \dots, N \quad \text{Eq 78}$$

sendo $\Omega_{min}^{(w)}$ o valor inicial do conjunto de pontos para cada simetria w e $\Delta \Omega^{(w)}$ o incremento que será utilizado para gerar os N pontos da malha numérica.

Esta estratégia, usada por vários anos, gera conjuntos de bases universais e adaptadas. Contudo, apesar da grande utilidade e eficácia desta estratégia, os pontos gerados são igualmente espaçados, fator que tem relevante importância no caso da construção de conjuntos de base para átomos mais pesados ou na construção de conjuntos de base de menor dimensão, justificando, portanto, a busca de uma técnica melhor.

Este melhoramento veio na forma de uma nova estratégia para a discretização da equação 61, permitindo que conjuntos de base de melhor qualidade e menor tamanho pudessem ser gerados⁴².

A nova proposta está baseada na forma de discretização do espaço, a partir da equação 78 é escrita como uma expansão polinomial, da seguinte forma

$$\Omega_k^{(w)} = \frac{\ln \alpha_k^{(w)}}{A} = \Omega_{min}^{(w)} + (k-1) \Delta \Omega_1^{(w)} + (k-1)^2 \Delta \Omega_2^{(w)} + \dots + (k-1)^q \Delta \Omega_q^{(w)} \quad \text{Eq. 79}$$

Desta forma, os expoentes de cada GTF podem ser encontrados através da relação

$$\alpha_k^{(w)} = \exp A \left[\Omega_{min}^{(w)} + (k-1) \Delta \Omega_1^{(w)} + (k-1)^2 \Delta \Omega_2^{(w)} + \dots + (k-1)^q \Delta \Omega_q^{(w)} \right] \quad \text{Eq. 80}$$

Através da implementação das equações 79 e 80 no método GC original, uma das maiores vantagens é que a malha gerada não necessariamente deve ter pontos igualmente espaçados. Este fator é relevante, pois permite que possam ser construídos conjuntos de base mais flexíveis com respeito aos pontos a serem utilizados na integração. Este novo método vai, a partir daqui, ser chamado de p-CGHF.

Esta flexibilidade traduz-se em uma redução de tamanho que, por sua vez, leva à diminuição do custo computacional necessário. Assim, pode ser mostrado⁴² que a utilização desta metodologia conduz a uma diminuição do tamanho do conjunto de base, sem, no entanto, comprometer a qualidade do conjunto.

3.3.7. Contração de conjuntos de base

Ao se obter o conjunto de bases, este possui grande número de expoentes, cada qual com sua função peso. Essa função peso dá o indicativo da importância (peso) da função primitiva a qual está

relacionada. Para fazer a aplicação de uma base atômica em sistemas moleculares, precisa-se determinar quais funções primitivas representam os orbitais da região próxima ao núcleo (funções compactas) até os orbitais da região mais afastada do núcleo (funções difusas), que são importantes na descrição da ligação. As funções primitivas correspondentes à região próxima ao núcleo podem ser contraídas em uma única função, obtendo-se, assim, uma função de base menor e, ao mesmo tempo, acurada.

Existem funções na base gerada que estarão descrevendo apenas orbitais mais internos no átomo. Elas são importantes para determinação de propriedades atômicas, mas, ao falar-se de ligação química, os elétrons que mais importam são os de valência. Assim, os expoentes que estão descrevendo uma função mais interna podem ser contraídos, tendo-se a opção de deixar a região de valência com maior número de funções, para melhor descrição da ligação química.

O procedimento de eliminação de funções de base coloca ambas as funções, primitivas e contraídas, em ordem crescente de difusas. Primeiro relaciona-se uma das primitivas na primeira contração e subtraímos os múltiplos dessa contração em todas as contrações maiores, para fazer o coeficiente da primitiva ser zero em cada maior número de contrações. Em segundo lugar, selecionamos qualquer primitiva e subtraímos os múltiplos da segunda contração modificada para todos os valores maiores para fazer outra fila de coeficientes zero⁴³.

Isso é repetido para cada orbital sucessivo até que o mais alto orbital tenha K-1 coeficientes zero. Este procedimento é então repetido em reverso, selecionando uma difusa primitiva e subtraindo múltiplos da K^a contração de todas as anteriores, para eliminá-las das contrações, e então repetindo isto para as contrações K -1, etc, até que, finalmente, K-1 zeros são introduzidos na contração⁴³.

3.4. Trabalhos envolvendo cálculos com elementos do quarto período

São inúmeros trabalhos que envolvem cálculos com diversos métodos de Química Quântica relacionados aos elementos do quarto período da Tabela Periódica. Neste tópico, pretende-se apresentar alguns desses trabalhos, os quais podem ser reproduzidos e reavaliados com bases ou já preparadas ou a serem preparadas pelo método GC.

Ouni et al⁴⁴ utilizou do funcional híbrido B3LYP e da base de Pople 6-31++G(d,p) para estudar o comportamento do íon potássio em meios não e pouco condutores, meios importantes em sistemas biológicos. Os autores avaliam o comportamento de sistemas com água em meio a outros solventes, variando a quantidade de água de hidratação pela substituição de outras moléculas solventes, menos polares que a primeira.

Alguns cálculos, devido ao tamanho das estruturas e do nível de teoria ao qual são realizados, necessitam ser realizados em supercomputadores. É o caso do trabalho publicado por Gervais et al⁴⁵ no qual realizaram cálculos em nível DFT de estruturas sólidas de fosfatos de cálcio. De posse de resultados experimentais de RMN ⁴³Ca, o grupo gerou resultados computacionais, que, confrontados com experimentais, permitiu melhor entendimento das estruturas cristalinas desse composto.

Muitas vezes, faz-se cálculos com metais leves, para que se tenha um resultado prévio para futura aplicação em metais pesados. É o caso do trabalho de Ling et al⁴⁶, que realizaram cálculos DFT para o mecanismo da reação de polimerização de ésteres cíclicos catalisado por escândio. Os autores obtiveram resultados cinéticos importantes, os quais podem ser aplicados em problemas experimentais. O trabalho foi prévio e pode ser base para trabalhos envolvendo mecanismos catalíticos envolvendo o metal ítrio e elementos lantanídicos.

Xin e Liu⁴⁷ estudaram a performance de fotoeletrodos de titânio, em um trabalho combinado entre métodos computacionais e resultados experimentais. Utilizando-se da metodologia DFT, via

funcional de troca GGA e funcional de correlação Perdew-Burke-Ernzerhof (PB), com bases ECP, para determinação de estrutura eletrônica e propriedades óticas de fotoeletrodos de Lantânio dopados e não dopados com óxido de titânio IV (TiO₂).

Hernandes-Molina et al⁴⁸ realizaram cálculos de um conjunto de clusters binucleares de vanádio e nióbio, variando ligantes em ponte e terminais, modelando via métodos DFT. Com resultados termodinâmicos, determinaram a estabilidade de tais compostos, além de suas estruturas geométricas.

Existem inúmeros trabalhos cujo objetivo é a comparação de resultados *ab initio* e DFT. É o caso do trabalho de Morkan e Murkan⁴⁹, que utilizaram os funcionais híbridos B3LYP e B3PW91, além do método *ab initio* Hartree-Fock para cálculos da molécula de pentacarbonil(4-metilpiridina) de crômio. Gerando resultados de geometria molecular, cargas atômicas, frequências vibracionais, propriedades termodinâmicas, espectros na região UV-VIS, espectro de RMN e diagramas dos orbitais de fronteira, os autores fazem uma discussão completa da diferença dos resultados via diferentes métodos para essa molécula.

O método DFT foi utilizado também por Adams et al⁵⁰ para cálculos *single point* de camada aberta restrita e irrestrita para estudo da estrutura, ligação e propriedades de complexos envolvendo os metais manganês, ferro e molibdênio. Utilizando-se do funcional híbrido B3LYP e base ECP, os autores comprovaram resultados de EPR.

Muitas vezes, encontra-se problemas na aplicação de um nível alto de teoria em sistemas grandes, pois, apesar da evolução da capacidade computacional, ainda é difícil fazer cálculos grandes com altos níveis de teoria. Além disso, pode-se obter resultados relativamente bons em baixos níveis de teoria. É o que fazem Das et al⁵¹ estudando a temática da inibição de corrosão de interfaces de ferro-crômio com óxidos de ferro em nível de teoria clássica, no método de Dinâmica Molecular.

A. Sebetci⁵² publicou um trabalho estudando *clusters* de cobalto, Co_n, $n \leq 6$, utilizando-se da metodologia DFT, funcional híbrido BLYP, com base ECP, para fim de discussão de propriedades estruturais, eletrônicas e magnéticas. Seus resultados mostram a discussão da multiplicidade desses *clusters*, em várias geometrias possíveis, estudando a evolução do momento magnético de spin com o aumento do tamanho de *n*.

Cundari et al⁵³ utilizou do funcional híbrido B3LYP para estudar uma rota de funcionalização do metano por um processo de múltiplas ligações, usando complexos com níquel. Para isso, utilizou-se do congelamento dos elétrons do caroço dos elementos pesados adicionando bases estendidas e polarizadas para a valência dos mesmos (carbono, nitrogênio e níquel), enquanto utilizou bases *standard* para o hidrogênio.

Mikulski et al⁵⁴ realizaram um trabalho que mistura resultados experimentais e computacionais de complexos de histamina em íons cobre II. Utilizando-se do funcional híbrido B3LYP e da base *standard* de Pople 6-311++G(3d,3p) para os átomos leves e bases ECP LANL2DZ para o átomo de cobre. Destes cálculos, retirou dados estruturais e energéticos, que os ajudaram a discutir resultados experimentais.

Martins et al⁵⁵ utilizou-se de métodos *ab initio* e semiempíricos para geração de modelos de orbitais moleculares da adsorção e dissociação de CO e H₂ em superfícies de ZnO, com formação de espécies ZnH e OH. Este trabalho utilizou de uma miscelânea de bases: bases ECP de Hay e Wadt para o metal zinco, base ECP de SBK para os átomos de oxigênio e carbono, enquanto utilizou de bases de Dunning para o hidrogênio.

Belbruno et al⁵⁶ publicou um trabalho em que gerou resultados experimentais de RMN e os comprovou via cálculos de funcional híbrido BPW91 e base de Pople polarizada (6-311G*).

Interessado nas várias formas geométricas em várias estequiometrias de compostos Ga_xS_y , os autores discutiram as propriedades espectroscópicas e termodinâmicas dos compostos.

Kocsor et al⁵⁷ realizaram cálculos para vários complexos envolvendo germânio e tungstênio, para comparação de diferenças energéticas em diferentes comparações de spin destas estruturas. Utilizando-se do funcional híbrido BP86 e base de Pople 6-311+G(d,p), encontraram mínimos globais, comprovando-os por análises vibracionais.

Pankratov et al⁵⁸ realizaram cálculos de muitas moléculas pequenas de arsênio, utilizando-se de métodos semiempíricos, para avaliar quantidades termodinâmicas. Esse trabalho foi tido como um trabalho preliminar, e as propriedades neles gerados foram levadas a laboratórios, diminuindo, segundo os autores, custos laboratoriais.

Roohi e Bagheri⁵⁹ estudaram a influência da hidratação no mecanismo de reações de transferência de próton em compostos que envolvem o elemento representativo selênio. Utilizando-se do funcional híbrido B3LYP e base de Pople 6-311++G(2d,2p), observou diferenças geométricas que alteram a prontidão do mecanismo de transferência de próton, fato explicado por diferentes conformações e disponibilidades de grupos aceptores de prótons na presença de diferentes quantidades de água.

Rangel et al⁶⁰ realizaram cálculos Hartree-Fock e pós-Hartree-Fock para inúmeros mecanismos possíveis de reação do bromo-propano com íons OH⁻. Discutindo a cinética da reação combinada com diferentes produtos que podem ser gerados, fez um trabalho extenso e com boa aplicabilidade, pois essa reação pode ser realizada experimentalmente em vários meios, temperaturas e ambientes.

4. Materiais e Métodos

O *software* ATOMSCF⁶¹ adaptado está sendo utilizado para a geração das bases atômicas. A geração de bases atômicas do tipo gaussianas seguem o modelo descrito na seção 3.2.6. deste trabalho.

O processo de contração das bases é feito de modo a representar os elétrons mais internos com o menor número de funções possíveis, enquanto representa-se os elétrons de valência com menor grau de contração possível, seguindo o modelo proposto por Davidson, apresentado no item 3.2.7. A partir do modelo, o professor Dr. Roberto Luiz Andrade Haiduke, do IQSC-USP criou um programa para a contração de bases, segundo seção 3.2.7. deste trabalho, que foi utilizado nesta dissertação.

A contração das bases atômicas é feita através da análise das funções peso (Eq 72), detectando quais funções estão descrevendo os elétrons mais internos, contraindo-as em uma só. A partir disso, contrai-se as funções que descrevem a valência, tomando-se o cuidado de não perder informações importantes na região de ocorrência da ligação química, objetivando-se, assim, a diminuição do tempo computacional.

Para testar a contração feita, o *software* livre GAMESS⁶² (*General Atomic and Molecular Electronic Structure System*) foi utilizado. Para isso, instalou-se o *software*, e montou-se os arquivos de entrada (*input files*) com as palavras chave necessárias, junto com a função que foi gerada. A partir disso, coleta-se os resultados, compara-os com os resultados do Hartree-Fock Numérico (HFN) da referência de BUNGE et al⁶³.

Outra forma de testar as bases geradas, é a análise da formação de íons a partir dos átomos. O HFN prevê resultados de energia para as espécies ionizadas⁶⁴, resultado que será utilizado como melhor resultado possível a ser atingido. Além disso, efetuou-se cálculos para as espécies carregadas positiva e negativamente com as bases de Pople^{65,66} e Dunning^{67,68}, por serem bases largamente utilizadas na literatura.

Para se fazer a comparação desses resultados com dados experimentais, têm-se que ter a ideia de como funciona o processo de formação de íons e a energia envolvida no processo. No caso da formação de um cátion, é definido como energia de ionização a energia envolvida no processo:



Já no caso da formação de ânions, é definido como afinidade eletrônica a energia envolvida no processo



Para ambos os processos, considerar-se-á afinidade eletrônica e energia de ionização a diferença energética entre produto e reagente, ou seja, toma-se os valores de energia total do íon, diminuindo-se o valor de energia do átomo neutro, com o módulo deste valor sendo o valor de energia da propriedade estudada.

Para obter as funções de polarização das bases estudadas, utilizou-se do método de interação de configuração simples e duplas (CISD), em que elétrons mais energéticos passam por esse tipo de excitações, para que demonstrem em qual região devem ser fixados os expoentes de funções *f* e *g* para uma boa descrição dos orbitais de valência.

Para isso, os Professores Doutores Nelson Henrique Morgon (IQ-UNICAMP) e Roberto Luiz Andrade Haiduke programaram o método SIMPLEX no *software* ATOMSCFp, para automatizar a geração de bases polarizadas a partir do método CISD no *software* Gaussian09⁶⁹.

Essas bases não melhoram significativamente resultados atômicos e iônicos, mas são primordiais na descrição da ligação covalente.

Ao se buscar resultados experimentais, fez-se uma busca no site <http://cccbdb.nist.gov/>, de notória qualidade em comparações de resultados experimentais e computacionais. A partir desta busca, escolheu-se moléculas que continham dados experimentais e que havia a possibilidade da aplicação da base gerada pelo Método da Coordenada Geradora polinomial (p-CGHF).

Ainda na busca de dados experimentais no site governamental dos Estados Unidos, NIST, observou-se que este não apresentava dados relacionados à estruturas simples que envolviam o metal ferro. Em busca de resultados experimentais em grupos de pesquisa da Universidade, descobriu-se que o grupo de pesquisa chefiado pelo Professor Doutor Fauze Jacó Anaissi apresentava tais dados experimentais. Porém, ao aplicar os dados, em cálculos moleculares, descobriu-se problemas de contaminação de spin relacionado a qualquer cálculo envolvendo o metal ferro.

Dessa forma, neste trabalho, serão apresentados resultados de geração de bases para todos os elementos do quarto período da tabela periódica, contração e aplicação em cálculos iônicos para os elementos ferro, arsênio, germânio e bromo, ficando para a aplicação em sistemas moleculares moléculas contendo arsênio, germânio e bromo.

A aplicação das bases atômicas, contraídas e polarizadas, foi feita através da utilização do programa *Gaussian09*⁶⁹, utilizando-se a Teoria do Funcional da Densidade, funcional híbrido B3LYP.

Todos os cálculos foram realizados com recursos do Grupo de Química Computacional da Unicentro, sendo que todos os computadores foram adquiridos via convênio com a Fundação Araucária. Trata-se de computadores com processador AMD 64 bits, com 2Gb de memória RAM e 320Gb de memória de HD.

5. Resultados e Discussão

5.1. Cálculos atômicos

Pela utilização do método da coordenada geradora Hartree-Fock (MCG-HF), apresentado na seção 3.2.6., o campo auto-consistente (SCF, do inglês *self-consistent field*) Hartree-Fock foi realizado para os átomos do quarto período da tabela periódica. O fator de escala A (equação 61) foi utilizado como sendo 6,00 para todos os átomos.

Na Tabela 1, apresenta-se os elementos que tiveram bases geradas, sua configuração eletrônica no estado fundamental, estado de multiplicidade, além do tamanho da base gerada e a energia eletrônica HF. Os resultados do HFN também estão presentes nesta tabela, pois estes serão considerados os melhores resultado na aproximação Hartree-Fock, tendo assim, um fator de comparação que gera um erro absoluto.

Tabela 1. Estados mínimos de energia Hartree-Fock e erro absoluto ao Hartree-Fock Numérico (HFN) para os átomos do Potássio ($Z = 19$) até o Criptônio ($Z=36$).

Elemento	Configuração	Estado	Base p-CGHF	Energia ^a	HFN ^a	Erro absoluto ^b
K	[Ar]4s ¹	² S	18s11p	599,1636434	599,164787	1,1431
Ca	[Ar]4s ²	¹ S	18s11p	676,7567131	676,758186	1,4726
Sc	[Ar]4s ² 3d ¹	² D	19s11p6d	759,7338544	759,735718	1,8634
Ti	[Ar]4s ² 3d ²	³ F	19s11p6d	848,4032956	848,405997	2,7011
V	[Ar]4s ² 3d ³	⁴ F	19s11p6d	942,8804506	942,884337	3,8868
Cr	[Ar]4s ¹ 3d ⁵	⁷ S	19s11p6d	1043,3478380	1043,356376	8,5380
Mn	[Ar]4s ² 3d ⁵	⁶ S	19s11p6d	1149,8591008	1149,866251	7,1502
Fe	[Ar]4s ² 3d ⁶	⁵ D	19s11p6d	1262,4338740	1262,443665	9,7910
Co	[Ar]4s ² 3d ⁷	⁴ F	19s11p7d	1381,4101361	1381,414553	4,4169
Ni	[Ar]4s ² 3d ⁸	³ F	19s11p7d	1506,8650783	1506,870908	5,8297
Cu	[Ar]4s ¹ 3d ¹⁰	² S	19s11p7d	1638,9542211	1638,963742	9,5209
Zn	[Ar]4s ² 3d ¹⁰	¹ S	19s11p7d	1777,8405834	1777,848116	7,5326
Ga	[Ar]4s ² 3d ¹⁰ 4p ¹	² P	19s13p7d	1923,2523368	1923,261009	8,6722
Ge	[Ar]4s ² 3d ¹⁰ 4p ²	³ P	19s13p7d	2075,3515471	2075,359733	8,1859
As	[Ar]4s ² 3d ¹⁰ 4p ³	⁴ S	19s13p7d	2234,2309489	2234,238654	7,7051
Se	[Ar]4s ² 3d ¹⁰ 4p ⁴	³ P	19s13p7d	2399,8595116	2399,867611	9,0994
Br	[Ar]4s ² 3d ¹⁰ 4p ⁵	² P	19s13p7d	2572,4334610	2572,441332	7,8710

Kr	[Ar]4s ² 3d ¹⁰ 4p ⁶ 1S	19s13p7d	2752,0481663	2752,054977	6,8107
----	---	----------	--------------	-------------	--------

aResultados em *hartree*. Todos os resultados são negativos.

bErro absoluto em *mhartree*.

A partir de agora, dar-se-á ênfase aos resultados para os átomos de ferro, germânio, arsênio e vgvbromo. As bases para estes átomos passaram pelo processo de contração diminuindo o tamanho de (19s,11p,6d) para [7s,5p,4d] para o átomo de ferro, enquanto que para os átomos de germânio, arsênio e bromo, as bases passaram de (19s,13p,7d) para [7s,6p,4d], todas 4Z na valência. Na prática, essa contração é feita a partir dos expoentes e funções peso das GTFs. Tomando-se o exemplo das funções s do átomo de ferro. Quando a base está estendida, são 19 funções descrevendo os quatro orbitais (1s, 2s, 3s e 4s). Através da análise das funções peso, escolhem-se três expoentes que estão caracterizando a valência, os quais não serão contraídos. Os outros 16 expoentes passarão pelo processo de contração. Assim, essas 16 funções de onda virarão 4 (uma para cada orbital s). Perceba-se que o orbital 4s terá uma função contraída além das 3 funções não contraídas para sua descrição, gerando, assim, uma base Quádrupla-Zeta (4Z) na valência. Esse procedimento é realizado também para as funções p, conseguindo-se, então a função contraída a partir da estendida.

Na Tabela 2 estão apresentados os resultados da nossa base gaussiana contraída para esses elementos, junto com os resultados das bases de Pople, que possui base estendida para o ferro (22s16p4d) contraído-se para [5s4p2d], para o germânio, arsênio e bromo possuem bases estendidas (15s13p6d) contraído-se para [8s7p3d].

A base de Dunning é uma base referência por se tratar de uma base grande que alcança bons resultados, mas que é inaplicável a sistemas moleculares devido a grande necessidade de processamento. A base de Dunning estendida, para o átomo de ferro, é (22s18p11d) contraída para [8s7p5d], enquanto para os átomos de germânio, arsênio e bromo, quando estendida, é (21s1612d), contraída para [7s6p4d].

Tabela 2. Resultado de energia para os átomo de ferro, germânio, arsênio e bromo para a base desse trabalho, de Pople e de Dunning.

Elemento	Base p-CGHF	Energia ^{a,b}	Base de Pople	Energia ^{a,b}	Base de Dunning	Energia ^{a,b}
Fe	7s,5p,4d	1262,433779	5s,4p,2d	1262,125637	8s,7p,5d	1262,443594
Ge	7s,6p,4d	2075,350320	8s,7p,3d	2075,267392	7s,6p,4d	2075,359520
As	7s,6p,4d	2234,228997	8s,7p,3d	2234,144248	7s,6p,4d	2234,236092
Br	7s,6p,4d	2572,432999	8s,7p,3d	2572,319381	7s,6p,4d	2572,441089

^aTodos os resultados estão em *hartree*.

^bTodos os resultados de energia são negativos e estão apresentados em módulo.

Na Tabela 3, estão apresentados os valores de energia HF dos íons dos átomos de ferro, germânio, arsênio e bromo, a configuração eletrônica dos elementos, o tamanho da base contraída utilizada, além dos valores do HFN para fim de comparação. Considerando o resultado do HFN como valor de referência, também está apresentado o erro absoluto dos nossos resultados em

relação ao HFN.

Tabela 3. Valores de energia para a base GTF contraída e do HFN para os ânions e cátions dos átomos de ferro, germânio, arsênio e bromo.

Íon	Configuração	Base p-CGHF	Energia ^{a,c}	HFN ^{a,c}	Erro absoluto ^b
Fe ⁻	[Ar]4s ² 3d ⁷	7s,5p,4d	1262,32394	1262,36707	43,13
Fe ⁺	[Ar]4s ¹ 3d ⁶	7s,5p,4d	1262,20608	1262,21301	6,93
Ge ⁻	[Ar]4s ² 3d ¹⁰ 4p ³	7s,6p,4d	2075,37414	2075,39474	20,6
Ge ⁺	[Ar]4s ² 3d ¹⁰ 4p ¹	7s,6p,4d	2075,07775	2075,08649	8,74
As ⁻	[Ar]4s ² 3d ¹⁰ 4p ⁴	7s,6p,4d	2234,19937	2234,22294	23,57
As ⁺	[Ar]4s ² 3d ¹⁰ 4p ²	7s,6p,4d	2233,87908	2233,88833	9,25
Br ⁻	[Ar]4s ² 3d ¹⁰ 4p ⁶	7s,6p,4d	2572,51950	2572,53627	16,77
Br ⁺	[Ar]4s ² 3d ¹⁰ 4p ⁴	7s,6p,4d	2572,03718	2572,04521	8,03

^aResultados de energia estão apresentados em *hartree*(*Eh*).

^bErro absoluto está em *mhartree*.

^cOs valores de energia são negativos e estão apresentados em módulo.

Esses resultados mostram um erro relativo baixo quando trata-se de ânions, enquanto apresentam erros muito grandes quando trata-se de cátions. Isso é explicado pelo fato de que a base é gerada para a descrição do átomo neutro, e, quando é praticada em cálculos de íons, é exposta à situações diferentes.

5.2. Cálculos para íons.

Em se tratando de cátions, estes apresentam raio menor que o átomo neutro, fato explicado pela manutenção da carga nuclear constante com diminuição da quantidade de elétrons, fazendo com que o íon seja mais contraído que o átomo neutro. Assim, a base que descreve relativamente bem o átomo neutro descreve melhor ainda o cátion.

Já quando trata-se de ânions, mantém-se a carga nuclear, aumentando a quantidade de elétrons, fazendo com que o íon possua maior raio que o átomo neutro. Dessa forma, a base fica pequena para tal descrição, necessitando-se aumentar a base para um resultado melhor. Como aumentar a base não é o objetivo, novamente comparar-se-á os resultados GTF obtidos com bases vastamente utilizadas, de Pople e de Dunning, como mostrado na tabela 4.

Tabela 4. Resultados da base p-CGHF, base de Pople e base de Dunning para ânions e cátions dos átomos trabalhados.

Elemento	p-CGHF	Energia ^{a,b}	Base de	Energia ^{a,b}	Base de	Energia ^{a,b}
----------	--------	------------------------	---------	------------------------	---------	------------------------

			Pople		Dunning	
Fe ⁻	7s,5p,4d	1262,32394	5s,4p,2d	1261,81670	8s,7p,5d	1262,34545
Fe ⁺	7s,5p,4d	1262,20608	5s,4p,2d	1262,15427	8s,7p,5d	1262,33312
Ge ⁻	7s,6p,4d	2075,37414	8s,7p,3d	2074,97151	7s,6p,4d	2075,33576
Ge ⁺	7s,6p,4d	2075,07775	8s,7p,3d	2074,99559	7s,6p,4d	2075,08628
As ⁻	7s,6p,4d	2234,19937	8s,7p,3d	2234,11876	7s,6p,4d	2234,22044
As ⁺	7s,6p,4d	2233,87908	8s,7p,3d	2233,79495	7s,6p,4d	2233,88572
Br ⁻	7s,6p,4d	2572,51950	8s,7p,3d	2572,40737	7s,6p,4d	2572,53604
Br ⁺	7s,6p,4d	2572,03718	8s,7p,3d	2571,92452	7s,6p,4d	2572,04496

^aValores apresentados estão em *hartree*.

^bOs resultados de energia são negativos e estão apresentados em módulo.

Como demonstrado no item 4 deste trabalho, far-se-á a comparação dos resultados de HFN, da base de Dunning e Pople já mencionadas e da GTF gerada com resultados experimentais. Esses resultados foram obtidos no *Handbook of Chemistry and Physics*⁷⁰. O resultado experimental é tabelado com unidade em eV, e, para fim de comparação, transformar-se-á os resultados calculados para esta unidade de medida. Os resultados de afinidade eletrônica (AE) e energia de ionização (EI) estão apresentados na tabela 5.

Tabela 5. Resultados de afinidade eletrônica (AE) e energia de ionização (EI) para os átomos de ferro, germânio, arsênio e bromo, para as bases GTF, de Pople e de Dunning, para o HFN e dados experimentais.

		p-CGHF ^a	Pople ^a	Dunning ^a	HFN ^a	Experimental ^a
Fe	AE	6,19600	8,40660	2,67063	2,08425	0,151
	EI	2,98887	0,77914	3,00615	6,27644	7,90240
Ge	AE	0,64817	8,05136	0,64654	0,95259	1,235
	EI	7,41700	7,39610	7,43524	7,43532	7,88940
As	AE	0,80619	0,69356	0,42591	0,42759	0,810
	EI	9,52173	9,50488	9,53411	9,53280	9,78860
Br	AE	2,35381	2,39340	2,58375	2,58339	3,364
	EI	10,77078	10,74471	10,77921	10,77903	11,81381

^aResultados estão em eV.

A tabela 5 mostra resultados em que a base p-CGHF foi melhor que as outras metodologias, quando comparado com o resultado experimental, enquanto outros resultados foram piores. Isso se dá pelo fato de que relaciona-se resultados de íons com resultados atômicos que de forma indireta traz o resultado de afinidade eletrônica e energia de ionização, enquanto os resultados experimentais são diretos, obtidos através de um procedimento.

5.3. Cálculos moleculares

Para fins de comparação da base p-CGHF-4Z, buscou-se na literatura moléculas que, ao mesmo tempo simples, fossem base de comparação com resultados experimentais e com bases *standard* de Pople 6-311G**^{65,66} e de Dunning cc-pVQZ^{67,68}, além das bases ECP LANL2DZ, bases muito utilizadas em cálculos envolvendo átomos pesados. Todos os cálculos foram realizados pelo funcional híbrido B3LYP.

Para a aplicação em cálculos moleculares, a procura de moléculas que apresentem problemas que podem ser apresentados por futuros usuários da base, observa-se a necessidade da utilização de bases para elementos leves, do segundo período da tabela periódica, além do hidrogênio. Para isso, utilizou-se das bases geradas em trabalhos anteriores, caso da tese de doutorado apresentado pelo IQSC-USP por Moacyr Comar Júnior⁷¹.

Serão apresentados resultados estruturais, tais como distância (r) e ângulo de ligação (\hat{A}) e momento de dipolo (μ), além de dados termodinâmicos, resultados tipicamente procurados em artigos publicados, também serão apresentados. A fim de comparação do esforço computacional, também estão apresentados os tempos de computação (t_{comp}) para cada conjuntos de base. Como serão apresentados resultados de otimização e termodinâmicos, que representam cálculos diferentes, os primeiros serão representados por ($t_{\text{comp opt}}$) e os segundos por ($t_{\text{comp freq}}$). A disponibilidade dos resultados experimentais está em resultados estruturais, e foram retirados de site de referência NIST. Quando não houver resultados experimentais disponíveis, a discussão será voltada para a base que, teoricamente, apresenta melhores resultados, ou seja, resultados pela base de Dunning.

A molécula de NCB_r apresenta hibridação sp para o átomo de carbono, com geometria tipicamente linear. Os resultados geométricos dessa molécula estão apresentados na tabela 6, enquanto seus resultados termodinâmicos estão presentes na tabela 7.

Tabela 6. Resultados estruturais para a molécula de NCB_r.

	Pople	Dunning	ECP	p-CGHF	Experimental
Energia Total (Eh)	-2666,98841	-2667,09008	-105,9466792	-2667,08984	
E_{homo} (Eh)	-0,33332	-0,33199	-0,33315	-0,33158	
E_{lumo} (Eh)	-0,06385	-0,05698	-0,0721	-0,05345	
$E_{\text{band gap}}$	0,26947	0,27501	0,26105	0,27813	
rC-N	1,15637	1,15206	1,18343	1,15214	1,158
rC-Br	1,79796	1,79361	1,84653	1,79232	1,789
μ (D)	3,2926	3,2753	3,008	3,3441	2,94
$t_{\text{comp opt}}$	47,6 s	46 min 15,6 s	10,7 s	7 min 0,7 s	

Tabela 7. Resultados termodinâmicos para a molécula de NCB_r.

	Pople	Dunning	ECP	p-CGHF
H(kJ/mol)	-27,62	-27,54	-27,53	-27,59
S(J/molK)	247,88	247,15	262,69	246,93
G(kJ/mol)	-101,53	-101,22	-105,85	-101,21
$t_{\text{comp freq}}$	53,4s	57min 33,2s	7,7s	11min 48,5s

Observa-se na tabela 6 que, no quesito distância de ligação, a base que apresentou melhor representou as distâncias de ligação foi a base de Pople, porém com uma diferença muito pequena em relação as bases de Dunning e p-CGHF. Já na comparação de momento de dipolo, o resultado que mais se assemelha ao experimental é o da base ECP, observando-se novamente proximidade dos resultados das outras bases. A energia dos orbitais de fronteira mostraram proximidade em todos os resultados, e, considerando-se a base de Dunning como o melhor resultado, percebe-se que o resultado que mais se afastou deste é para as bases ECP.

Observe-se que o valor de energia total apresentado ainda na tabela 6 mostra melhor resultado pela base de Dunning, o que já era esperado, por esta ser uma função de base mais completa. Porém, seus resultados são seguido pelas bases p-CGHF e de Pople, porém com tempo de computação bem menores. Já neste quesito, as bases ECP deixam a desejar, pois, ao realizar os cálculos apenas com elétrons de valência, considerando os do carço apenas como um potencial de energia, não sendo suficiente para boa descrição de energia.

Os resultados termodinâmicos mostram a tendência energética e entrópica em relação a estabilidade de determinada molécula. Desta forma, a base ECP parece apresentar melhores resultados termodinâmicos para a molécula de NCB_r, mas, considerando que os outros resultados fazem cálculos relacionados a todos os elétrons, pode-se inferir que estes resultados não demonstram a realidade do sistema. Assim, considerando-se a base de Dunning como padrão novamente, observa-se que a base p-CGHF apresenta resultado muito próximo, seguido da base de Pople e da base ECP.

As tabelas 8 e 9 apresentam os dados estruturais e termodinâmicas para a molécula de HBr, respectivamente.

Tabela 8. Resultados estruturais para o brometo de hidrogênio.

	Pople	Dunning	ECP	p-CGHF	Experimental
Energia Total(Eh)	-2574,7525831	-2574,8395467	-13,7568548	-2574,83822	
E_{homo} (Eh)	-0,31029	-0,31288	-0,30635	-0,30997	
E_{lumo} (Eh)	-0,02284	-0,02526	-0,01832	-0,02339	
$E_{\text{band gap}}$ (Eh)	0,28745	0,28762	0,28803	0,28658	
rBr-H	1,42627	1,42358	1,46718	1,412307	1,4144
μ (D)	1,0779	0,8688	1,3313	1,0374	0,827
$t_{\text{comp opt}}$	14,9 s	3 min 38,9 s	7,6 s	1 min 56,3 s	

Tabela 9. Resultados termodinâmicos para brometo de hidrogênio.

	Pople	Dunning	ECP	p-CGHF
H(kJ/mol)	-19,40	-19,37	-19,72	-19,37
S(J/molK)	198,39	198,39	198,39	198,39
G(kJ/mol)	-78,55	-78,52	-78,87	-78,52
$t_{\text{comp freq}}$	15,5s	5 min 36,7 s	4,4 s	2 min 45,7 s

Os resultados estruturais para a molécula de brometo de hidrogênio mostram tendência a bons resultados para a base p-CGHF, seguido da base de Dunning, Pople e ECP. Neste ponto, o resultado da base de Dunning se mostra melhor que todos os outros, porém, a base p-CGHF apresenta um erro relativo à primeira na terceira casa, ou seja, em nível de mhartree. A base de Pople apresenta erro na primeira casa, enquanto o resultado da base ECP não mostra qualquer relação com os outros resultados. Os resultados dos orbitais de fronteira foram similares, apresentando diferenças na casa de mhartree. Observando-se o tempo de computação, as bases ECP, é claro, foram as mais rápidas a convergir, seguido da base de Pople, p-CGHF e Dunning.

Novamente, os dados termodinâmicos apresentam relação parecida em relação às base de Dunning, p-CGHF e Pople, enquanto as da base ECP apresenta certa discrepância. Comparando-se os tempos, aparece novamente a tendência crescente das bases ECP, Pople, p-CGHF e Dunning.

A seguir, são apresentados resultados para outras moléculas. A tabela 10 apresenta os resultados estruturais para a molécula de bromometano, enquanto a tabela 11 apresenta seus dados termodinâmicos. As tabelas 12 e 13 apresenta os resultados estruturais e termodinâmicos do bromoetano, respectivamente. As tabelas 14 e 15 apresentam dados para o bromofórmio. Os resultados apresentam a mesma tendência dos que foram discutidos até este ponto.

Tabela 10. Propriedades estruturais da molécula de bromometano.

	Pople	Dunning	ECP	pCGHF	Experimental
Energia Total(Eh)	-2614,0734707	-2614,1672568	-53,0690682	-2614,1656643	
E_{homo}	-0,28145	-0,28342	-0,2759	-0,28123	
E_{lumo}	-0,01603	-0,02085	-0,02138	-0,01905	
$E_{\text{band gap}}$	0,26542	0,26257	0,25452	0,26218	
rH-C	1,08585	1,08272	1,08953	1,08268	1,082
rC-Br	1,9646	1,95796	2,02771 ^a	1,95925	1,934
Å H-C-H	111,19301	111,21794	111,62597	111,21274	111,157
Å H-C-Br	107,6891	107,66234	107,21953	107,6679	107,72
μ	1,968	1,9284	2,2487	1,884	1,8203
$t_{\text{comp opt}}$	51,2 s	38 min 38,4 s	17,6 s	12 min 56,5 s	

^aValor de distância alto. *Gaussview* não reconheceu como ligação.

Tabela 11. Resultados termodinâmicos para a molécula de bromometano.

	Pople	Dunning	ECP	p-CGHF
H(kJ/mol)	-103,30	-102,9	-102,9	-103,01
S(J/molK)	254,94	254,94	254,49	254,95
G(kJ/mol)	-179,31	-178,91	-181,41	-179,02
t _{comp} freq	1 min 33,5 s	1 h 31 min 21,2 s	14,3 s	22 min 53,4 s

Tabela 12. Resultados estruturais para a molécula de bromoetano.

	Pople	Dunning	ECP	p-CGHF	Experimental
Energia Total (Eh)	-2653,4011169	-2653,5011847	-92,3797785	-2653,5000703	
E _{homo} (Eh)	-0,27719	-0,27924	-0,27061	-0,27757	
E _{lumo} (Eh)	-0,01296	-0,01626	-0,01649	-0,01403	
E _{band gap} (Eh)	0,26423	0,26298	0,25412	0,26354	
rC-H (CH ₃)	1,09574	1,09258	1,10044	1,09292	1,093
rC-H (CH ₂ Br)	1,08752	1,08445	1,09137	1,08438	1,087
rC-Br	1,98609	1,97825	2,0513*	1,98005	1,95
rC-C	1,51583	1,51217	1,52773	1,51215	1,518
∠ H-C-H (CH ₂)	109,58667	109,51533	110,4331	109,55549	109,9
∠ H-C-H (CH ₃)	108,48956	108,22899	108,23663	108,19302	108,9
∠ H-C-C (CH ₂)	112,59856	112,62924	112,97199	112,61542	112,2
∠ H-C-C (CH ₃)	111,35779	111,35716	111,29456	111,36308	110
∠ H-C-Br	104,84099	104,85215	104,38275	104,85771	105,4
∠ Br-C-C	111,82325	111,80672	111,02043	111,78646	111
μ (D)	2,2308	2,2219	2,5358	2,134	2,04
t _{comp opt}	2 min 35,9 s	3 h 54 min 56,3 s	32,7 s	50 min 1,0 s	

*Valor de distância alto. *Gaussview* não reconheceu como ligação.

Tabela 13. Resultados termodinâmicos para a molécula de bromoetano.

	Pople	Dunning	ECP	p-CGHF
H(kJ/mol)	-181,68	-181,00	-185,07	-181,12
S(J/molK)	286,88	286,88	293,10	286,91
G(kJ/mol)	-267,21	-266,54	-272,46	-266,66
t _{comp} freq	3 min 0,1 s	5 h 5 min 15.6 s	24,0 s	53 min 32,1 s

Tabela 14. Resultados estruturais para a molécula de bromofórmio.

	Pople	Dunning	ECP	p-CGHF	Experimental
Energia Total (Eh)	-7761,1392694	-7761,4064099	-78,1603875	-7761,401654	
E _{homo} (Eh)	-0,29041	-0,29071	-0,30532	-0,28894	
E _{lumo} (Eh)	-0,08822	-0,08532	-0,10164	-0,08176	
E _{band gap} (Eh)	0,20219	0,20539	0,20368	0,20718	
rH-C	1,08081	1,07806	1,08555	1,07756	1,11
rC-Br	1,95241	1,94435	2,0122	1,94585	1,924
∠ Br-C-Br	112,06168	111,9483	111,94025	111,96214	111,7
∠ H-C-Br	106,73684	106,86349	106,87244	106,84805	107,2
t _{comp} opt	3 min 20,9 s	1h 23min 20,7s	18,5s	29min 52,7s	
μ (D)	0,9905	0,8817	1,2027	0,9251	

Tabela 15. Resultados termodinâmicos para a molécula de bromofórmio.

	Pople	Dunning	ECP	p-CGHF
H(kJ/mol)	-58,26	-58,00	-59,7	-58,21
S(J/molK)	331,72	331,72	330,00	331,45
G(kJ/mol)	-157,16	-156,9	-158,09	-157,03
t _{comp} freq	3 min 58,4 s	2 h 33 min 39,6 s	15,1 s	1 h 4 min 44,6 s

Ainda seguindo a mesma tendência das tabelas anteriores, apresenta-se das tabelas 16 a 19 os resultados moleculares nas aplicações em moléculas que contenham germânio. As tabelas 16 e 17 apresentam resultados estruturais e termodinâmicos para o hidreto de germânio, enquanto que as tabelas 18 e 19 apresentam esses resultados para o metilgermânio.

Tabela 16. Resultados estruturais para molécula de GeH.

	Pople	Dunning	ECP	p-CGHF	Experimental
Energia Total (Eh)	-2077,5412402	-2077,6209329	-4,292189	-2077,6187573	
E_{homo} (Eh)	-0,18501	-0,18553	-0,18466	-0,18287	
E_{lumo} (Eh)	-0,12636	-0,12641	-0,12344	-0,12418	
$E_{\text{band gap}}$ (Eh)	0,05865	0,05912	0,06122	0,05869	
rGe-H	1,60443	1,6008	1,63028 ^a	1,60173	1,588
μ (D)	0,1876	0,1987	0,0133	0,1608	
$t_{\text{comp opt}}$	17,5s	4min 8,3s	8,6s	2min 8,4s	

Tabela 17. Resultados termodinâmicos para a molécula GeH.

	Pople	Dunning	ECP	p-CGHF
H(kJ/mol)	-11,56	-11,52	-11,93	-11,52
S(J/molK)	207,020136	269,499808	207,00	269,5
G(kJ/mol)	-73,29	-91,87	-73,65	-91,87
$t_{\text{comp freq}}$	19,5 s	6 min 19,0 s	5,5s	3 min 5,5s

Tabela 18. Dados estruturais do GeH₃CH₃.

	Pople	Dunning	ECP	P-CGHF	Experimental
Energia Total (Eh)	-217318,88916	-2118,8277621	-45,4690541	-2118,8271	
E_{homo} (Eh)	-0,31877	-0,31854	-0,31831	-0,31875	
E_{lumo} (Eh)	0,02169	0,00865	0,04076	0,00812	
$E_{\text{band gap}}$ (Eh)	0,34046	0,32719	0,35907	0,32687	
rC-H	1,09126	1,08809	1,09634	1,08831	1,083
rC-Ge	1,96919	1,96551	1,97319	1,96563	1,945
rGe-H	1,53933	1,53761	1,54856	1,53769	1,529
\hat{A} H-C-H	108,65594	108,47591	108,3495	108,66685	108,4
\hat{A} H-C-Ge	110,27471	110,26799	110,57091	110,26409	110,5223
\hat{A} H-Ge-C	110,4189	110,44906	110,70275	110,45042	109,6419
\hat{A} H-Ge-H	108,50714	108,47591	108,21212	108,47453	109,3
μ (D)	0,7219	0,7018	0,6463	0,6762	0,635
$t_{\text{comp opt}}$	2 min 18,8 s	1h 58min 40,4s	27,7s	31min 9,3s	

Tabela 19. Dados termodinâmicos da molécula de GeH_3CH_3 .

	Pople	Dunning	ECP	p-CGHF
H(kJ/mol)	-165,10	-164,71	-164,30	-164,71
S(J/molK)	273,99	269,50	259,608832	269,60
G(kJ/mol)	-246,79	-245,06	-241,70	-245,09
$t_{\text{comp freq}}$	2min 10,8s	2h 27min 9,3 s	17,5s	32min 36,2s

Ainda seguindo a mesma tendência, das tabelas 20 a 23 apresentam resultados de cálculos moleculares aplicados à base gerada para o arsênio. As tabelas 20 e 21 apresentam resultados para a molécula de diarsênio, enquanto as tabelas 22 e 23 apresentam os resultados para o fluoreto de arsênio.

Tabela 20. Resultados estruturais para a molécula de As_2 .

	Pople	Dunning	ECP	p-CGHF	Experimental
Energia Total (Eh)	-4471,7724703	-4471,9358436	-12,2324352	-4471,9266781	
E_{homo} (Eh)	-0,2649	-0,2662	-0,26715	-0,26776	
E_{lumo} (Eh)	-0,10561	-0,10662	-0,11375	-0,10729	
$E_{\text{band gap}}$ (Eh)	0,15929	0,15958	0,1534	0,16047	
ras-As	2,112	2,10489	2,19223	2,11214	2,103
$t_{\text{comp opt}}$	51,7s	15min 36,8s	9,7s	9min 12,1s	

Tabela 21. Resultados termodinâmicos para a molécula de As_2 .

	Pople	Dunning	ECP	p-CGHF

H(kJ/mol)	-7,12	-7,10	-7,19	-7,10
S(J/molK)	240,416824	240,471216	240,186704	240,479584
G(kJ/mol)	-78,80	-78,80	-78,80	-78,80
t _{comp} freq	46,3 s	13 min 58,8 s	5,5 s	8 min 36,0 s

Tabela 22. Resultados estruturais para a molécula de fluoreto de arsênio.

	Pople	Dunning	ECP	p-CGHF	Experimental
Energia Total (Eh)	-2335,6715153	-2335,7824081	-105,8970934	-2335,780038	
E _{homo} (Eh)	-0,19726	-0,20018	-0,20536	-0,1993	
E _{lumo} (Eh)	-0,169	-0,16977	-0,17493	-0,16912	
E _{band gap} (Eh)	0,02826	0,03041	0,03043	0,03018	
rF-As	1,77288	1,74898	1,82384	1,74997	1,736
μ(D)	1,8378	1,491	2,4525	1,8258	1,75
t _{comp} opt	24,2 s	7min 36,5s	8,4s	3min 6,1s	

Tabela 23. Resultados experimentais AsF.

	Pople	Dunning	ECP	p-CGHF
H(kJ/mol)	-8,18	-8,12	-8,35	-8,12
S(J/molK)	227,77	227,81	227,61	227,84
G(kJ/mol)	-76,09	-76,05	-76,21	-76,05
t _{comp} freq	27,8 s	12 min 28,5 s	5,3 s	4 min 57,6 s

As estruturas otimizadas e apresentadas acima mostram que os conjuntos de base construídos neste trabalho levam em consideração as características necessárias para a busca de estruturas moleculares estáveis. Estas características incluem boa descrição dos elétrons do caroço, que, apesar de não serem tão influentes na formação de uma ligação química, são importantes para descrições energéticas. Além disso, qualquer conjunto de base deve ter flexibilidade na formação da ligação química, o que pode ser observado nas tabelas apresentadas.

6. Conclusões

A ideia da construção de conjuntos de base p-CGHF foi realizada levando em consideração maior flexibilidade na região de valência, produzindo conjunto de base configurados de forma 4Z na valência, mas sem esquecer os elétrons caroço, importantes na geração de dados de energia. Os conjuntos de base passaram por um processo de contração geral, proposto por Davidson, e a eles foram adicionados conjuntos de polarização contando com 2 funções do tipo f e uma função do tipo g.

Quando se faz a aplicação das bases em sistemas iônicos, percebe-se que esta apresenta boa descrição quando aplicada a cátions e, conseqüentemente, à energia de ionização, fato explicado pela necessidade de representação de espaço menor quando comparado ao átomo neutro. Já quando a base atômica foi aplicada a ânions e afinidade eletrônica, esta não apresenta bons resultados. Poder-se-ia melhorar os resultados aniônicos pela adição de funções difusas, mas, como o objetivo principal focava-se na aplicação em sistemas moleculares, tal processo não foi realizado.

Os resultados para a descrição de energia eletrônica e estrutura geométrica de algumas moléculas mostram que os conjuntos de base gerados neste trabalho poderão ser utilizados como alternativa aos conjuntos de base comumente utilizados.

Enfim, o método mostra-se poderoso na geração de bases atômicas para aplicação em sistemas moleculares, mas ainda observa-se a necessidade de estudos mais aprofundados para essa geração em elementos de transição, os quais possuem elétrons d desemparelhados. Dessa forma, abre-se uma janela de estudos extensiva, pois o que se vê são muitos trabalho publicados relacionados a esses elementos que utilizam bases ECP, e parece ter-se potencial para competir com tal bases.

7. Referências Bibliográficas

- 1 – SZABO, A; OSTLUND, N.S. Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory. New York: McGraw-Hill, 1989.
- 2 – BATHISTA e SILVA, A.L. Introdução à Química Quântica. Disponível em <http://www.mediafire.com/?g1l5thjinyy>.
- 3 – BORMAN, S. New Qsar Techniques eyed for environmental assessments. Chem. Eng News, v. 22, p20-23, 1990.
- 4 - ZIEGLER, T. Approximate density functional theory as a practical tool in molecular energetics and dynamics. **Chem Rev**, n.91, p651-667, 1990.
- 5 – SLATER, J.C. The Lorentz Correction in Barium Titanate. **Phys. Rev**, n. 78, p. 748-761, 1950.
- 6 – HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous Electrons Gas. **Phys. Rev**, n.136, p. B864-B871, 1964.
- 7 – PARR, R.G.; YANG, W. Density-Functional Theory of Atoms and Molecules. Oxford: Oxford Science Publications, 1989.
- 8 – PERDEW, J.P.; WANG, Y. Accurate and simple density functional for the electronic exchange energy: Generalized gradient approximation. **Phys. Rev. B**, n.33, p. 8800-8802, 1986.
- 9 – BECKE, A.D. Density-functional exchange-energy approximations with correct asymptotic behavior. **Phys. Rev. A**, 3098-3100, 1988.
- 10 – LEE, C.; YANG, W; PARR, R.G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. **Phys. Rev. B**, n. 37, p. 785-789, 1988.
- 11 – PERDEW, J.P.; WANG, Y. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. **Phys. Rev. B**, n. 45, p. 13244-13249, 1992.
- 12 – PERDEW, J.P. Density-Functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas. **Phys. Rev. B**, n. 33, 8822-8824.
- 13 – VOSKO, S.H.; WILK, L.; NUSAIR, M. Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis. **Can. J. Phys**, n. 58, p. 1200-1211, 1980.
- 14 – SLATER, J.C. Atomic Shielding Constants. **Phys. Rev**, n. 36, p. 57-64, 1930.
- 15 – BOYS, S.F. Electronic Wave Functions. I. A General Method of Calculation for the Stationary States of Any Molecular System. **Proc. Roy. Soc.**, n. 200, p. 542-554, 1950.
- 16 – HEHRE, W.J.; DITCHFIE, R.; POPLÉ, J.A. Self-Consistent molecular orbital methods. XII. Further Extensions of Gaussian-type basis sets for use in molecular orbital studies of organic molecules. **J. Chem. Phys**, n. 56, p. 2257-2262, 1972.
- 17 – DILL, J.D.; POPLÉ, J.A. Self-consistent molecular orbital methods, XV. Extended Gaussian-type basis set for lithium, beryllium and boron. **J. Chem Phys**, n. 62, p. 2921-2923, 1975.
- 18 – COLLINS, J.B.; SCHLEYER, P.R.; BINKLEY, S.; POPLÉ, J.A. Self consistent molecular orbital methods, XVII. Geometries and binding energies for second-row molecules. A comparison of three basis sets. **J. Chem. Phys.**, n. 64, p. 5142-5151, 1976.
- 19 – BINKLEY, J.S.; POPLÉ, J.A. Self-consistent molecular orbital methods. XIX. Split-valence Gaussian-type basis sets for beryllium. **J. Chem. Phys.**, n. 66, p. 879-880, 1977.
- 20 – BINKLEY, J.S.; POPLÉ, J.A.; HEHRE, W.J. Self-consistent molecular orbital methods. 21.

- Small split-valence basis sets for first-row elements. **J. Am. Chem. Soc.**, n. 102, p. 939-947, 1980.
- 21 – GORDON, M.S.; BINKLEY, J.S.; POPLE, J.A.; PIETRO, W.J.; HEHRE, W.J. Self-consistent molecular-orbital methods. 22. Small split-valence basis set for second-row elements. **J. Am. Chem. Soc.**, n. 104, p. 2797-2803, 1982.
- 22 – HEHRE, W.J.; STEWART, R.F.; POPLE, J.A. Self-consistent molecular-orbital methods. I. Use of Gaussian Expansion fo Slater-Type Atomic Orbitals. **J. Chem. Phys.**, n. 51, 2657-2665, 1969.
- 23 – ZHU, Z.H.; MURREL, J.N. Standard basis set with polarization functions. **Chem. Phys. L.**, n. 88, p. 262-265, 1982.
- 24 – DUIJNEVELDT, F.B. **IBM Research Report**, RJ 945, 1971.
- 25 – BECHERES, R.; AHLRICHS, R. The impact of higher polarization basis sets on molecular ab initio results.: III. The ground state of Cl₂ in comparison with other diatomics. **Chem. Phys.**, n. 99.
- 26 – PIETRO, W.J.; FRANCI, M.M.; HEHRE, W.J.; DEFREES, D.J.; POPLE, J.A.; BINKLEY, J.S. Self-consistent molecular orbital. 24. Suplemented small split-valence basis sets for second-row elements. **J. Am. Chem. Soc.**, n. 104, p. 5039-5048, 1982.
- 27 – FRISH, M.J.; POPLE, J.A.; BINKLEY, J.S. Self-consistent molecular orbital methods. 25. Supplementary functions for gaussian-basis sets. **J. Chem. Phys.**, n 80, p. 3265-3269, 1984.
- 28 – DAVIDSON, E.R.; FELLER, D. Basis Set Selection for Molecular Calculations. **Chem. Rev.**, n. 86, p. 681-696, 1986.
- 29 – STEVENS, W.J.; BASCH, H.; KRAUSS, M. Comparatict effctive potential and efficient shared-exponent basis sets for the first- and second-row atoms. **J. Chem Phys.**, n. 81, p. 6026-6033, 1984.
- 30 – WADT, W.R.; HAY, J. Ab initio effective core potencials for molecular calculations. Potencia for mais group elements Na to Bi. **J. Chem. Phys.**, n. 82, p. 284-298, 1985.
- 31 – HAY, P.J.; WADT. W.R. Ab initio effetivo core potencials for molecular calculations. Potential for the transition metal atoms Sc to Hg. **J. Chem. Phys.**, n. 82. 270-283, 1985.
- 32 - HAY, P.J.; WADT. W.R. Ab initio effetivo core potencials for molecular calculations. Potential for K for Au including the outermost core orbital. **J. Chem. Phys.**, n. 82. 299-310, 1985.
- 33 – MOHALLEN, J.R.; TRSIC, M.A. Case of analytical solution of the Griffil-Hill-Wheler Equation – the Ground-State of the Hydrogen-Atom with a Gaussian Generator Function. **Ziet. Fur Phys. A-Hadrons and Nuclei**, n.322, p. 535-537, 1986.
- 34 – MOHALLEN, J.R.; DREIZLER, R.M.; TRISIC, M.A. A Griffin-Hill-Wheeler Version of the Hartree-Fock equations. **Int. J. Quant. Chem.**, p45-55, 1986.
- 35 – MOHALLEN, J.R. A further stydy on the Discretization of the Griffin-Hill-Wheeler equation. **Ziet. Fur Phys. A-Hadrons and Nuclei**, 3, 4, 339-344, 1986.
- 36 – BARBOSA, R.C.; DA SILVA, A.B.F. A new popusal for the discretization of the Griffin-Hill-Wheeler-Hartree-Fock equation. **Mol. Phys.**, n. 101, 1073-1077, 2003.
- 37 – WHEELER, J.A., HILL, D.L. The Collective model of the Nucleus. **Phys. Rev.**, n. 90, p.366-366, 1953.
- 38 – GRIFFIN, J.J.; WHEELER, J.A. Collective Motions in Nuclei by the Method od Genetator Coordinate. **Phys. Rev.**, n.108, p. 311-327, 1957.
- 39 – GRIFFIN, J.J.; WHEELER, J.A. Collective motions in Nuclei by the method of Generator

- Coordinate. **Phys. Rev.**, n. 108, p. 311-327, 1957.
- 40 – GRIFFIN, J.J. Oxygen-16 by the method of generator coordinates. **Phys. Rev.**, n. 108, p. 328-335, 1957.
- 41 – GALETTI, D.; PIZA, A.F.R.T. Numerical treatment of Griffin-Hill-Wheeler equation. **Phys. Rev. C**, n.17, p. 774-776, 1978.
- 42 – BARBOSA, R.C.; DA SILVA, A.B.F. A new proposal for the discretization of the Griffin-Wheeler-Hartree-Fock equations. **Mol. Phys.**, n.101(8), p. 1073-1077, 2006.
- 43 – DAVIDSON, E.R. Comment on "Comment on Dunning's correlation-consistent basis sets". **Chem. Phys. Letters**, n. 260, p. 514-518, 1996.
- 44 – OUNI, O.; DERBEL, N.; JAÏDANE, N.; RUIZ-LÓPEZ, M.F. The K⁺ hydration shell structure in non-polar and low-polar environments. **Comp. Theo. Chem.**, *in press*, 2011.
- 45 – GERVAIS, C.; LAURENCIN, D.; WONG, A.; POURPOINT, F.; LABRAM, J.; WOODWARD, B.; HOWES, A.P.; PIKE, K.J.; DUPREE, R.; MAURI, F.; BONHOMME, C.; SMITH, M. News perspectives on calcium environments in inorganic material containing calcium-oxygen bonds: A combined computational-experimental ⁴³Ca NMR approach. **Chem. Phys. Letters**, n. 464, p.42-48, 2008.
- 46 – LING, J.; SHEN, J.; HOGEN-ESCH, T.E. A density functional theory study of the mechanism of scandium-alkoxide initiated coordination-insertion ring-opening polymerization of cyclic esters. **Polymer**, n. 50, p. 3575-3581, 2009.
- 47 – XIN, Y.; LIU, H. Study on mechanism of photocatalytic performance of La-doped TiO₂/Ti photoelectrodes by theoretical and experimental methods. **J. Sol. State Chem**, article in press, 2011.
- 48 – HERNANDEZ-MOLINA, R.; GILI, P.; SOKOLOV, M.N.; SAFONT, V.S. Theoretical calculation on a series of dinuclear vanadium and niobium clusters. **Inorg. Chim. Acta**, n.367, p. 10-17, 2011.
- 49 – MORKAN, I.A.; MORKAN, A.U. Characterization of pentacarbonyl(4-nethylpyridine)chromium(0) complex using density functional theory (DFT) and Hartree-Fock (HF) computational methods. **Spec. Acta Part A**, n. 79, p. 1715-1721, 2011.
- 50 – ADAMS, R.C.; BOSWELL, E.M.; CAPTAIN, B.; MIAO, S.; BEDDIE, C.; WEBSTER, C.E.; HALL, M.B.; DALAL, N.S.; KAUR, N.; ZIPSE, D. Disulfido iron-manganese carbonyl complexes: synthesis, structure, bonding and properties of the radical CpFeMn₂(CO)₇(μ-S₂)₂. **J. Org. Chem.**, n.693, p. 2732-2738, 2008.
- 51 – DAS, N.K.; SHOJI, T.; TAKEDA, Y. A fundamental study of Fe-Cr binary alloy-oxide film interfaces at 288°C by computational chemistry calculations. **Corr. Sci.**, n.52, p. 2349-2352, 2010.
- 52 – SEBETCI, A. Cobalt clusters (Co_n, n ≤ 6) and their anions. **Chem. Phys.**, n. 354, p. 196-201, 2008.
- 53 – CUNDARI, T.R.; PIERPONT, A.W.; VADDADI, S. Computational study of methane functionalization by a multiply bonded, Ni-bis(phosphine) complex. **J. Org. Chem.**, n. 692, p. 4551-4559, 2007.
- 54 – MIKULSKI, D.; BASINSKI, K.; GOSOWSKA, A.; BREGIER-JARZEBOWSKA, R.; MOLSKI, M.; LOMOZIK, L. Experimental and quantum-chemical studies of histamine complexes with copper(II) ion. **Polyhedron**, article in press, 2011.
- 55 – MARTINS, J.B.; LONGO, E.; TAFT, C.A.; ANDRÉS, J. Ab initio and semiempirical MO studies using large clusters models of CO and H₂ adsorption, and dissociation on ZnO surfaces with

- the formation of ZnH and OH species. **J. Mol. Struct: Theochem.** n.397, p. 147-157, 1997.
- 56 – BELBRUNO, J.J.; SANVILLE, E.; BURNIN, A., MUHANG. A.K.; MALUTYN, A. Structural calculations and experimental detection of small Ga_mS_n clusters using time-of-flight mass spectrometry. **Chem. Phys. Letters**, n. 478, p. 132-138, 2009.
- 57 – DUPKE, S.; LANGER, T.; PÖTHEN, R.; WINTER, M.; ECKERT. H. Structural and dynamic characterization of Li₁₂Si₇ using solid state NMR. **Solid State Nuclear Mag. Res.**, article in press, 2011.
- 58 – PARKRATOV, A.N.; UCHAEVA, I.M. A semiempirical quantum chemical testinf of thermodynamic and molecular properties of arsenic compounds. **J. Mol. Chem.: Theochem**, n. 498, p. 247-254, 2000.
- 59 – ROOHI, H.; BAGHERY, S. Influence of hydratoin on the protomeric tautomerism in selenium analogue of methimazole: a computational chemistry study. **J. Mol. Chem.: Theochem**, n.910, p. 41-49, 2009.
- 60 – RANGEL, C.; NAVARRETE, M.; CORCHADO, J.C.; ESPINOSA-GARCÍA, J. Mechanism and kinetics of the *n*-propyl bromide and OH reaction using integrated ab initio methods and variational transition-state theory. **J. Mol. Chem.: Theochem**, n. 679, p. 207-224, 2004.
- 61 - CLEMENTI, E., CHAKRAVORTY, S. J., CORIONGIU, C, FLORES J. R. AND SONNAD, V., in *MOTEC- Modern Techniques in Computational Chemistry*, edited by E. Clementi (ESCON, Leiden, 1991).
- 62 - GORDON, M.S.; JENSEN, J.H.; KOSEKI S.; MATSUNAGA, N.; NGUYEN, K.A.; SU, S.J.; WINDUS, T.L., DUPUIS, M.; MONTGOMERY, J.A.J. *Comput. Chem.* 14, 1347-1363, 1993.
- 63 - BUNGE, C. F.; BARRIENTOS, J. A.; BUNGE, A. V.; COGORDAN, J. A. **Phys. Rev. A**, n. 46, p. 3691, 1992.
- 64 - KOGA, T.; TATEWAKI, H.;THAKKAR, A.J. *Int. J. Quantum Chem.* 54, 261 (1995).
- 65 – RASSOLOV, V.A.; POPLE, J.A.; RATNER, M.A.; WINDUS, T.L. 6-31G* basis set for atoms K through Zn. **J. Chem. Phys.** n. 109(4), p. 1223-1229, 1998.
- 66 – CURTISS, L.A.; MCGRATH, M.P.; BLAUDEAUS, J.B.; DAVIS, N.E.; BINNING JR., R.C. Extension of Gaussin-2 theory to molecules containing third-row atoms Ga-Kr. **J. Chem. Phys.** n. 103(14), 1995.
- 67 – WILSON, A.K.; WOON, D.E.; PETERSON, K.A.; DUNNING JR., T.H. Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. IX. The atoms gallium through krypton.
- 68 – BALABANOV, N.B. PETERSON, K.A. Systematically convergent basis sets for transition metals. I. All-electron correlation consistent basis sets for the 3d elements Sc-Zn. **J. Chem. Phys.**, n. 123, p. 8907-8915, 2005.
- 69 - Gaussian 09, Revision **A.1**, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J.

Cioslowski, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.

70 - LIDE, D.R. *Handbook of chemistry and Physics*. CRC PRESS: 82 ed, 2001-2002.

71 – COMAR JR., M. Geração de conjuntos de base gaussianos contraídos e polarizados para átomos da primeira e segunda filas da tabela periódica para aplicação em cálculos ab initio de propriedades atômicas e moleculares. Tese (Doutorado em físico química pela Universidade de São Paulo, São Carlos), 2005.