

**Universidade Estadual do Centro-Oeste - UNICENTRO**

**Bases Gaussianas Acuradas de Qualidade Sêxtupla Zeta para Elementos do  
Quarto Período e Aplicações em Moléculas**

**Fernando Ratuchne**

**GUARAPUAVA – PR**

**2014**

**Fernando Ratuchne**

**Bases Gaussianas Acuradas de Qualidade Sêxtupla Zeta para Elementos do  
Quarto Período e Aplicações em Moléculas**

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  
2014

A minha família.

## AGRADECIMENTOS

A Deus.

A minha família, pelo apoio e suporte, de todas as forma, a mim oferecidos.

A Jucimara, Camila, Lidiane, Cristiane, Chalder e João Paulo, meus amigos durante estes 6 anos de formação acadêmica.

A todos os professores que estiveram durante a minha formação, desde a professora Angélica da primeira série na escolinha Albina Krüger de uma sala apenas à professora Yohandra que foi a última professora das disciplinas do mestrado.

Ao professor Ricardo Celeste, pela orientação nestes 3 anos.

Ao Mauricio Gustavo Rodrigues pela amizade e conhecimentos passados.

A todos os meus amigos.

A Capes pela bolsa concedida.

A Unicentro pelo suporte.

Você é apenas um tijolo na parede. (Another Brick In The Wall – Pink Floyd)

Se andarmos pelos caminhos que os outros já percorreram, chegaremos  
no máximo aos lugares que ele atingiram. (Alexander Graham Bell)

Ao infinito e além. (Buzz Lightyear)

## Sumário

1. INTRODUÇÃO.....	1
2. REFERENCIAL TEÓRICO.....	2
2.1. Spin orbitais e orbitais espaciais.....	2
2.2. Produto de Hartree.....	3
2.3. Determinante de Slater.....	4
2.4. A aproximação de Hartree-Fock.....	5
2.5. Equações de Roothaan.....	7
2.6. Teoria da perturbação.....	9
2.7. Aproximação da Interação de Configurações (IC).....	11
2.8. Teoria do Funcional da Densidade.....	13
2.9. Funções de base.....	16
2.10. Método da Coordenada Geradora Hartree-Fock.....	18
2.11. Trabalhos desenvolvidos com o MCGHF.....	20
2.12. Contração do Conjunto de Base.....	21
2.13. Funções de Polarização.....	23
3. OBJETIVOS.....	25
3.1 Objetivos Gerais.....	25
3.2 Objetivos Específicos.....	25
4. METODOLOGIA.....	26
5. RESULTADOS e DISCUSSÕES.....	29
5.1. Introdução.....	29
5.2. Conjunto de base atômico.....	30
5.2.1. Desenvolvimento do conjunto de base atômico estendido.....	30
5.2.2. Contração do conjunto de base atômico estendido.....	31
5.2.3. Polarização dos Conjuntos de Base Atômicos Contraídos.....	32
5.3. Aplicação dos conjuntos de base gerados.....	33
5.3.1. H <sub>2</sub> .....	35
5.3.2. KH e KBr.....	35
5.3.3. CaH <sub>2</sub> e CaBr <sub>2</sub> .....	36
5.3.4. ZnH <sub>2</sub> e ZnBr <sub>2</sub> .....	37
5.3.5. Demais moléculas.....	37

5.4. Estudo do comportamento dos $\Omega_{\min}$ 's e $\Delta\Omega$ 's e expoentes de polarização.....	39
5.4.1. Estudo dos Parâmetros do Conjunto Estendido.....	39
5.4.2. Estudo dos Expoentes do Conjunto de Polarização.....	43
6. CONCLUSÕES.....	48
Apêndice A.....	52
Apêndice B.....	53

## Lista de Figuras

Figura 1. Fluxograma da metodologia.....	27
Figura 2. Ômega mínimo ( $\Omega_{\min}^w$ ) versus o número atômicos dos elementos estudados.....	39
Figura 3. Delta ômega 1 ( $\Delta\Omega_1^w$ ) versus o número atômicos dos elementos estudados.....	39
Figura 4. Delta ômega 2 ( $\Delta\Omega_2^w$ ) versus o número atômicos dos elementos estudados.....	40
Figura 5. Delta ômega 3 ( $\Delta\Omega_3^w$ ) versus o número atômicos dos elementos estudados.....	40
Figura 6. Expoentes de polarização do conjunto $2f1g$ versus o número atômico.....	42
Figura 7. Expoentes de polarização do conjunto $3f1g$ versus o número atômico.....	43
Figura 8. Expoentes de polarização do conjunto $3f2g1h$ versus o número atômico.....	44



## Lista de Tabelas

Tabela 1. Geometrias das moléculas trabalhadas.....	26
Tabela 3. Comparação do Conjuntos de Polarização.....	32
Tabela 2. Comparação entre os $\alpha$ 's gerados e interpolados.....	45
Tabela 3. Energias eletrônicas não relativísticas totais encontradas e os valores numéricos.....	51
Tabela 4. Energias eletrônicas não relativísticas totais encontradas para a molécula de $H_2$ .....	52
Tabela 5. Energias eletrônicas não relativísticas totais encontradas para a molécula $KH$ .....	53
Tabela 6. Energias eletrônicas não relativísticas totais encontradas para a molécula $KBr$ .....	53
Tabela 7. Energias eletrônicas não relativísticas totais encontradas para a molécula $CaH_2$ .....	54
Tabela 8. Energias eletrônicas não relativísticas totais encontradas para a molécula $CaBr_2$ .....	54
Tabela 9. Energias eletrônicas não relativísticas totais encontradas para a molécula $ZnH_2$ .....	55
Tabela 10. Energias eletrônicas não relativísticas totais encontradas para a molécula de $ZnBr_2$ .....	55
Tabela 11. Energias eletrônicas não relativísticas totais encontradas para a moléculas de $GaH$ .....	56
Tabela 12. Energias eletrônicas não relativísticas totais encontradas para a moléculas de $GaH_3$ .....	56
Tabela 13. Energias eletrônicas não relativísticas totais encontradas para a moléculas de $GaBr$ .....	57
Tabela 14. Energias eletrônicas não relativísticas totais encontradas para a molécula de $Ge_2$ .....	57
Tabela 15. Energias eletrônicas não relativísticas totais encontradas para a moléculas de $Ge_6$ .....	58
Tabela 16. Energias eletrônicas não relativísticas totais encontradas para a molécula de $GeH_2$ .....	59
Tabela 17. Energias eletrônicas não relativísticas totais encontradas para a molécula de $GeH_4$ .....	59
Tabela 18. Energias eletrônicas não relativísticas totais encontradas para a molécula de $GeBr_2$ .....	60
Tabela 19. Energias eletrônicas não relativísticas totais encontradas para a molécula de $GeBr_4$ .....	60
Tabela 20. Energias eletrônicas não relativísticas totais encontradas para a molécula de $GeSe$ .....	61
Tabela 21. Energias eletrônicas não relativísticas totais encontradas para a molécula de $Ge_2H_6$ .....	62
Tabela 22. Energias eletrônicas não relativísticas totais encontradas para a molécula de $Ge_3H_6$ .....	63
Tabela 23. Energias eletrônicas não relativísticas totais encontradas para a molécula de $GeH_3Br$ .....	64
Tabela 24. Energias eletrônicas não relativísticas totais encontradas para a molécula de $GeH_2Br_2$ .....	65
Tabela 25. Energias eletrônicas não relativísticas totais encontradas para a molécula de $GeHBr_3$ .....	66
Tabela 26. Energias eletrônicas não relativísticas totais encontradas para a molécula de $As_2$ .....	67
Tabela 27. Energias eletrônicas não relativísticas totais encontradas para a molécula de $AsH$ .....	68
Tabela 28. Energias eletrônicas não relativísticas totais encontradas para a molécula de $AsH_3$ .....	68
Tabela 29. Energias eletrônicas não relativísticas totais encontradas para a molécula de $AsBr$ .....	69
Tabela 30. Energias eletrônicas não relativísticas totais encontradas para a molécula de $AsBr_3$ .....	69
Tabela 31. Energias eletrônicas não relativísticas totais encontradas para a molécula de $Se_2Br_2$ .....	70
Tabela 32. Energias eletrônicas não relativísticas totais encontradas para a molécula de $Se_2$ .....	71

Tabela 33. Energias eletrônicas não relativísticas totais encontradas para a molécula de Se <sub>6</sub> .....	71
Tabela 34. Energias eletrônicas não relativísticas totais encontradas para a molécula de H <sub>2</sub> Se.....	72
Tabela 35. Energias eletrônicas não relativísticas totais encontradas para a molécula de Br <sub>2</sub> .....	72
Tabela 36. Energias eletrônicas não relativísticas totais encontradas para a molécula de HBr.....	73

## LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

6ζ	.....	Sêxtupla zeta
AGBS	.....	<i>Adapted Gaussian Basis Set</i>
CG	.....	Coordenada geradora
DI	.....	Discretização
DV	.....	Discretização variacional
FTG	.....	Função do tipo Gaussianas
FTS	.....	Função do tipo Slater
GAMESS	.....	<i>General Atomic and Molecular Electronic Structure System</i>
GGA	.....	<i>Generalized Gradient Approximation</i>
GHW	.....	Griffin–Hill–Wheeler
GHWHF	.....	Griffin-Hill-Wheeler-Hartree-Fock
HF	.....	Hartree-Fock
HFN	.....	Hartree-Fock Numérico
IC	.....	Interação de configurações
ICSD	.....	Interação de configuração com excitações simples e duplas
LDA	.....	<i>Local Density Approximation</i>
LSDA	.....	<i>Local Spin Density Approximation</i>
MCGHF	.....	Método da coordenada geradora Hartree-Fock
MP	.....	Möller-Plesset
PH	.....	Produto de Hartree
p-MCGHF	.....	Método da Coordenada Geradora Hartree-Fock Polinomial
SCF	.....	<i>Self-Consistent Field</i>
TFD	.....	Teoria do funcional da densidade
UGBS	.....	<i>Universal Gaussian Basis Set</i>

## RESUMO

O desenvolvimento de conjuntos de base tem sido alvo de muitos grupos de pesquisa. Nessa perspectiva, Pople desenvolveu conjuntos de base compactos, que proporcionam cálculos rápidos, mas com pouca acurácia. Dunning gerou conjuntos que proporcionam resultados bastante acurados, no entanto, o custo computacional associado a estes conjuntos de base é alto, mesmo para os recursos computacionais atuais. Estes fatos abrem uma janela ao desenvolvimento de conjuntos de base, que apresentem tempos computacionais inferiores a aqueles relativos aos conjuntos de Dunning, e que promovam resultados com a mesma ordem de precisão.

Para tal fim, o método da Coordenada Geradora Hartree-Fock Polinomial (p-MCGHF), se apresenta como uma ferramenta de grande poder e eficácia, promovendo a obtenção de conjuntos compactos e acurados. Neste trabalho, foram gerados bases para os elementos representativos do quarto período, zinco e hidrogênio, de qualidade sêxtupla zeta na valência, por meio do p-MCGHF. Os conjuntos gerados foram aplicados em moléculas formadas pelos elementos citados. Os resultados foram comparados com conjuntos de Dunning, em cálculos com vários níveis de teoria (HF, B3LYP, B3PW91 e MP2). A acurácia encontrada é superior às das bases de Dunning nos funcionais híbridos e MP2, com custos computacionais expressivamente inferiores, os parâmetros estruturais e frequências vibracionais foram descritas com a mesma precisão que o conjunto cc-PV5Z.

Estudos dos parâmetros geradores dos conjuntos de base p-MCGHF,  $\Omega_{\min}$ 's,  $\Delta\Omega$ 's e expoentes das funções de polarização, desenvolvidos neste trabalho, mostrou que os mesmos seguem uma tendência linear em relação ao número atômico para as simetrias  $s$ ,  $p$ ,  $f$ ,  $g$  e  $h$ . Desta forma, pode-se realizar a interpolação destes, evitando-se o processo de otimização das bases para parte dos elementos, proporcionando economia de tempo na geração das bases, sem perda de qualidade.

Palavras-chave: Conjuntos de base Gaussianas, método da coordenada geradora Hartree-Fock polinomial, método de contração geral de Davidson, elementos do quarto período.

## Abstract

The development of basis set has been goal of very research groups. From this perspective, People developed compact basis set, which computational fast calculations, but with little accuracy. Dunning generated basis set which providing very accurate results, however, the computational cost associate the this basis set is high, even for today's computing resources. These facts provide a window to the development of basis sets, which exhibit computational times lower than those for the sets of Dunning, and promoting results with same order of accuracy.

For this purpose, the Generator Coordinate Hartree-Fock Polynomial Method (p-MCHF), is presented as a tool of the great power and effectiveness, promoting the attainment of compact and accurate basis set. In this study, have been generated basis set for representative elements fourth period, zinc and hydrogen, of quality sixfold zeta in the valence, using p-MCGHF. Sets generated were applied to molecules formed by the elements mentioned. The results were compared with sets of Dunning in calculations with various levels of theory (HF, B3LYP, B3PW91 and MP2). The accuracy is found above of the Dunning sets in hybrids and MP2 functional, with significantly lower computational costs.

Studies of generators parameters of the basis sets p-MCGHF,  $\Omega_{\min}$ ,  $\Delta\Omega$  and  $\alpha$ , showed which they follow a linear tendency, the interpolation can be performed, avoiding the process of optimizing of the basis set, providing time savings in the developing process of the basis set, without loss of quality.

Keywords: Gaussian basis sets, generator coordinate Hartree-Fock polynomial method, general contraction of Davidson method, elements of the fourth period.

## 1. INTRODUÇÃO

Para se promover uma descrição de átomos e moléculas que se aproxime ao máximo dos resultados experimentais, ou seja, produzir uma representação próxima da exata, necessita-se desenvolver bons conjuntos de base para se reproduzir os orbitais atômicos e moleculares. Nos dias de hoje, existem bons níveis de teoria a serem utilizados, que proporcionam bons resultados quando aplicados, onde os tempos computacionais associados apresentam um papel de grande importância.

No que se refere ao custo computacional dos cálculos teóricos, a geração de conjuntos de base surge como um campo promissor e flexível, pois a pequena redução do tamanho do conjunto resulta em uma considerável diminuição do tempo computacional. Em adição, o p-MCGHF tem se mostrado uma ferramenta muito poderosa na geração dos conjuntos de base, proporcionando conjuntos relativamente pequenos, acurados e competitivos com os conjuntos clássicos de Dunning.

Este trabalho procura gerar conjuntos de base que promovam resultados com a mesma ordem de acurácia daqueles proporcionados pelo conjunto cc-PV5Z, que é o conjunto mais extenso de Dunning para os elementos trabalhados, com o menor tempo computacional possível. A aplicação dos conjuntos realizados é realizada em uma série de moléculas, em 3 diferentes teorias: HF, DFT e MP2.

## 2. REFERENCIAL TEÓRICO

### 2.1. Spin orbitais e orbitais espaciais[1]

Define-se um orbital como uma função de onda para uma única partícula, o elétron, e, assim, os orbitais moleculares são funções de onda que representam os elétrons em uma molécula.

Um orbital espacial  $\psi_i(r)$ , é uma função da posição do vetor  $r$  e descreve a distribuição espacial de elétron, tal que  $|\psi_i(r)|^2 dr$  é a probabilidade de encontrar o elétron em um pequeno volume elementar  $dr$  na vizinhança de  $r$ . Orbitais moleculares espaciais usualmente assumem a forma de um conjunto ortonormal

$$\int dr \psi_i(r) \psi_j(r) = \delta_{ij} \quad 2.1$$

Se o conjunto de orbitais espaciais  $\{\psi_i\}$  são completos, então qualquer função arbitraria  $f(r)$  poderia ser expandida como

$$f(r) = \sum_{i=1}^{\infty} a_i \psi_i(r) \quad 2.2$$

Onde  $a_i$  são coeficientes constantes. Em geral, o conjunto deveria ser infinito para estar completo, entretanto, na prática nunca teremos um conjunto completo disponível, mas apenas um conjunto finito  $\{\psi_i | i = 1, 2, 3, \dots, K\}$  de  $K$  orbitais. Este conjunto finito representará apenas uma parte do espaço completo, mas pode-se, assim, descrever os resultados como exatos dentro do subespaço expandido pelo conjunto finito de orbitais.

Para a completa descrição de um elétron, é necessário especificar o seu momento de spin. Um conjunto completo para a descrição do spin do elétron consiste de duas funções ortonormais  $\alpha(\omega)$  e  $\beta(\omega)$ , para representar o spin *up* ( $\uparrow$ ) e spin *down* ( $\downarrow$ ), respectivamente. A função de onda para um elétron que descreve ambas as distribuições espaciais e o momento de spin é um spin orbital,  $\chi(x)$ , onde  $x$  indica o espaço e as coordenadas de spin.

Para cada orbital espacial,  $\psi(r)$ , pode-se formar dois diferentes spin orbitais, onde o primeiro corresponde ao spin *up* e o segundo ao spin *down*, pela multiplicação do orbital espacial pelas funções de spin  $\alpha$  ou  $\beta$ .

$$\chi(x) = \begin{cases} \psi(r)\alpha(\omega) \\ \text{ou} \\ \psi(r)\beta(\omega) \end{cases} \quad 2.3$$

Partindo de um conjunto de  $2K$  orbitais espaciais  $\{\psi_i | i = 1, 2, 3, \dots, K\}$  pode-

se assim formar um conjunto de  $2K$  spin orbitais  $\{\psi_i | i = 1, 2, 3, \dots, K\}$  como

$$\left. \begin{aligned} \chi_{2i-1}(x) &= \psi_i(r)\alpha(\omega) \\ \chi_{2i}(x) &= \psi_i(r)\beta(\omega) \end{aligned} \right\} i = 1, 2, \dots, K \quad 2.4$$

Se os orbitais espaciais são ortonormais, então são denominados spin orbitais

$$\int dx \chi_{*i}(x)\chi_j(x) = \langle \chi_i | \chi_j \rangle = \delta_{ij} \quad 2.5$$

## 2.2. Produto de Hartree[1]

Considerando que uma função de onda apropriada, que descreve um simples elétron é um spin orbital, pode-se descrever funções de onda para uma coleção de elétrons, em outras palavras, funções de onda  $N$ -eletrônicas. Para se obter a forma da função de onda exata para um sistema completamente interagente, inicialmente pode-se considerar um sistema simples contendo apenas um elétron não interagente, e representado pelo operador Hamiltoniano monoelétrônico

$$H = \sum_{i=1}^N h(i) \quad 2.6$$

Onde  $h(i)$  é o operador que descreve a energia cinética e potencial do elétron  $i$ . Se a repulsão elétron-elétron for negligenciada, o operador hamiltoniano completo do sistema apresentará esta forma. Alternativamente,  $h(i)$  pode ser expresso como um hamiltoniano efetivo de um-elétron que inclui os efeitos da repulsão elétron-elétron como um valor médio.

Agora o operador  $h(i)$  tem um conjunto de autofunções, que se pode considerar ser um conjunto de spin orbitais  $\{\chi_i\}$

$$h(i)\chi_j(x_i) = \varepsilon_j\chi_j(x_i) \quad 2.7$$

Devido  $H$  ser uma soma dos hamiltonianos de um-elétron, a função de onda que é um produto simples da função de onda spin orbital para cada elétron, chamado de Produto de Hartree (PH),

$$\Psi^{\text{PH}}(x_1, x_2, \dots, x_N) = \chi_i(x_1)\chi_j(x_2)\dots\chi_K(x_N) \quad 2.8$$

é uma autofunção de  $H$ ,

$$H\Psi^{\text{PH}} = E\Psi^{\text{PH}} \quad 2.9$$

com autovalor  $E$ , que é igual a soma das energias spin orbitais de cada spin orbital contido em  $\Psi^{\text{PH}}$ ,

$$E = \varepsilon_i + \varepsilon_j + \dots + \varepsilon_K \quad 2.10$$



Esta função de onda multieletrônica é denominada Produto de Hartree (PH), com o primeiro elétron descrito no spin orbital  $\chi_i$ , o segundo elétron descrito no spin orbital  $\chi_j$ , e assim sucessivamente.

A deficiência do PH se encontra no fato do mesmo não considerar a indistinguibilidade dos elétrons, mas assume que o elétron 1 ocupa o spin orbital  $\chi_i$ , e o elétron 2 ocupa o spin orbital  $\chi_j$ , etc. O princípio da antissimetria afirma a indistinguibilidade entre elétrons idênticos, e requer que a função de onda seja antissimétrica em relação a troca do espaço e das coordenadas de spin de qualquer par de elétrons. Deficiência resolvida pela introdução do determinante de Slater, conforme discutido na seção seguinte.

### 2.3. Determinante de Slater[1]

O PH não satisfaz o princípio da antissimetria, no entanto, pode-se obter funções de onda antissimétricas. Considerando o caso em que os spin orbitais  $\chi_i$  e  $\chi_j$  se encontram ocupados, se o elétron 1 estiver em  $\chi_i$  e o elétron 2 estiver em  $\chi_j$ , tem-se

$$\Psi_{12}^{\text{PH}}(x_1, x_2) = \chi_i(x_1)\chi_j(x_2) \quad 2.11$$

Já se o elétron 1 estiver em  $\chi_j$  e o elétron 2 estiver em  $\chi_i$ , obtêm-se que

$$\Psi_{21}^{\text{PH}}(x_1, x_2) = \chi_i(x_2)\chi_j(x_1) \quad 2.12$$

Em ambos os PH's, claramente ocorre a distinção entre os elétrons. Para se obter uma função de onda que satisfaça o requerimento do princípio da antissimetria, pode-se fazer uma combinação linear destes PH,

$$\Psi(x_1, x_2) = 2^{-1/2}[\chi_i(x_1)\chi_j(x_2) - \chi_j(x_1)\chi_i(x_2)] \quad 2.13$$

Sendo que o fator  $2^{-1/2}$  é apenas um fator de normalização. O sinal negativo indica que  $\Psi(x_1, x_2)$  é antissimétrica com respeito a troca das coordenadas dos elétrons 1 e 2. A equação 2.13 indica que a função de onda é igual a zero quando ambos os elétrons ocupam o mesmo spin orbital (quando  $i=j$ ). Desta maneira, o princípio da antissimetria conduz ao princípio de exclusão de Pauling, que afirma que apenas 1 elétron pode ocupar um spin orbital.

A função de onda antissimetria representada na equação 2.13, pode ser reescrita na forma de um determinante

$$\Psi(x_1, x_2) = 2^{-1/2} \begin{vmatrix} \chi_i(x_1) & \chi_j(x_1) \\ \chi_i(x_2) & \chi_j(x_2) \end{vmatrix} \quad 2.14$$

Sendo chamado de Determinante de Slater. Para um sistema constituído de  $N$  elétrons, a equação 2.14 tem a forma

$$\Psi(x_1, x_2, \dots, x_N) = (N!)^{-1/2} \begin{vmatrix} \chi_i(x_1) & \chi_j(x_1) & \cdots & \chi_K(x_1) \\ \chi_i(x_2) & \chi_j(x_2) & \cdots & \chi_K(x_2) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \chi_i(x_N) & \chi_j(x_N) & \cdots & \chi_K(x_N) \end{vmatrix} \quad 2.15$$

Com o fator de normalização  $(N!)^{-1/2}$ . Por meio deste determinante, se representa os  $N$  elétrons ocupando  $N$  spin orbitais, sem especificar qual elétron está em qual spin orbital.

É conveniente a introdução de uma notação curta para o determinante de Slater normalizado, que inclui apenas a constante de normalização e os elementos da diagonal principal do determinante

$$\Psi(x_1, x_2, \dots, x_N) = |\chi_i(x_1)\chi_j(x_2)\cdots\chi_K(x_N)\rangle \quad 2.16$$

#### 2.4. A aproximação de Hartree-Fock[1]

Após o surgimento da mecânica quântica, o grande desafio da química teórica é encontrar e descrever soluções aproximadas para a equação de Schrodinger eletrônica. Até os dias de hoje, esta tarefa foi alcançada somente para sistemas simples, como o  $H_2^+$  por exemplo, mas os sistemas multieletrônicos continuam sendo desafiadores. Para tal finalidade, a aproximação de Hartree-Fock é o ponto central nos problemas que descrevem sistemas de muitos elétrons, apresentado um papel de suma importância na química moderna, sendo usualmente utilizada como ponto de partida para teorias mais acuradas.

Uma função de onda antissimétrica simples que pode ser utilizada para descrever o estado fundamental de um sistema de  $N$ -elétrons, pode ser representada por um determinante simples

$$|\Psi_0\rangle = |\chi_1\chi_2\cdots\chi_a\chi_b\cdots\chi_N\rangle \quad 2.17$$

Pelo princípio variacional, a melhor função de onda desta forma funcional, é aquela que expressa a mais baixa energia possível

$$E_0 = \langle \Psi_0 | H | \Psi_0 \rangle \quad 2.18$$

Onde  $H$  representa o operador Hamiltoniano completo.

A flexibilidade variacional encontrada na equação 2.17, se encontra na escolha dos spin orbitais  $\chi_1\chi_2\cdots\chi_N$ . Buscando a minimização de  $E_0$  em relação a escolha do conjunto de spin orbitais, deriva-se a equação de Hartree-Fock, que determina os melhores spin orbitais

$$f(i)\chi(x_i) = \varepsilon\chi(x_i) \quad 2.19$$

Sendo  $f(i)$  o operador de Fock, onde o mesmo apresenta a forma

$$f(i) = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + v^{HF}(i) \quad 2.20$$

Aqui,  $v^{HF}$  representa o potencial médio experimentado pelo elétron  $i$  devido a presença dos outros elétrons. A essência da aproximação de Hartree-Fock baseia-se na substituição do complicado problema de muitos corpos, por um problema de um elétron em que a repulsão elétron-elétron é tratada como um valor médio.

O potencial de Hartree-Fock  $v^{HF}(i)$ , ou seja, o campo médio sentido pelo  $i$ -ésimo elétron, depende dos spin orbitais dos demais elétrons, em outras palavras, o operador de Fock depende das autofunções. Desta forma, as equações de Hartree-Fock (equação 2.19) não são lineares, e por isso são resolvidas iterativamente. O procedimento utilizado para a resolução das equações de Hartree-Fock é chamado de método do campo autoconsistente (do inglês: *Self-Consistent Field*, SCF).

O método SCF parte da premissa de que fazendo um ponto inicial para os spins orbitais, pode-se calcular o campo médio ( $v^{HF}$ ) para cada elétron  $i$ , e resolvendo a equação de autovalor 2.19 para um novo conjunto de spin orbitais. Utilizando este novo conjunto de spin orbitais, primeiramente pode-se obter novos campos médios e repetir o procedimento até a autoconsistência ser alcançada, ou seja, até o campo médio calculado não se alterar muito e o conjunto de spin orbitais utilizado para construir o operador de Fock ser o mesmo que sua autofunção..

A solução do problema de autovalor de Hartree-Fock (equação 2.19) rende um conjunto  $\{\chi_k\}$  spin orbitais Hartree-Fock ortonormais, com energias  $\{\varepsilon_k\}$ . Os  $N$  spin orbitais com mais baixa energia são chamados de orbitais spin ocupados. O determinante de Slater formado por estes orbitais é a função de onda Hartree-Fock do estado fundamental, é a melhor aproximação variacional do estado fundamental do sistema em estudo, na forma de um simples determinante de Slater. Os demais spin orbitais remanescentes do conjunto  $\{\chi_k\}$ , são chamados de virtuais ou desocupados.

Em princípio, existem um infinito número de soluções para a equação 2.19, e um infinito número de orbitais spin virtuais. Entretanto, na prática, as equações de Hartree-Fock são resolvidas pela introdução de um conjunto finito de funções de base espaciais  $\{\varphi_\mu(r) | \mu = 1, 2, \dots, K\}$ . A parte espacial dos spin orbitais com função de spin  $\alpha$  pode ser expandida em termos de um conhecido conjunto de funções  $\{\phi_\mu\}$ . No que se refere a parte espacial dos spin orbitais com função de spin  $\beta$ , estes podem ser expandidas do mesmo modo, e ambas as expansões são substituídas no problema de autovalor representado na equação

2.19 para assim obter a equação matricial de autovalor para a expansão dos coeficientes, ou as equações de Roothaan.

Utilizando um conjunto de base de  $K$  funções espaciais  $\{\phi_\mu\}$  conduz para um conjunto de  $2K$  spin orbitais,  $K$  com spin  $\alpha$  e  $K$  com spin  $\beta$ , considerando um sistema de camada fechada. Desta maneira, obtêm-se um conjunto de  $N$  spin orbitais ocupados  $\{\chi_a\}$  e um conjunto complementar de  $2K - N$  orbitais virtuais  $\{\chi_r\}$ .

Para grandes e mais completos conjuntos de funções de base  $\{\phi_\mu\}$ , maior é o grau de liberdade e flexibilidade na expansão para spin orbitais e menor será o valor esperado de  $E_0 = \langle \Psi_0 | H | \Psi_0 \rangle$ . O aumento dos conjuntos de base permite a diminuição da energia Hartree-Fock  $E_0$  até um valor limite ser alcançado, sendo este valor chamado de limite Hartree-Fock. Na prática, qualquer valor finito de  $K$  levará para uma energia um pouco acima do limite Hartree-Fock.

## 2.5. Equações de Roothaan[1]

Para a resolução de cálculos moleculares, necessita-se resolver a equação integrodiferencial

$$f(r_i)\psi_i(r_i) = \epsilon_i\psi_i(r_i) \quad 2.21$$

Onde as soluções numéricas para esta equação são comuns em cálculos atômicos, o mesmo não se pode afirmar para os cálculos moleculares.

Roothaan demonstrou que pela introdução de um conjunto de funções de base espaciais conhecidas, a equação 2.21 pode ser convertida para um conjunto de equações algébricas, e serem resolvidas utilizando técnicas matriciais.

Introduzindo um conjunto  $K$  de funções de base conhecidas  $\{\varphi_\mu(r) | \mu = 1, 2, 3, \dots, K\}$ , expandindo os orbitais moleculares  $\psi_i$  desconhecidos em uma expansão linear

$$\psi_i = \sum_{\mu=1}^K C_{\mu i} \varphi_\mu \quad i = 1, 2, \dots, K \quad 2.22$$

Se o conjunto  $\{\varphi_\mu\}$  for completo, a expansão é exata. No entanto, razões computacionais impedem a utilização de conjuntos completos, e o conjunto  $K$  de funções de base é finito. Desta forma, torna-se importante a escolha da base utilizada na expansão, a fim de proporcionar uma expansão com razoável acurácia para os orbitais moleculares  $\{\psi_i\}$ , principalmente para os orbitais moleculares que são ocupados em  $|\Psi_0\rangle$  e determinam a energia do estado funda-

mental  $E_0$ .

Desta maneira, o problema de calcular os orbitais moleculares Hartree-Fock, se reduz ao cálculo do conjunto de coeficientes de expansão  $C_{\mu i}$ . Pode-se obter a equação matricial para  $C_{\mu i}$  pela substituição da expansão linear (equação 2.22) na equação de Hartree-Fock (2.21),

$$f(I) \sum_{\mu} C_{\mu i} \varphi_{\mu}(I) = \varepsilon_i C_{\mu i} \varphi_{\mu}(I) \quad 2.23$$

Multiplicando por  $\varphi_{\mu}^*$  pela esquerda e integrando,

$$\sum_{\nu} C_{\nu i} \int d r_I \varphi_{\nu}^*(I) f(I) \varphi_{\nu}(I) = \varepsilon_i \sum_{\nu} C_{\nu i} \int d r_I \varphi_{\nu}^*(I) \varphi_{\nu}(I) \quad 2.24$$

onde podemos definir duas matrizes: matriz de recobrimento (*overlap*),  $S$ , e de Fock,  $F$ .

A matriz  $S$  tem os elementos:

$$S_{\mu\nu} = \int d r_I \varphi_{\mu}^*(I) \varphi_{\nu}(I) \quad 2.25$$

Que é uma matriz hermitiana  $K \times K$ . As funções de base  $\{\varphi_{\mu}\}$  são normalizadas e linearmente independentes, mas não são ortogonais uma em relação a outra, e, assim, a matriz *overlap* tem magnitude no intervalo  $0 \leq |S_{\mu\nu}| \leq 1$ .

Os elementos presentes na matriz  $F$  se encontram, descritos na equação 2.26:

$$F_{\mu\nu} = \int d r_I \varphi_{\mu}^*(I) f(I) \varphi_{\nu}(I) \quad 2.26$$

Que também é uma matriz hermitiana  $K \times K$ , usualmente real e simétrica. A matriz de Fock ( $F$ ) é a representação matricial do operador de Fock  $f(I)$  com o conjunto de funções de base  $\{\varphi_{\mu}\}$ .

Fazendo uso das definições da matriz *overlap* e de Fock, pode-se reescrever a equação 2.24 como:

$$\sum_{\nu} F_{\mu\nu} C_{\nu i} = \varepsilon_i \sum_{\nu} S_{\mu\nu} C_{\nu i} \quad i = 1, 2, \dots, K \quad 2.27$$

Sendo definida a equação 2.27 como equação de Roothaan, que também é representada em uma notação mais compacta como:

$$\mathbf{FC} = \mathbf{SC}\boldsymbol{\varepsilon} \quad 2.28$$

Onde  $C$  é uma matriz quadrada  $K \times K$  dos coeficientes de expansão  $C_{\mu i}$

$$\mathbf{C} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & \cdots & C_{1K} \\ C_{21} & C_{22} & \cdots & C_{2K} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ C_{K1} & C_{K2} & \cdots & C_{KK} \end{pmatrix} \quad 2.29$$

e  $\boldsymbol{\varepsilon}$  é uma matriz diagonal das energias orbitais  $\varepsilon_i$

$$\boldsymbol{\varepsilon} = \begin{pmatrix} \varepsilon_1 & & & 0 \\ & \varepsilon_2 & & \\ 0 & & \ddots & \\ & & & \varepsilon_K \end{pmatrix} \quad 2.30$$

## 2.6. Teoria da perturbação[1][2]

A aproximação denominada Teoria da Perturbação de Muitos Corpos está associada aos nomes Rayleigh e Schoröndiger, e a aplicação desta metodologia para cálculos de energia de correlação eletrônica utilizando o hamiltoniano de Hartree-Fock como base está ligada a C. Möller e M. S. Plesset[1].

Nesta formulação, o operador hamiltoniano pode ser dividido em duas partes: a parte de zero ordem,  $H_0$ , e que tem autofunções e autovalores conhecidos, e um operador de perturbação,  $v$ , que é um termo puramente eletrônico. Desde que se deseje obter a energia de correlação, pode-se definir  $H_0$  como sendo o hamiltoniano Hartree-Fock, obtendo assim a Teoria da Perturbação de Möller-Plesset (MP).

A essência do método MP, é que o termo de correção da correlação eletrônica pela manipulação de elétrons de orbitais ocupados para orbitais desocupados, concede um espaço maior para os elétrons se movimentarem e, assim, fica mais fácil de os elétrons se evitarem. Desta maneira, o decréscimo na repulsão intereletrônica resulta no abaixamento da energia eletrônica.

A energia exata é expressa como uma soma de infinitas contribuições de complexidade crescente, onde os termos referentes a tais perturbações são agrupados e constituem o operador de  $n$ -ordem (MP $n$ ).

O hamiltoniano é escrito como

$$H = H_0 + v \quad 2.31$$

onde  $H_0$  é o hamiltoniano Hartree-Fock,

$$H_0 = \sum_i f(i) = \sum_i [\mathbf{h}(i) + v^{\text{HF}}(i)] \quad 2.32$$

e

$$v = \sum_{i<j} (r_{ij}^{-1} - v^{\text{HF}}) = \sum_{i<j} r_{ij}^{-1} - \sum_i v^{\text{HF}}(i) \quad 2.33$$

A ideia básica desta formulação, consiste na consideração de que, se podemos realizar um tratamento de um sistema simples, uma versão mais complexa desse sistema, não sendo

muito diferente, pode ser tratada como sendo uma versão perturbada do sistema simples.

Este procedimento pode ser aplicado para um problema constituído de dois sistemas: sistema A e B. Para o sistema A, a equação de Schrödinger pode ser resolvida exatamente, já o sistema B é constituído do sistema A e a resolução não é possível. Considera-se que o sistema B surge por meio de uma perturbação provocada no sistema A. A equação de Schrödinger para o sistema B pode escrita como:

$$H \Psi = E \Psi \quad 2.34$$

sendo que este o operador hamiltoniano é expresso pela equação 2.31, e o operador de perturbação  $v$  pode ser expressa como:

$$v = \lambda H^{(1)} + \lambda^{(2)} H^{(2)} + \lambda^{(3)} H^{(3)} + \dots + \lambda^{(j)} H^{(j)} \quad 2.35$$

onde o parâmetro de perturbação  $\lambda$  é escolhido para que quando a perturbação for removida, obtenha-se o sistema A. Assim os autovalores de energia calculados podem ser expressos por:

$$\varepsilon_i = \varepsilon_i^{(0)} + \lambda \varepsilon_i^{(1)} + \lambda^2 \varepsilon_i^{(2)} + \dots + \lambda^j \varepsilon_i^{(j)} \quad 2.36$$

Se for considerada apenas a primeira excitação, e fazendo uso dos operadores de duas partículas:

$$\begin{aligned} \langle \phi_0 | O_1 | \phi_0 \rangle &= \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N \langle \psi_i \psi_j | \psi_i \psi_j \rangle \\ \langle \phi_0 | O_2 | \phi_0 \rangle &= \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N \langle \psi_i \psi_j | \psi_i \psi_j \rangle \end{aligned} \quad 2.37$$

sendo

$$\begin{aligned} O_1 &= \sum_v v^{\text{HF}} \\ O_2 &= \sum_v \sum_{\mu < \nu} \Gamma_{\mu\nu}^{-1} \end{aligned} \quad 2.38$$

A correção de primeira ordem pode ser expressa como

$$E_0^I = -\frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N \langle \psi_i \psi_j | \psi_i \psi_j \rangle \quad 2.39$$

e a energia, até a correção de primeira ordem, é expressa por:

$$E_0 = E_0^0 + E_0^I = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i + -\frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N \langle \psi_i \psi_j | \psi_i \psi_j \rangle = E_{\text{HF}} \quad 2.40$$

que nada mais é do que a expressão para a energia Hartree-Fock para o estado fundamental.

Para o cálculo da correção de segunda ordem, soma-se ao estado fundamental Hartree-Fock as demais excitações  $|\varphi_a^r\rangle, |\varphi_{ab}^{rs}\rangle \dots |\varphi_{ab\dots}^{rs\dots}\rangle$ . Se cada grupo de excitações for considerada separadamente, as excitações simples são descritas como:

$$\langle \varphi_0 | \mathbf{V} | \varphi_a^r \rangle = \langle \varphi_0 | \mathbf{H} | \varphi_a^r \rangle - \langle \varphi_0 | \mathbf{H}_0 | \varphi_a^r \rangle \quad 2.41$$

Pelo Teorema de Brillouin, o primeiro termo do lado direito da equação 2.41 é nulo, e assim, temos que

$$\langle \varphi_0 | \mathbf{H}_0 | \varphi_a^r \rangle = \sum_i \varepsilon_i \langle \varphi_0 | \varphi_i^r \rangle = 0 \quad 2.42$$

No entanto, para excitações triplas e superiores, as contribuições de energia não são nulas, desde que  $\nu$  contém apenas operadores de um e dois elétrons ( $\nu^{\text{HF}}$  e  $1/r_{\nu\mu}$ ).

Desta maneira, a correção de segunda ordem na formulação da teoria da perturbação é restrita a inclusões das contribuições das excitações duplas não apresentando dependência direta com as excitações simples.

Esta teoria apresenta termos proporcionais ao número  $M$  de partículas, e outros que dependem de  $M^2$ ,  $M^3$ . Os termos lineares são fisicamente aceitáveis, diferentemente dos demais. Foi demonstrado que ocorre o cancelamento destes termos em baixas ordens, e tal comportamento foi estendido para elevadas ordens.

MP5 e elevadas expressões tem sido desenvolvidas, mas MP2 e MP4 são as teorias mais populares.

## 2.7. Aproximação da Interação de Configurações (IC)[2]

No método da interação de configurações, o tratamento da correlação eletrônica é baseado na premissa simples de que se pode melhorar a função de onda de um sistema, pela adição na função de onda HF de termos que representam a promoção de elétrons de orbitais ocupados para orbitais virtuais. O termo HF e os termos adicionais, representam uma configuração eletrônica particular, e a a função de onda total e a estrutura eletrônica do sistema são tratadas como resultados de todas estas configurações possíveis.

A promoção de elétrons, faz com que os elétrons se evitem com mais "facilidade", como discutido no MP $n$ ; a diferença nos métodos MP $n$  e IC, é no tratamento matemático realizado.

Neste método, representa-se a função de onda exata como uma combinação de funções teste  $n$ -eletrônicas, e faz uso do método variacional linear. Se a base utilizada for completa, obtêm-se a energia exata do estado fundamental e de todos os estados excitados (IC completo). Na prática, no entanto, a base é incompleta, e a energia obtida estará sempre acima da energia exata.



Partindo de uma função de onda de  $N$ -elétrons  $\Psi_0$ , pode-se representá-la na forma de um determinante de Slater, como discutido anteriormente, no entanto, um grande número de determinantes de  $N$ -elétrons podem ser montados a partir dos  $2K$  spin orbitais. Os possíveis determinantes incluem  $|\Psi_0\rangle$ , o determinante de um estado excitado simples  $|\Psi_a^r\rangle$ , o determinante de um estado duplamente excitado  $|\Psi_{ab}^{rs}\rangle$ , e todos os demais, constituindo  $M$  determinantes. Pode-se utilizar estas funções de onda de muitos elétrons, como base para a expansão da função de onda de muitos elétrons exata  $|\Phi_0\rangle$ . Se  $|\Psi_0\rangle$  é uma aproximação razoável para  $|\Phi_0\rangle$ , então, pelo princípio variacional, a melhor aproximação para  $|\Phi_0\rangle$  é

$$|\Phi_0\rangle = c_0|\Psi_0\rangle + \sum_{ar} c_a^r|\Psi_a^r\rangle + \sum_{\substack{a<b \\ r<s}} c_{ab}^{rs}|\Psi_{ab}^{rs}\rangle + \sum_{\substack{a<b<c \\ r<s<t}} c_{abc}^{rst}|\Psi_{abc}^{rst}\rangle + \dots \quad 2.43$$

Que é a forma da função de onda do IC completo. Na equação 2.43, os coeficientes  $C_n^m$ , também denominados de funções peso, indicam a contribuição de cada estado eletrônico para  $|\Phi_0\rangle$ .

Mesmo para pequenas moléculas, o número de determinantes formados, é extremamente grande. Assim, a realização de cálculos IC completo, fica limitado aos recursos computacionais existentes.

A energia de correlação do conjunto de base utilizado, é proveniente da diferença entre a energia do mais baixo autovalor ( $\varepsilon_0$ ) e a energia Hartree-Fock ( $E_0$ ). Quando o conjunto de base se aproxima da completeza, a energia de correlação do conjunto de base se aproxima da energia de correlação eletrônica exata.

Para moléculas pequenas, as interações simples e duplas correspondem a maior parte da energia de correlação, e, assim, torna-se útil a restrição do IC para apresentar apenas excitações simples e duplas, formando assim o ICSD. Deve-se lembrar, que as excitações simples não interagem diretamente com o estado fundamental, pelo teorema de Brollouin, mas estas interagem com as excitações duplas, e, portanto, as excitações simples interagem indiretamente com a função de onda do estado fundamental.

Uma característica importante do método IC em relação a outros métodos pós-Hartree-Fock é o fato do mesmo ser variacional, garantindo que a energia eletrônica obtida sempre é maior que a energia real do sistema. O mesmo, no entanto, não pode se afirmado para métodos como  $MP_n$  e CC.

## 2.8. Teoria do Funcional da Densidade[2]

Os métodos *ab initio* e semiempírico calculam a função de onda molecular, já a teoria do funcional da densidade (TFD) não se baseia na função de onda, sendo um funcional da densidade eletrônica ou densidade de carga, ou seja, uma probabilidade por unidade de volume.

A densidade de carga apresenta uma característica bastante importante, em relação aos métodos que utilizam a função de onda, e que a distingue: ela é um funcional da posição apenas, que são 3 variáveis (x, y e z), enquanto uma função de onda de uma molécula com  $n$ -elétrons é funcional de  $4n$  variáveis para cada elétron (3 coordenadas espaciais e uma coordenada de spin).

Pela interpretação de Born, o quadrado da função de onda monoelétrica  $\psi$  em qualquer ponto  $X$ , é a densidade de probabilidade para a função de onda no ponto. No entanto, para funções de onda multieletrônicas, a relação entre a função de onda  $\psi$  e a densidade de eletrônica  $\rho$ , é mais complexa, mas pode-se mostrar que  $\rho(x, y, z)$  esta relacionada com a componente espacial do spin orbital  $\psi_i$  de uma função de onda  $\Psi$  representada por um simples determinante por:

$$\rho = \sum_{i=1}^n n_i |\psi_i|^2 \quad 2.44$$

O somatório é realizado sobre os  $n$  orbitais moleculares ocupados  $\psi_i$ .

Por volta de 1920, Fermi e Dirac, desenvolveram, de maneira independente, a ideia de realizar cálculos atômico e moleculares fazendo uso da densidade eletrônica, seguindo o modelo de um gás de elétrons ideal. Posteriormente, Fermi e Thomas trabalharam em um modelo de átomo baseado em um sistema com potencial positivo, o núcleo, localizado em uma nuvem eletrônica homogênea. Este modelo irrealístico, proporcionou bons resultados atômicos, no entanto, apresentou falhas na representação de moléculas.

Desta forma, o movimento dos elétrons poderia ser considerado como não-correlacionado, e a energia cinética deste sistema poderia ser apresentada como uma aproximação baseada nos elétrons livres, um gás de elétrons ideal por exemplo, descrita pela relação

$$n(r) = N \int d r_2 \cdots \int d r_N \Psi^*(r, r_2, \cdots, r_N) \Psi(r, r_2, \cdots, r_N) \quad 2.45$$

Trabalhos posteriores indicaram que a aproximação utilizada poderia ser utilizada até mesmo para sistemas não homogêneos, proporcionando resultados com certa acurácia.

O trabalho desenvolvido por Thomas e Fermi, mostrou que os elétrons podem ser tratados como partículas independentes, e, desta forma, as interações elétron-elétron aparecem como funcionais de energia eletrostática

$$E_{ee}[n] = \frac{e^2}{2} \int d r \int d r' \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|} \quad 2.46$$

e a energia cinética é representada por

$$T[n] = \int d r t[n(r)] \quad 2.47$$

onde a energia cinética para um sistema de elétrons não interagentes é dada por  $t[n]$ . Tal aproximação é consistente para o caso onde não ocorre um gradiente de densidade, ou seja, quando  $n(r)$  varia pouco no espaço, isso é alcançado em sistemas próximos da homogeneidade.

A energia cinética inicial pode ser representada por

$$T_o[n] = C_K \int d r [n(r)]^{5/3} \quad 2.48$$

onde

$$C_K = 3h(3\pi^2)^{2/3}/20\pi m \quad 2.49$$

Por meio da minimização do funcional  $E[n]$ , obtêm-se a equação de Thomas-Fermi

$$\frac{5}{3}C_K n(r)^{2/3} + e^2 \int d r' \frac{n(r')}{|r-r'|} - V_{\text{ext}}(r) + \lambda = 0 \quad 2.50$$

Como mencionado anteriormente, o método de Thomas-Fermi consegue fornecer bons resultados para propriedades atômicas, no entanto, o mesmo não pode se afirmar quanto a propriedades moleculares. Entretanto, seu desenvolvimento gerou uma base sólida para o desenvolvimento de teorias mais acuradas que utilizassem a densidade de carga para cálculos moleculares.

Hohenberg e Kohn demonstraram teoremas que fundamentaram o desenvolvimento da TFD, e propiciaram o seu desenvolvimento. O primeiro deles, afirma que em um sistema mecânico-quântico estacionário, qualquer observável pode ser calculado exatamente por meio da densidade eletrônica do estado fundamental. O segundo teorema, indica que a densidade do estado fundamental pode ser predita exatamente, utilizando o método variacional. Estes teoremas, a princípio, se aplicam ao estado fundamental e são independentes do tempo,

As deficiências do método de Thomas-Fermi, dentre elas a má descrição da energia cinética dos elétrons e a independência do movimento dos elétrons, proporcionou o refinamento

das propostas de cálculos da energia. Kohn e Shan desenvolveram a relação

$$E[n] = T_0[n] + \int d r n(r)[V_{\text{ext}}(r) + \frac{1}{2}\Phi(r)] + E_{\text{XC}}[n] \quad 2.51$$

onde  $T_0$  é a energia cinética do sistema de densidade  $n$  se não ocorresse a interação eletrônica,  $\Phi$  é o potencial coulombiano clássico para os elétrons, e  $E_{\text{XC}}$  não pode ser determinada exatamente.  $E_{\text{XC}}$  é conhecido com funcional de troca e correlação, e inclui todos os fatores relevantes para a descrição de propriedades do sistema e que não foram incluídos na equação 2.51; dentre eles pode-se citar: o fator de troca eletrônica, a correlação eletrônica, o fator da energia cinética para se atingir  $T_0$ , e a correção de autointeração introduzida pelo potencial coulombiano.

O potencial químico,  $\mu$ , pode ser expresso em termos da densidade eletrônica por

$$\mu = \frac{\delta E[\mathbf{n}(r)]}{n(r)} = \frac{\delta T_0[\mathbf{n}(r)]}{n(r)} + V_{\text{ext}}(r) + U_{\text{el}}(r) + \frac{\delta E_{\text{XC}}[\mathbf{n}(r)]}{n(r)} \quad 2.52$$

e, assim, pode-se definir um potencial efetivo

$$\mu = \frac{\delta E[\mathbf{n}(r)]}{n(r)} = \frac{\delta T_0[\mathbf{n}(r)]}{n(r)} + V_{\text{ef}}(r) \quad 2.53$$

onde alguns termos foram agrupados. Desta forma, o potencial efetivo é descrito por

$$V_{\text{ef}} = V_{\text{ext}}(r) + U_{\text{el}}(r) + V_{\text{XC}}(r) \quad 2.54$$

onde o potencial de troca e correlação é definido como uma derivada funcional

$$V_{\text{XC}} = \frac{\delta E_{\text{EX}}[\mathbf{n}(r)]}{n(r)} \quad 2.55$$

Os orbitais Kohn-Shan são derivados desta equação e são utilizados para calcular a densidade total

$$n(r) = \sum_{i=1}^N |\phi_i^{\text{KS}}(r)|^2 \quad 2.56$$

os orbitais gerados são utilizados para melhorar a descrição do  $V_{\text{ef}}$  e após inicia-se um novo ciclo SCF. Assim, se torna interessante o desenvolvimento de funcionais que apresentem uma melhor descrição de ambientes constituídos de  $n$  elétrons, sendo alvo de muitos grupos de pesquisa.

Para se desenvolver novos funcionais, utiliza-se algumas aproximações iniciais, dentre elas, pode-se considerar o sistema como um gás homogêneo de elétrons. Assim, o funcional, considerado como *Local Density Approximation* (LDA), pode ser expresso por

$$E_X^{\text{LDA}}[n] = \int n(r) \epsilon_N n(r) dr \quad 2.57$$

onde

$$\epsilon_N^{\text{LDA}}[n] = -C_N n^{1/3} \quad \text{e} \quad C_N = \frac{3}{4} \left( \frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \quad 2.58$$

No entanto, tal aproximação apresenta falhas, pois a densidade varia rapidamente ao longo das coordenadas. Assim, surgiu uma aproximação mais elaborada, chamada de *Local Spin Density Approximation* (LSDA), que considera os spin dos elétrons no cálculo da densidade

$$E_X^{\text{LSDA}}[n] = \int n(r) \epsilon_N [n(\alpha, r) n'(\beta, r)] dr \quad 2.59$$

e

$$\epsilon_N^{\text{LSDA}}[n] = -2^{1/3} C_x [n(\alpha)^{1/3} - n(\beta)^{1/3}] \quad 2.60$$

A energia de correlação de um gás uniforme de elétrons pode ser calculada por meio do método de monte Carlo para um sistema com diferentes densidades. No caso da densidade não ser uniforme, se faz necessário a utilização de uma aproximação conhecida como *Generalized Gradient Approximation* (GGA), que faz uso de um gradiente da densidade total.

Alguns funcionais são construídos de forma mista, com um termo proveniente do método HF e outro advindo da TFD, sendo chamados de funcionais híbridos. Um funcional híbrido bastante utilizado é o B3LYP, apresentado a forma

$$E_{\text{XC}}^{\text{B3LYP}} = (1-a) E_X^{\text{LSDA}} + E_X^{\text{HF}} + b E_X^{\text{B88}} + (1-c) E_c^{\text{VWN}} + c E_c^{\text{LYP}} \quad 2.61$$

onde os parâmetros  $a$ ,  $b$  e  $c$  são determinados pelo ajuste de resultados experimentais.

## 2.9. Funções de base[3]

A distribuição eletrônica no átomo pode ser representada de vários modos. Funções hidrogenóides baseadas nas soluções da equação de Schrödinger para o átomo do hidrogênio, funções polinomiais com parâmetros ajustáveis, funções do tipo Slater, e funções do tipo gaussianas, tem sido utilizadas. Destas, as funções do tipo Slater e do tipo gaussianas são matematicamente simples, e elas são usualmente utilizadas como funções de base para cálculos moleculares.

A grande disponibilidade de programas para estrutura eletrônica e o avanço na tecnologia dos computadores, tem proporcionado a utilização de cálculos teóricos como ferramenta de suporte aos pesquisadores experimentais, por meio da utilização de métodos da mecânica quântica para prever e explanar propriedades moleculares. Entretanto, a qualidade das propri-

idades calculadas depende dos dados e dos parâmetros fornecidos aos programas. Os parâmetros fornecidos a cálculos *ab initio* são os que definem as funções dos conjuntos de base requeridas para a expansão dos orbitais moleculares ou a densidade eletrônica.

O passo inicial para cálculos teóricos de átomos e moléculas, é a determinação das funções de onda, que são construídas a partir de um conjunto de funções. Tal conjunto deve apresentar um número de funções que promova uma boa representação do sistema em estudo, e que seja aplicável do ponto de vista computacional. Os conjuntos devem ainda ser flexíveis o suficiente para promover bons resultados sobre uma grande variedade de geometrias moleculares, e ser suficientemente pequeno para apresentar tempos computacionais razoavelmente pequenos.

A utilização de conjuntos de base dotados de um número finito de funções, ocasiona no erro devido ao truncamento, sendo uma importante fonte de erro nos cálculos. Assim, a escolha do conjunto de base a ser utilizado considera a acurácia desejada e o custo computacional associado. O tempo computacional associado depende fortemente do número de funções de base, onde o número de integrais é proporcional a quarta potência do número de funções. Assim, uma pequena diminuição do número de funções pode ocasionar uma diminuição considerável no tempo computacional associado. Desta maneira, existe um grande interesse em encontrar conjuntos de base de tamanho pequeno que produzam resultados com precisão equivalente aqueles alcançados com os grandes conjuntos existentes.

Uma das primeiras funções matemáticas a serem utilizadas em cálculos atômicos, apresentavam comportamento similar aquele ao do orbital atômico do átomo de hidrogênio. Para isso, foi proposto a utilização das funções do tipo Slater (FTS) para realizar a descrição da parte radial dos orbitais atômicos, sendo que estas apresentam a forma:

$$r^{n-1} e^{-\zeta r} Y_{lm}(\theta, \varphi) \quad 2.63$$

Onde  $n$ ,  $l$  e  $m$  são os números quânticos principal, azimutal e magnético, respectivamente,  $Y_{lm}(\theta, \phi)$  é o harmônico esférico correspondente a  $l$  e  $m$ , e  $\zeta$  é o expoente orbital. Estas funções são caracterizadas por um comportamento que se assemelha bastante ao dos orbitais do elemento hidrogênio em regiões próximas e distantes do núcleo. A utilização de tais funções foi interrompida com o aparecimento das funções tipo gaussianas (FTG), que apresentam dependência em relação a  $r^2$ , que se tornaram as funções majoritariamente utilizada na geração de conjuntos de base. O principal motivo para o desuso das FTS, deve-se a complexidade a elas associada nas integrais multicêntricas geradas em cálculos moleculares.

As FTG's apresentam a forma

$$r^{n-1} e^{-\alpha r^2} Y_{lm}(\theta, \varphi) \quad 2.64$$

Onde  $\alpha$  é o expoente FTG,  $l$  e  $m$  são os números quânticos azimutal e magnético, respectivamente, e  $n$  é expresso por

$$n = l + 1, l + 3, l + 5, \dots \quad 2.65$$

Em muitos casos, as FTG em coordenadas cartesianas são utilizadas por apresentarem uma característica peculiar: o fato do produto de um conjunto de FTG's gerar uma FTG centrada em um único ponto, o que facilita o cálculo de integrais multicêntricas. No entanto, o comportamento das FTG's é menos acurado que o apresentado pelas FTS's, entretanto, as primeiras são extensamente utilizadas devido a maior facilidade no cálculo das integrais multicêntricas.

## 2.10. Método da Coordenada Geradora Hartree-Fock

Na década de 1950, Griffin, Hill e Wheeler desenvolveram o método da coordenada geradora (CG), que surgiu como uma ferramenta inovadora para a solução da equação Griffin-Hill-Wheeler (GHW). Todavia, Mohallem mostrou que se a discretização for aplicada com o propósito de obter a melhor integração numérica da equação de GHW, em vez de escolher os pontos de discretização com critério variacional, a capacidade total do método CG é aumentada[4].

Em 1986, o método da coordenada geradora Hartree-Fock (MCGHF) introduziu uma nova técnica para a geração de funções FTG's e FTS's[5]. Desde então, o MCGHF se tornou uma técnica poderosa na geração de FTG's e FTS's para serem utilizadas em cálculos atômicos e moleculares. Aplicou-se o MCGHF, obtendo-se sucesso, na geração de conjuntos de bases gaussianas universais (do inglês "*Universal Gaussian Basis Set*", UGBS's) e conjuntos de base gaussianas adaptadas (do inglês "*Adapted Gaussian Basis Set*", AGBS's), para átomos leves e pesados. Adicionalmente, Castro e Jorge geraram UGBS's para todos os átomos da tabela periódica por meio do método MCGHF[6][7].

Jorge e Castro introduziram uma modificação no método MCGHF, que produziu melhoramento da energia HF atômica sem adição de novas funções de base[8].

A proposta do método CG 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 eletrônicos[9].

O método de construção da MCGHF proposto por Mohallem et al, utiliza a forma de construção de uma função de onda descrito no método CG original, combinada com o método HF através da relação

$$\psi_i(l) = \int \phi_i(l, \alpha) f_i(\alpha) d\alpha, \quad i = 1, \dots, n, \quad 2.66$$

onde  $\phi_i$  são as funções geradoras (que podem ser FTG's, FTS's, ou outros tipos de funções),  $f_i$  são as funções peso, e  $\alpha$  é a coordenada geradora (que depende do tipo do problema que está sendo descrito) e  $n$  é o número de partículas. Utilizando equação 2.66 para a construção do determinante de Slater para funções de onda multieletrônicas, a minimização da energia total,  $E$ , com respeito  $f_i$ , a variação do valor da energia total média  $\langle E \rangle$  com respeito aos vários  $\psi_i$  leva para as equações de Griffin-Hill-Wheeler-Hartree-Fock (GHW-HF)

$$\int [F(\alpha, \beta) - \varepsilon_i S(\alpha, \beta)] f_i(\beta) d\beta = 0, \quad i = 1, \dots, n \quad 2.67$$

onde  $\varepsilon_i$  são os autovalores das energias orbitais, e  $F(\alpha, \beta)$  e  $S(\alpha, \beta)$  são os núcleos de Fock e de sobreposição (*overlap*), respectivamente.

A resolução da equação 2.67 pode ser realizada de duas maneiras: por meio da técnica de recobrimento gaussiano[10] e a utilização de técnicas de discretização[11].

A técnica de recobrimento gaussiano apresenta algumas dificuldades quanto a sua utilização, e desta maneira, é mais vantajosa a implementação das técnicas de discretização. Na prática pode-se utilizar duas técnicas de discretização para a resolução da equação 2.67: 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 o fato da preservação do caráter integral da equação 2.67.

Fazendo uso da DI, Mohallem implementou uma troca de rótulos, ou reescalonamento do espaço a ser integrado, isto por meio da seguinte relação

$$\Omega = \ln \alpha / A, \quad A = 6 \quad 2.68$$

onde  $\alpha$  são os expoentes orbitais (representados, no caso deste trabalho, pelos expoentes da FTG's), e  $A$  é um parâmetro de escala determinado numericamente. A nova coordenada espacial gerada  $\Omega$  é discretizada para cada simetria ( $s, p, d, f, \dots$ ) em uma malha igualmente espaçada  $\{\Omega_i\}$

$$\Omega_K = \ln \alpha / A = \Omega_{min} + (K - 1) \Delta\Omega, \quad K = 1, \dots, N \quad 2.69$$



onde  $N$  corresponde ao número de pontos de discretizações definidas no tamanho do conjunto de base,  $\Omega_{min}$  é o ponto inicial, e  $\Delta\Omega$  é o incremento. Assim, o MCGHF original corresponde ao uso de apenas uma sequência aritmética de pontos igualmente espaçados  $\{\Omega_i\}$  para gerar funções de base gaussianas unicamente otimizadas[12], havendo variados métodos de geração de funções de base pelo método CG[4][13].

O melhoramento buscado, foi alcançado por meio da utilização de uma nova estratégia para a discretização, permitindo desta maneira que conjuntos de base de melhor qualidade e menor tamanho pudessem ser assim gerados[14].

A nova proposta se baseia na forma de discretização do espaço representada pela equação 2.69, sendo escrita como uma expansão polinomial

$$\Omega_K = \ln \alpha/A = \Omega_{min} + (K - 1)\Delta\Omega_1 + (K - 1)^2\Delta\Omega_2 + \dots + (K - 1)^q\Delta\Omega_q \quad 2.70$$

Desta maneira, os expoentes de cada FTG podem ser encontrados através da relação

$$\alpha_k = \exp\{A[\Omega_{min} + (K - 1)\Delta\Omega_1 + (K - 1)^2\Delta\Omega_2 + \dots + (K - 1)^q\Delta\Omega_q]\} \quad 2.71$$

Através da implementação de equação 2.70 e 2.71 no MCGHF original, obtêm-se algumas vantagens, dentre elas merece realce o fato de que a malha gerada não apresenta seus pontos igualmente espaçados. Este é um fator bastante relevante, pois assim permite a construção de conjunto de base mais flexíveis em relação aos pontos a serem utilizados durante na integração. Sendo que este novo método apresentado, é denominado p-MCGHF.

Esta flexibilidade se traduz em uma redução significativa de tamanho do conjunto de base, que por sua vez, acarreta em uma consequente diminuição do custo computacional envolvido. Assim, pode ser mostrado[14] que a utilização dessa metodologia conduz a uma diminuição do tamanho do conjunto de base, sem, no entanto, comprometer a qualidade apresentada por este.

## 2.11. Trabalhos desenvolvidos com o MCGHF

Vários trabalhos foram realizados utilizando o método da coordenada geradora desde o seu desenvolvimento, sendo tema de dissertações e teses e reportados em publicações. Neste tópico será descritos algumas das publicações desenvolvidas.

Jorge, Castro e Silva[15] desenvolveram conjuntos de bases universais para os átomos H até La. Conjuntos de bases universais utilizando funções tipo Slater foram geradas por Jorge e Martins[16] para os elementos H até Xe. Jorge, Castro e Silva[17] desenvolveram conjuntos

de bases gaussianas universais para os elementos do Ce até Lr.

Bases gaussianas acuradas foram geradas por Castro, Jorge e Pinheiro[18] com uma modificação do MCG que nominaram método da coordenada geradora Hartree-Fock melhorado, para átomos neutros, cátions monovalentes e ânions monovalentes da segunda fila. Jorge e Muniz[19] desenvolveram conjuntos de bases gaussianas adaptadas para os átomos de H até Xe. Conjuntos de base gaussianas adaptadas foram desenvolvidas por Jorge, Librelon e Canal Neto[20] para os elementos Cs - Lr.

Jorge e Fantin[21] geraram funções de base de funções tipo Slater para cátions  $\text{He}^+$  -  $\text{Xe}^+$  e ânions  $\text{H}^-$  -  $\text{I}^-$ . Funções de base gaussianas universais foram desenvolvidas por Jorge e Franco[22] e aplicadas em cálculos de cátions  $\text{He}^+$  -  $\text{Xe}^+$  e ânions  $\text{H}^-$  -  $\text{I}^-$ . Pinheiro, Jorge e Castro[23] geraram bases gaussianas acuradas para os elementos da primeira fila da tabela periódica, contraídas e polarizadas as mesmas.

Jorge e Castro[24] realizaram um estudo sobre a melhoria realizada no MCGHF na geração de conjuntos de base aritméticos para elementos da primeira fila, provando a melhoria proporcionada pela modificação do método. Conjuntos de base gaussianos foram desenvolvidos por Canal Neto, Jorge e Castro[25] utilizando o MCHGF melhorado. Canal Neto, Rodrigues, Jorge e Castro[26] geraram conjuntos de base gaussianas para baixos estados excitados dos elementos He - Kr. Funções de base gaussianas foram desenvolvidas por Canal Neto, Muniz, Centoducatte e Jorge[27]. Campos, Ceolin, Canal Neto e Pansini[28] geraram conjuntos relativístico de base de qualidade sêxtupla zeta com funções de polarização para os elementos H - Ar.

Haiduke, Macedo, Barbosa, Morgon, Silva[29] analisaram os resultados encontrados para conjuntos de base relativísticos gerados pelo p-MCGHF de metais alcalinos e gases nobres. Haiduke e Silva[30] geraram conjuntos de base gaussianas relativísticas para o elementos de H - Xe, utilizando a versão polinomial do método da coordenada geradora Hartree-Fock. Haiduke e Silva[31] desenvolveram conjuntos de base gaussianas relativísticas para os elementos Cs - Rn. Macedo, Borin e Silva[32] desenvolveram e aplicaram conjuntos de base relativísticos para os elementos Lr - Uuo.

## 2.12. Contração do Conjunto de Base

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

A escolha de um conjunto de base, bem como a sua construção, deve levar em consideração dois fatores que são opostos, do ponto de vista da obtenção de resultados. Se, por um lado, o melhor conjunto de base seria representado por um conjunto de base infinito, por outro as condições técnicas impedem o uso e até mesmo a construção de um conjunto de base deste tipo. Desta forma, a busca por conjuntos de base está colocada entre encontrar um conjunto de tamanho viável, dentro das condições técnicas existentes (capacidade de computação), e entre a obtenção de resultados confiáveis.

Tendo em vista estas escolhas, os conjuntos de base construídos passam por um processo de contração. Este processo se baseia no fato de que funções que contribuam necessariamente para determinado orbital podem ser agrupadas, e desta forma diminuindo o esforço computacional. Isto é válido ao considerar-se que existem funções no conjunto de base gerado que descreverão apenas orbitais da região mais interna no átomo, sendo assim importante para a determinação de propriedades atômicas; no entanto, quando se trata de ligações químicas, os elétrons que necessitam ter seu comportamento melhor descrito, são os de valência. Desta maneira, os expoentes que estão descrevendo uma função mais interna podem ser contraídos, tendo-se a opção de manter a região de valência com um maior número de funções, para se melhor descrever as ligações químicas. O termo contração significa que é realizada uma combinação linear de um conjunto de funções que são utilizadas com o uma função de base.

Existem dois tipos de métodos de contração que podem ser utilizados para este fim. O Método da Contração Segmentada[33], desenvolvido por Dunning, que utiliza a partição do conjunto de base primitivo em grupos nos quais os expoentes que contribuem significativamente para determinado orbital são colocados juntos. Este procedimento apresenta a vantagem de ser facilmente implementado, exigir pouco esforço computacional, e estar relativamente difundido entre os pesquisadores da área. Contudo, apresenta a desvantagem de não levar em consideração que o mesmo expoente orbital pode ser significativo para mais de um orbital de mesma simetria; neste caso, tal expoente deveria ser duplicado (no caso de ser significativo para dois orbitais) ou mantido não contraído. Tal procedimento aumenta o número de

primitivas e de funções de base, no caso da repetição do expoente ou, ainda, pode comprometer o procedimento de contração, caso o conjunto de base primitivo seja de reduzida dimensão. Um outro fator importante a ser levado em consideração é o fato de que a dimensão do conjunto contraído não deve ser inferior a metade da dimensão do conjunto de base primitivo, para que não haja grandes perdas na descrição da energia eletrônica não-relativística do sistema[33].

Na tentativa de contornar este obstáculo, surgiu em 1973, outro método de contração desenvolvido por Raffenetti[34], denominado Método da Contração Geral. O caminho seguido por este método leva a um esforço computacional maior para o desenvolvimento do conjunto de base contraído, no entanto, tem como resultado, conjuntos de base que não necessitam da duplicação de expoentes importantes para a descrição de mais de um orbital. Tal comportamento deve-se inteiramente ao fato de que todos os expoentes são utilizados para a geração de cada função de base contraída para cada orbital.

Desta forma, devido ao custo computacional diretamente relacionado ao número de funções de base, é imperativo que se proceda a uma contração do conjunto de base primitivo para a utilização, principalmente, em cálculos moleculares. A escolha do método a ser utilizado fica sendo uma escolha particular, guiada, no entanto, por alguns fatores entre os quais a disponibilidade de um ou outro método.

Em 1995, Hashimoto, Hirao e Tatewaki[35] publicaram um estudo sobre a forma de contração dos conjunto de base consistentes com a correlação, propostos por Dunning. Segundo os autores, o esquema de contração seguido por Dunning e o esquema de Raffenetti, ou seja, expoentes contraídos para cada orbital SCF ocupado e primitivas mais externas não contraídas, poderia ser melhorado ainda mais, retirando tais primitivas do conjunto contraído, sem perda de energia, diminuindo, assim, o tempo computacional gasto em cálculos de gradiente de energia SCF na otimização de geometrias e, também, em cálculos SCF diretos, nos quais as integrais de dois elétrons são computadas a cada iteração.

Este procedimento, por si só vantajoso, foi melhorado ainda mais por Davidson[36] que propôs uma forma de eliminação gaussiana para retirar expoentes do conjunto contraído. Desta maneira, por meio de um procedimento de subtração de múltiplos dos coeficientes, alguns expoentes seriam eliminados do conjunto contraído, sem perda na descrição da energia total do sistema.

### 2.13. Funções de Polarização

Para os conjuntos de base proporcionarem resultados mais acurados, serem flexíveis e propiciarem a descrição do fenômeno da correlação eletrônica[3], necessita-se adicionar funções de polarização. Tais funções são adicionadas nos conjuntos de base contraídos, e estas “polarizam/deformam” as funções presentes nos mesmos. A polarização ocorre por meio de uma mistura entre as funções formadoras do conjunto de base contraído e as de polarização, gerando funções que podem ser consideradas como “híbridas”. É empiricamente comprovado que a adição de funções de polarização se torna mais importante a medida que os átomos se tornam mais pesados[1].

Funções de polarização são funções de momento angular maior do que o apresentado pelos orbitais ocupados no estado fundamental do átomo. No átomo de ferro, que apresenta apenas orbitais  $s$ ,  $p$  e  $d$  ocupados no seu estado fundamental, as funções de simetria  $f$ ,  $g$ ,  $h$ ,  $i...$  são consideradas funções de polarização para este elemento. A adição de tais funções não pode ser realizada com cálculos Hartree-Fock, sendo utilizados cálculos de correlação eletrônica para tal fim.

As funções de polarização auxiliam na representação da ocorrência da deformação da nuvem eletrônica dos orbitais de valência durante a formação das ligações químicas e de algumas propriedades moleculares. Estas funções ajudam a função de onda total abranger o espaço de maneira mais efetiva, isso resulta em pouca energia adicional, mas geometrias e frequências vibracionais mais precisas.

É possível obter bons resultados de propriedades químicas de moléculas, tais como, energia de dissociação, momentos dipolares, etc..., através da inclusão de funções de polarização à base. A adição destas funções, acarreta em um conseqüente aumento do custo computacional, pois a adição de uma função de polarização do tipo  $d$  ocasiona na adição de 5 funções de base em cada átomo, e assim sucessivamente para as demais simetrias[37].

### 3. OBJETIVOS

#### 3.1 Objetivos Gerais

- Gerar bases atômicas acuradas de qualidade sêxtupla zeta (6 $\zeta$ ) para elementos representativos do quarto período da tabela periódica e o elemento Zinco.
- Aplicar os conjuntos de base gerados em cálculos moleculares comparando com o conjunto de base quártupla zeta de Dunning (cc-pV5Z).

#### 3.2 Objetivos Específicos

- Obter bases atômicas estendidas com valores de diferença da energia total menor que 1 *mHartree* comparado aos valores obtidos pelo método Hartree-Fock Numérico (NHF)
- Realizar a contração das bases atômicas em nível 6 $\zeta$  mantendo a mesma acurácia das bases estendidas em relação ao HFN.
- Polarizar as bases contraídas pela adição de diferentes conjuntos de polarização.
- Aplicar as bases geradas em cálculos moleculares, e comparar com resultados obtidos com as bases altamente polarizadas cc-pV5Z (3f2g1h).

## 4. METODOLOGIA

A obtenção das bases atômicas procede-se seguindo 3 etapas: (1) a geração do conjunto de base estendido, (2) a contração do conjunto e (3) polarização do conjunto de base.

Os conjuntos de base foram desenvolvidos utilizando o pacote computacional ATOMSCF adaptado[38], gerando bases atômicas do tipo gaussianas.

O processo de contração das bases geradas, foi desenvolvido seguindo o modelo proposto por Davidson[36], por meio do programa de contração de base denominado CONTRACT[39], desenvolvido pelo professor Dr. Roberto Luiz Andrade Haiduke do IQSC-USP. Para testar a contração realizada, utilizou-se o *software* livre GAMESS[40] (*General Atomic and Molecular Electronic Structure System*). Na sequência, os dados gerados foram comparados com os resultados Hartree-Fock Numérico (NHF)[41].

Os conjuntos contraídos mostrados na Tabela 1, apresentam 5 funções não contraídas, sendo, portanto, conjuntos de base de qualidade  $6\zeta$  na valência; pois existem 6 funções descrevendo a região da valência. Quanto maior o número de funções a serem utilizadas para descrever a camada de valência do átomo, o conjunto de base tende a ser mais flexível e acurado, em contrapartida, tende a ter um maior custo computacional associado.

O critério para se avaliar a qualidade do conjunto de base contraído é de que o mesmo tenha a mesma acurácia que o respectivo conjunto de base na forma estendida. Desta maneira, se a acurácia requerida para o conjunto de base na forma estendida é de uma diferença ( $\Delta E$ ) de energia eletrônica não relativística total inferior a 1 miliHartree ( $mE_h$ ) em relação ao HFN[41], o conjunto de base na sua forma contraída deve representar, também, a energia eletrônica total não relativística com um  $\Delta E$  inferior a  $1 mE_h$  e muito próximo aquele encontrado para a sua base estendida.

Para a adição de funções de polarização nas bases geradas, foi empregado o método de interação de configuração com excitações simples e duplas (CISD), no *software* Gaussian 2003 [42]. Obtivemos 3 conjuntos de base distintos para o mesmo elemento, dotados do mesmo conjunto de base atômico contraído e conjuntos de polarização com diferentes tamanhos. A partir do conjunto contraído para qualidade  $6\zeta$ , foram gerados a fim de se estudar a influência do tamanho do conjunto de polarização nos resultados encontrados em cálculos moleculares (energia eletrônica não relativística, frequências vibracionais, parâmetros estruturais, tempo computacional). No conjunto de base do elemento H foram adicionados os conjuntos de

polarização  $2p1d$  (MCGHF-6 $\zeta$ - $2p1d$ ),  $3p1d$  (MCGHF-6 $\zeta$ - $3p1d$ ) e  $3p2d1f$  (MCGHF-6 $\zeta$ - $3p2d1f$ ); nos conjuntos relativos aos elementos K e Ca, acrescentou-se os conjuntos de polarização  $2d1f$  (MCGHF-6 $\zeta$ - $2d1f$ ),  $3d1f$  (MCGHF-6 $\zeta$ - $3d1f$ ) e  $3d2f1g$  (MCGHF-6 $\zeta$ - $3d2f1g$ ); para os conjuntos de base dos elementos Zn - Kr foram adicionados os conjuntos de polarização  $2f1g$  (MCGHF-6 $\zeta$ - $2f1g$ ),  $3f1g$  (MCGHF-6 $\zeta$ - $3f1g$ ) e  $3f2g1h$  (MCGHF-6 $\zeta$ - $3f2g1h$ ).

Dessa maneira, foram geradas bases para os elementos H, Zn e representativos do quarto período da tabela periódica (K, Ca, Zn – Kr), e aplicadas em cálculos moleculares em diferentes níveis de teoria, com o fito de testar a qualidade das bases geradas. As geometrias das moléculas trabalhadas se encontram descritas na tabela 1. A aplicação das bases atômicas geradas foi realizada por meio da utilização do pacote computacional Gaussian 2003 [42]. Como base de comparação buscou-se dados experimentais no site <http://cccbn.nist.gov>[43], bem como *Handbook* de físico-química[44], com o objetivo de se encontrar dados experimentais dos sistemas estudados.

Todos os cálculos foram realizados com os recursos do Grupo de Química Computacional da Unicentro, sendo que os computadores são AMD Athlon 64 X2 Dual Core 5000 +, com 2 GB de memória RAM e 160 GB de memória de HD; AMD FX-4100 Quad-Core, com 16 GB de memória RAM e 2 TB de HD

O procedimento, descrito acima, se encontra ilustrado na figura 2 na forma de fluxograma.

Tabela 1. Geometrias das moléculas trabalhadas.

<b>Geometria</b>	<b>Molécula</b>
Linear	H <sub>2</sub> , KH, KBr, CaH <sub>2</sub> , CaBr <sub>2</sub> , ZnH <sub>2</sub> , ZnBr <sub>2</sub> , GaH, GaBr, Ge <sub>2</sub> , GeSe, As <sub>2</sub> , AsH, AsBr, Se <sub>2</sub> , HBr, Br <sub>2</sub>
Angular	GeH <sub>2</sub> , GeBr <sub>2</sub> , Se <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> Se
Trigonal planar	GaH <sub>3</sub>
Piramidal	AsH <sub>3</sub> , AsBr <sub>3</sub>
Tetraédrica	GeH <sub>4</sub> , GeBr <sub>4</sub> , Ge <sub>2</sub> H <sub>6</sub> , GeHBr <sub>3</sub> , GeH <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> , GeH <sub>3</sub> Br,
Conformação cadeira	Se <sub>6</sub>
Bipirâmide trigonal	Ge <sub>6</sub>
Cíclico	Ge <sub>3</sub> H <sub>6</sub>



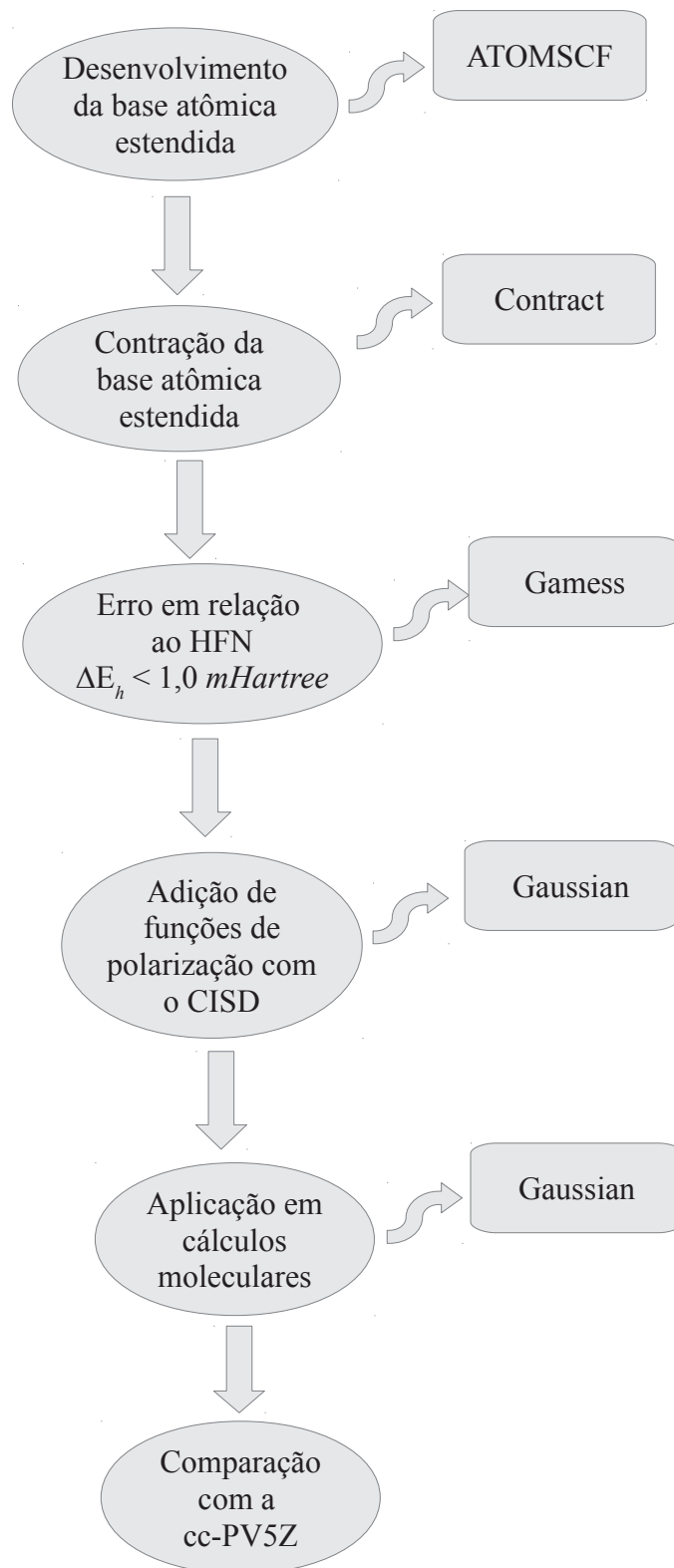


Figura 2. Fluxograma da metodologia.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1. Introdução

A construção de conjuntos de base tem sido o objetivo de vários grupos de pesquisa. Tal elaboração é norteada por dois objetivos principais: (1) construir conjuntos de base acurados e (2) que promovam um baixo custo computacional. Nesta perspectiva, desenvolveu-se o método da Coordenada Geradora Hartree-Fock (MCGHF)[45]; onde a técnica foi posteriormente melhorada por Barbosa e da Silva[46], gerando o método da coordenada geradora Hartree-Fock na versão polinomial (p-MCGHF).

A construção de conjuntos de base de alta qualidade é de fundamental importância para que se possa obter resultados acurados; mas para isso, ocorre a necessidade de adicionar funções especiais aos conjuntos de base, ou seja, funções de polarização para descrever a deformação da nuvem eletrônica e a energia de correlação eletrônica em cálculos pós-Hartree-Fock. A adição de tais funções torna os cálculos mais precisos, mas, aumentam o tempo computacional consideravelmente, além de ser a etapa mais demorada da obtenção do conjunto de base. Para diminuir a influência da adição de funções de polarização no tempo computacional, os conjuntos de base deste trabalho, utilizam a estratégia de que uma melhor representação da camada de valência pode acarretar uma diminuição do número de funções de polarização a serem adicionadas[47], e um aumento na acurácia dos mesmos. Assim, foram gerados conjuntos de base de qualidade  $6\zeta$  (sêxtupla zeta) para os elementos H, K, Ca, Zn, Ga, Ge, As, Se, Br e Kr (H, K, Ca, Zn - Kr), e, posteriormente, adicionou-se diferentes conjuntos de polarização.

Para confirmar esta afirmativa e provar a qualidade dos conjuntos de base gerados, foram realizados vários testes envolvendo uma série de moléculas constituídas pelos elementos H, K, Ca, Zn - Kr, utilizando as metodologias HF, os funcionais híbridos B3LYP e B3PW91 e a metodologia pós-Hartree-Fock MP2 (para algumas moléculas). Como ponto de comparação, foram utilizados os conjuntos de base cc-PV5Z[48], [49], [50], [51]. Entretanto, antes de mostrar os resultados encontrados, apresentar-se-á, detalhadamente, o procedimento de desenvolvimento dos conjuntos de base gerados neste trabalho.

## 5.2. Conjunto de base atômico

O desenvolvimento de conjuntos de base de alta acurácia segue uma metodologia baseada em três passos principais: (1) construção do conjunto de base na forma estendida, (2) contração do conjunto de base estendido e (3) adição de funções de polarização ao conjunto de base contraído.

### 5.2.1. Desenvolvimento do conjunto de base atômico estendido

O conjunto de base deve ser construído de acordo com a metodologia a ser escolhida, onde se optou pela utilização da metodologia p-MCGHF. Tendo em vista que o objetivo principal do trabalho é a geração de conjuntos de base acurados, o tamanho do conjunto de base, ou seja, o número de funções que o compõem, deve ser compatível com a acurácia requerida.

Tendo o fator precisão como norteador do processo de geração dos conjuntos de base, fixou-se que os conjuntos de base gerados deveriam apresentar uma diferença ( $\Delta E$ ) da energia eletrônica atômica não relativística total inferior a 1 miliHartree ( $mE_h$ ) em comparação ao Hartree-Fock Numérico (HFN) ( $\Delta E < 1 mE_h$ )[41]. Para o elemento H, o  $\Delta E$  buscado foi inferior, já que a energia eletrônica atômica não relativística numérica deste elemento ser bastante inferior à dos demais elementos trabalhados (K, Ca, Zn - Kr). Desta maneira, o H exigiu um tratamento mais preciso, pois o erro relativo de  $1 mE_h$  para o conjunto do elemento H é muito grande para a acurácia requerida nos conjuntos de base gerados.

A construção dos conjuntos de base foi realizada de maneira a estes possuírem o menor número de funções, de modo a apresentarem o menor custo computacional associado, mas com a acurácia desejada. Desta maneira, o conjunto de base para o elemento H é composto de 12 funções de simetria *s* (em notação mais compacta:  $12s$ ). Para os elementos K e Ca, os conjuntos gerados são compostos de  $22s14p$ . O conjunto para o elemento Zn, possui  $22s14p10d$ . Para os demais elementos (Ga - Kr), os conjuntos de base são  $22s16p10d$ .

O elemento H não faz parte do foco do trabalho, no entanto, desenvolveu-se conjuntos de base para tal elemento com o intuito de utilizá-los na aplicação em cálculos moleculares de hidretos, na fase final do trabalho. Assim, com o desenvolvimento de conjuntos de base para o elemento H pode-se aplicar os demais conjuntos gerados em um número maior de moléculas, com o fito de provar a qualidade destes, já que todos os demais elementos formam compostos com o H. O conjunto de base estendido gerado para o elemento H é consideravelmente gran-

de, de maneira a se garantir que os conjuntos de base deste elemento não apresentem grande influência nos resultados encontrados para os hidretos, de modo a se avaliar prioritariamente a qualidade dos conjuntos de base gerados para os elementos pesados (K, Ca, Zn - Kr).

A diferença nos tamanhos dos conjuntos de base estendidos gerados varia de acordo com o número de orbitais presentes no elemento; por exemplo, para o elemento Zn o conjunto de base de dimensão  $22s14p10d$  tem acurácia muito próxima a dos conjuntos  $22s16p10d$  gerados para os elementos Ga - Kr. Nestes últimos, um número maior de funções  $p$  se faz necessário para promover a descrição com mesma acurácia de uma região maior do espaço, pois os elementos Ga - Kr tem um orbital  $p$  em adição.

Os resultados mostrados na Tabela 1, apêndice A, mostram as energias atômicas não relativísticas alcançadas com a utilização dos conjuntos de base gerados, assim como a comparação destes com os valores numérico encontrados na literatura[41]. Nota-se que os valores obtidos estão dentro do limite estabelecido, no que tange a comparação com os valores numéricos (HFN) apresentados pela literatura[41]. Como se pode observar na Tabela 1, o  $\Delta E$  varia muito pouco entre os elementos Ga - Kr, sendo que para estes foram gerados conjuntos de base de mesmo tamanho ( $22s16p10d$ ) mas eles possuem diferentes número de elétrons. Deste modo, o p-MCGHF mostra-se com uma metodologia bastante poderosa e flexível, pois possibilitou a geração de conjuntos de base de tamanho fixo para elementos com um número crescente de elétrons, mas com a mesma acurácia no que se refere a energia eletrônica atômica não relativística.

Para o elemento Kr, gerou-se conjuntos de base com o intuito de se desenvolver conjuntos de base para todos os elementos representativos do quarto período e para o Zn; já que o elemento Kr não forma compostos, em condições normais, e assim o conjunto gerado apresenta aplicação restrita.

### 5.2.2. Contração do conjunto de base atômico estendido

É razoável de se argumentar que a etapa inicial apresenta elevada importância na construção de conjuntos de base, já que se o conjunto partir de funções primitivas de boa qualidade proporcionam a geração de bons conjuntos de base contraídos e polarizados.

Os conjuntos gerados neste trabalho, na sua forma estendida, apresentam um número relativamente elevado de funções, o que, conseqüentemente, acarreta um custo computacional bastante elevado na aplicação em cálculos de sistemas moleculares. Assim, torna-se útil e in-

dispensável a utilização de um processo de contração dos conjuntos de base estendidos.

Dentre as várias metodologias a serem empregadas para tal finalidade, fez-se a escolha do método de contração geral[34] proposto por Davidson[36] por meio do *software* CONTRACT[38]. Esta metodologia faz uso da eliminação gaussiana, que torna os conjuntos dotados de um menor número de funções primitivas, o que diminui o tempo computacional associado sem ocasionar perda significativa no poder de descrição do mesmo.

A região da valência é de grande importância na descrição de propriedades moleculares. Para atender tal importância, as funções primitivas com expoentes mais difusos ( $\alpha$ ) são deixadas fora do processo de contração.

### 5.2.3. Polarização dos Conjuntos de Base Atômicos Contraídos

Para o conjunto de base possibilitar uma boa descrição de propriedades atômicas e moleculares, a adição de funções de polarização torna-se importante e indispensável. Desta maneira, a adição de um conjunto de polarização pode proporcionar a obtenção de resultados com elevada precisão e acurácia, onde um número superior de funções de polarização pode levar a obtenção de resultados melhores, principalmente de propriedades de difícil descrição, como momento de dipolo, por exemplo. Em contrapartida, tais conjuntos de polarização ocasionam um aumento considerável no custo computacional, que é diretamente proporcional ao tamanho do conjunto de base (contraído e polarizado), ao tamanho do sistema tratado e o nível de cálculo realizado (Hartree-Fock, DFT, Pós-Hartree-Fock). O aumento expressivo no tempo computacional se deve ao fato de que as funções de base consideram a degenerescência, assim, quando se adiciona uma função de polarização de simetria  $g$ , está se adicionando 9 funções de base, e além disso, estas 9 funções de base adicionadas são de mais elevada complexidade e, portanto, mais difíceis de serem resolvidas.

Como teste sobre o comportamento de conjuntos dotados de conjuntos de polarização superiores, foi desenvolvido um conjunto de polarização  $4f2g1h$  para o elemento Br. Para identificar a capacidade de descrição deste, aplicou-se no cálculo da molécula de  $\text{Br}_2$  com o método B3LYP, da mesma maneira que os demais conjuntos gerados. Os resultados encontrados são apresentados na Tabela 3.

Tabela 3. Comparação do Conjuntos de Polarização.

Molécula	Método	Conjunto de Base	D (lig.) Å	DPRE (%)	Tempo Computacional	Energia	
						$E_h$ (Hartree)	$\Delta E$ ( $mE_h$ )
Br <sub>2</sub>	B3LYP	MCGHF-6Z-2f1g	2,3178	1,613	26 min 29 s	-5148,4747144	
		MCGHF-6Z-3f1g	2,3179	1,605	27 min 14 s	-5148,4749825	0,2681
		MCGHF-6Z-3f2g1h	2,3175	1,600	1 h 16 min 21 s	-5148,4751063	0,3919
		MCGHF-6Z-4f2g1h	2,3175	1,600	1 h 36 min 55 s	-5148,4752662	0,5518

\* DPRE – Desvio percentual em relação ao experimental.

A análise da Tabela 3 revela que o custo computacional do conjunto de base MCGHF-6Z-4f2g1h é cerca de 4 vezes maior ao do conjunto MCGHF-6Z-2f1g (27%), promovendo a mesma precisão no parâmetro estrutural e uma acurácia levemente superior na energia eletrônica, no entanto, os resultados encontrados não justificam a utilização do conjunto MCGHF-6Z-4f2g1h.

### 5.3. Aplicação dos conjuntos de base gerados

Após os conjuntos de base serem gerados, contraídos e polarizados, desenvolvendo assim os 3 conjuntos de base, necessita-se testar a qualidade dos mesmos, ou seja, mensurar a eficácia na descrição de sistemas moleculares. Como intuito de se avaliar os conjuntos de base, estes foram aplicado em cálculos de um número relativamente extenso de moléculas e em alguns níveis de teoria. O conjunto de moléculas escolhido foi determinado seguindo 3 fatores: (1) moléculas para todos os elementos; (2) o tamanho das moléculas, pois a aplicação do conjunto de base cc-PV5Z em moléculas grandes demanda um esforço computacional bastante elevado; (3) moléculas com dados experimentais disponíveis para, assim, se analisar com mais precisão os resultados encontrados.

O tempo computacional (tempo de processamento descrito no arquivo de saída do cálculo) é um parâmetro importante, pois é inviável a utilização de conjuntos de bases com um número de funções primitivas muito grande, acarretando em tempos computacionais muito elevados. Reiterando que um dos temas motivadores deste trabalho é o desenvolvimento de conjuntos de base de extensão moderada que produzam resultados acurados com tempos computacionais poucos extensos. A energia eletrônica nos indica o quanto o conjunto de base se aproximou da descrição mais completa do sistema, sendo que pelo teorema variacional quanto

mais negativa for à energia mensurada melhor é a descrição do sistema, e, assim, a diferença de energia indica qual dos conjuntos promove a melhor descrição. O conjunto de base cc-PV5Z é o ponto de referência dos conjuntos de base desenvolvidos neste trabalho, e, assim, o parâmetro para a comparação. Quando a diferença de energia estimada for um valor negativo informará que o conjunto de base cc-PV5Z estimou a energia eletrônica mais precisamente e, quando o valor da diferença for positiva, indica que o outro conjunto de base promoveu a descrição mais completa do sistema.

Foram escolhidas moléculas que apresentem ambientes químicos variados: diatômicas e poliatômicas, homonucleares e heteronucleares, de camada aberta (GaH, AsH, Se<sub>2</sub>) e camada fechada, lineares e cíclicos (Ge<sub>6</sub>, Se<sub>6</sub>). Desta maneira, os compostos escolhidos foram: H<sub>2</sub>, KH, KBr, CaH<sub>2</sub>, CaBr<sub>2</sub>, ZnH<sub>2</sub>, ZnBr<sub>2</sub>, GaH, GaH<sub>3</sub>, GaBr, Ge<sub>2</sub>, Ge<sub>6</sub>, GeH<sub>2</sub>, GeH<sub>4</sub>, GeBr<sub>2</sub>, GeBr<sub>4</sub>, Ge<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, GeSe, GeH<sub>3</sub>Br, GeHBr<sub>3</sub>, GeH<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>, Ge<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, As<sub>2</sub>, AsH, AsH<sub>3</sub>, AsBr, AsBr<sub>3</sub>, Se<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>, Se<sub>2</sub>, Se<sub>6</sub>, H<sub>2</sub>Se, Br<sub>2</sub>, HBr. Assim, pode-se afirmar que o conjunto de moléculas selecionado representa grande parte dos mais variados ambientes químicos que tais elementos pode estar inseridos, ambiente homonucleares e heteronucleares, cíclicos e lineares, com ligações curtas (hidretos) e ligações longas (compostos com combinações entre os demais elementos).

Para saber sobre a aplicabilidade dos conjuntos de base gerados em diferentes níveis de teoria, assim como estimar a sua capacidade em mensurar a correlação eletrônica do sistema, foram realizadas rodadas de cálculo para moléculas com a teoria Hartree-Fock (HF); com os funcionais TFD híbridos B3LYP, que é o funcional mais utilizado segundo a literatura, e B3PW91; e com o funcional pós-Hartree-Fock MP2. Com a metodologia MP2, foram realizadas rodadas de cálculo com poucas moléculas, devido às restrições de *hardware* existentes no grupo de pesquisa, já que cálculos utilizando métodos pós-Hartree-Fock apresentam um custo computacional bastante elevado.

Os resultados encontrados, assim como aqueles relativos ao conjunto cc-PV5Z, estão descritos nas tabelas 4 – 36 no Apêndice B. Estas descrevem as moléculas aplicadas, nos níveis de teoria trabalhados: HF, B3LYP, B3PW91 e MP2 (para algumas moléculas). As distâncias de ligação e ângulos de ligação calculados e experimentais (aqueles encontrados), as frequências vibracionais das moléculas diatômicas e os dados experimentais (quando disponíveis), o tempo computacional, a energia eletrônica não relativística ( $E_h$ ), a diferença entre  $E_h$ 's calculadas em relação ao conjunto de base cc-PV5Z para cada funcional em cada molécula.

### 5.3.1. H<sub>2</sub>

Foram realizadas rodadas de cálculos com a molécula de H<sub>2</sub>, com intuito de identificar se os conjuntos de base do elemento H gerados são acurados. Já que o desenvolvimento destes não faz parte do foco do trabalho, mas foram utilizados nos cálculos de parte das moléculas.

Na análise da Tabela 4 no anexo B, percebe-se que os valores encontrados para as distâncias de ligação são muito próximos ao valor experimental para todos os conjuntos de base trabalhados. O conjunto cc-PV5Z e os conjuntos desenvolvidos neste trabalho, descreveram a distância de ligação com um desvio entre 0,049 % a 1,08 % em relação ao experimental. As frequências vibracionais estimadas são da mesma acurácia para todos os conjuntos de base aplicados.

A energia eletrônica não relativística ( $E_h$ ) mensurada pelos conjuntos de base gerados é comparável em todos os funcionais, sendo levemente melhor descrita com o conjunto mais polarizado gerado, e um pouco pior que a predita pelo conjunto cc-PV5Z. Os tempos computacionais dos conjuntos de base desenvolvidos são notavelmente inferiores aqueles relativos ao conjunto cc-PV5Z em todos os funcionais.

Desta forma, nota-se que os conjuntos de base gerados para o elemento hidrogênio promoveram uma representação precisa da ligação H-H comparável ao conjunto cc-PV5Z em tempos computacionais inferiores. Os conjuntos de polarização maiores gerados, ocasionaram um pequeno aumento na acurácia, mas, com um custo computacional mais elevado.

### 5.3.2. KH e KBr

Para o elemento K não existe um conjunto de base cc-PV5Z, e desta maneira não se realizou comparações entre os resultados encontrados com os conjuntos desenvolvidos neste trabalho, e outros alcançados com bases externas.

Os resultados relativos a aplicação dos conjuntos gerados para o elemento K, se encontram na Tabela 5 e 6 no anexo B. Para a molécula KH, os conjuntos descreveram a ligação K-H com um desvio entre 0,0758 - 0,6466% em relação ao experimental nos funcionais híbridos, próximo a 2,7380% com o funcional MP2, e aproximadamente 2,1215% com o funcional HF. Os tempos computacionais bastante próximos, exceto o conjunto MCGHF-p-6Z 3f2g1h, que apresentou um custo computacional consideravelmente mais elevado em todos os funcio-



nais trabalhados. A  $E_h$  foi melhor mensurada pelos conjuntos dotados de conjuntos de polarização superiores, mas a acurácia é apenas levemente superior;

A análise da tabela 6 no anexo B, revela que os resultados encontrados para a molécula de KBr seguem a mesma tendência daqueles relativos a molécula de KH discutidos anteriormente. A distância de ligação estimada tem um desvio de 0,858% a 2,28% em relação ao valor experimental. Os conjuntos mais polarizados mensuraram a  $E_h$  com precisão um pouco superior, em tempos computacionais mais elevados.

As frequências vibracionais são estimadas, para ambas as moléculas com acurácia comparável, sendo que o conjunto de menor polarização apresentou um desvio maior.

### 5.3.3. CaH<sub>2</sub> e CaBr<sub>2</sub>

Os resultados encontrados para a molécula de CaH<sub>2</sub>, mostrados na tabela 7 no anexo B, revelam que os conjuntos trabalhados simularam a ligação e o ângulo de ligação com valores numericamente muitos próximos nos 3 funcionais, não sendo encontrado os respectivos valores experimentais na literatura. A  $E_h$  mensurada pelo conjunto cc-pV5Z foi mais acurada em todos os funcionais trabalhados, acompanhada de um custo computacional bastante elevado. Tal fato pode ser explicado analisando-se o conjunto de base cc-PV5Z para o elemento Ca, pois este possui um número elevado de funções primitivas e um conjunto de polarização grande (*4f3g2h1i*) e, desta forma, é esperado que tal conjunto proporcione resultados mais precisos e com custo computacional elevado. Comparando os conjuntos desenvolvidos, nota-se a tendência geral, onde os conjuntos mais polarizados tendem a serem mais precisos, sendo que estes não promoveram uma descrição muito inferior àquela promovida pelo conjunto cc-PV5Z, e com custo computacional acentuadamente inferior (90,1% - 95,6 %).

Na Tabela 8 mostrada no anexo B, se encontram descritos os resultados encontrados para a molécula de CaBr<sub>2</sub>, que são bastante similares a aqueles descritos para a molécula de CaH<sub>2</sub>.

Nota-se que há uma melhoria notável na descrição promovida pelo segundo e terceiros conjuntos desenvolvidos em relação ao primeiro, no entanto, o terceiro conjunto apresenta tempos computacionais associados consideravelmente superiores em relação aos dois anteriores.

#### 5.3.4. $ZnH_2$ e $ZnBr_2$

Os dados estruturais da molécula de  $ZnH_2$ , presentes na Tabela 9 no anexo B, são muito próximos aos respectivos valores experimentais, diferindo de 0,0065% a 2,124%. A  $E_h$  mensurada com o funcional HF pelos conjuntos desenvolvidos são menos acuradas que aquelas previstas pelo conjunto cc-PV5Z; com os demais funcionais, o conjunto MCGHF-p-6Z *2f1g* teve uma acurácia inferior. A análise dos custos computacionais associados, revela que o conjunto de base cc-PV5Z apresentou tempos computacionais extremamente superiores, devido ao fato de o mesmo ser dotado de um número bastante elevado de funções primitivas e ser muito polarizado (*4f3g2h1i*), e, assim, a acurácia levemente superior do mesmo é plenamente justificável.

A Tabela 10 no anexo B, mostra os resultados para a molécula de  $ZnBr_2$ . Nota-se que os parâmetros estruturais foram previstos com um desvio de 4,96% a 6,71% em relação aos valores experimentais, com acurácia comparável entre os conjuntos gerados e o conjunto de comparação. A  $E_h$  mensurada foi mais precisa com o conjunto cc-PV5Z, em todos os funcionais trabalhados, e, novamente, os tempos computacionais associados ao conjunto de base de comparação são bastante superiores em relação aos conjuntos desenvolvidos.

Para ambas as moléculas, nota-se que os resultados obtidos para os conjuntos de base desenvolvidos demonstram que o aumento no número de funções dos conjuntos de polarização, ocasionou em grande aumento nos tempos computacionais, acompanhado de um aumento modesto na descrição da  $E_h$ .

#### 5.3.5. Demais moléculas

As Tabelas 11 – 35 no anexo B, apresentam os resultados encontrados para as demais moléculas trabalhadas. A análise do conjunto de tabelas, revela que os parâmetros estruturais e as frequências vibracionais foram mensurados pelos conjuntos de base com desvios comparáveis em relação aos valores experimentais, e na falta dos últimos, nota-se que os valores numéricos calculados são pouco discrepantes uns em relação aos outros.

Para a molécula  $Ge_6$ , na tabela 15, a literatura afirma a existência de apenas uma distância de ligação, no entanto, todos os conjuntos aplicados encontraram mais de um comprimento de ligação para tal molécula, sendo um deles consideravelmente maior que o valor apresentado pela literatura.

Os tempos computacionais associados ao conjunto cc-PV5Z são claramente superiores, comparando-se aos relacionados aos conjuntos desenvolvidos. No que se refere a  $E_h$  mensurada, visualiza-se uma tendência geral onde a  $E_h$  é mais precisa com os conjuntos desenvolvidos nos funcionais híbridos e no funcional MP2, e conjunto cc-PV5Z estima a  $E_h$  de maneira mais precisa com o funcional HF. A exceção é a molécula GaH, onde os resultados são mostrados na Tabela 11, para a qual a  $E_h$  foi estimada de maneira mais exata com os conjuntos desenvolvidos, nos 3 funcionais trabalhados. Os  $\Delta E_h$  entre os conjuntos gerados e o conjunto de comparação, variam de décimos às dezenas de *mhartree*.

O fato dos conjuntos desenvolvidos mensurarem a  $E_h$  de forma mais precisa nos funcionais híbridos e com o MP2 em relação ao conjunto cc-pV5Z, e o contrário ocorre com o funcional HF, indica que a energia de correlação eletrônica está sendo melhor descrita pelos funcionais com os conjuntos gerados. Tal inserção pode ser explicada ao considerar-se que os funcionais DFT e o funcional MP2 medem a energia de correlação eletrônica, ou parte dela, e, no entanto, o funcional HF calcula apenas a correlação de troca entre os *spins*  $\alpha$  e  $\beta$ . Sendo que a capacidade de medir a energia de correlação eletrônica é um dos parâmetros que indicam a qualidade dos conjuntos de base, dessa maneira, nota-se mais um indício da qualidade dos conjuntos gerados.

A comparação dos resultados encontrados com os conjuntos de base gerados, demonstra que os conjuntos de polarização superiores à aquele *2p1d* para H, *2d1f* para K e Ca e *2f1g* para Zn – Kr, não proporcionam acurácia consideravelmente maior nos parâmetros estruturais e nas frequências vibracionais estimadas, e uma acurácia pouco superior nos cálculos com funcionais híbridos e HF, e maior com o funcional MP2. Ocorre um pequeno acréscimo no custo computacional com a utilização do segundo conjunto de polarização (*2p1d*, *2d1f* e *3f1g*), mas que é justificável por um leve aumento de precisão obtida.

Desta maneira, torna-se vantajosa a utilização do segundo conjunto de base gerado (*2p1d*, *2d1f* e *3f1g*), pois ele demonstrou proporcionar resultados intermediários à aqueles proporcionados pelo primeiro e terceiro conjuntos em termos de acurácia, com tempo computacionais praticamente iguais aos do primeiro conjunto. Portanto, o segundo conjunto atende as qualidades desejadas para os conjuntos de base desenvolvidos neste trabalho: (1) é acurado e (2) apresenta custos computacionais muito abaixo daqueles associados ao conjunto cc-PV5Z.

Nota-se que o terceiro conjunto de base desenvolvido apresenta uma acurácia comparável ao 2 primeiros quanto a estimativa dos parâmetros estruturais e frequências vibracionais.

No entanto, mensura a  $Eh$  de forma notavelmente mais precisa apenas em cálculos MP2, mas sem justificar os tempos computacionais consideravelmente superiores associados.

#### 5.4. Estudo do comportamento dos $\Omega_{\min}$ 's e $\Delta\Omega$ 's e expoentes de polarização

Após os conjuntos de base serem gerados, surgiu a curiosidade e interesse quanto ao comportamento dos  $\Omega_{\min}$ 's e  $\Delta\Omega$ 's gerados no desenvolvimento dos conjuntos de base estendidos, e dos expoentes das funções de polarização. A curiosidade se refere a possibilidade deles obedecerem alguma lei, um comportamento linear por exemplo, ou serem valores aleatórios. Com a perspectiva da existência de um comportamento que poderia ser estudado, e do ineditismo da proposta, se abriria uma janela para determiná-lo, e fazer uso dela a fim de tornar menos trabalhoso o processo de desenvolvimento dos conjuntos de base.

Desta forma, introduzimos um estudo dos  $\Omega_{\min}$ 's e  $\Delta\Omega$ 's e dos expoentes de polarização que compõem os conjuntos estendidos gerados, a fim de encontrar algum comportamento que seja fácil de ser analisado e predito.

Dos elementos analisados, pode-se realizar um estudo envolvendo os elementos Ga – Kr, já que estes se encontram no mesmo bloco e período da tabela periódica (bloco  $p$ , no quarto período), e, assim, apresentam propriedades eletrônicas semelhantes. Outro aspecto comum para estes elementos, é que seus conjuntos estendidos são dotados do mesmo número de funções, e adicionou-se conjuntos de polarização com o mesmo número de funções e com as mesmas simetrias.

##### 5.4.1. Estudo dos Parâmetros do Conjunto Estendido

No presente trabalho, os conjuntos de base foram gerados via p-MCGHF, com o polinômio truncado no grau 3, como ilustrado na equação 2.71, e, assim, há 4 parâmetros a serem estudados:  $\Omega_{\min}^w$ ,  $\Delta\Omega_1^w$ ,  $\Delta\Omega_2^w$  e  $\Delta\Omega_3^w$ , em que  $w = s, p, d$ . A fim de se avaliar o comportamento dos mesmos com a variação do número atômico, foram construídos os gráficos mostrados nas figuras 2 - 5, com o pacote QtiPlot[52].

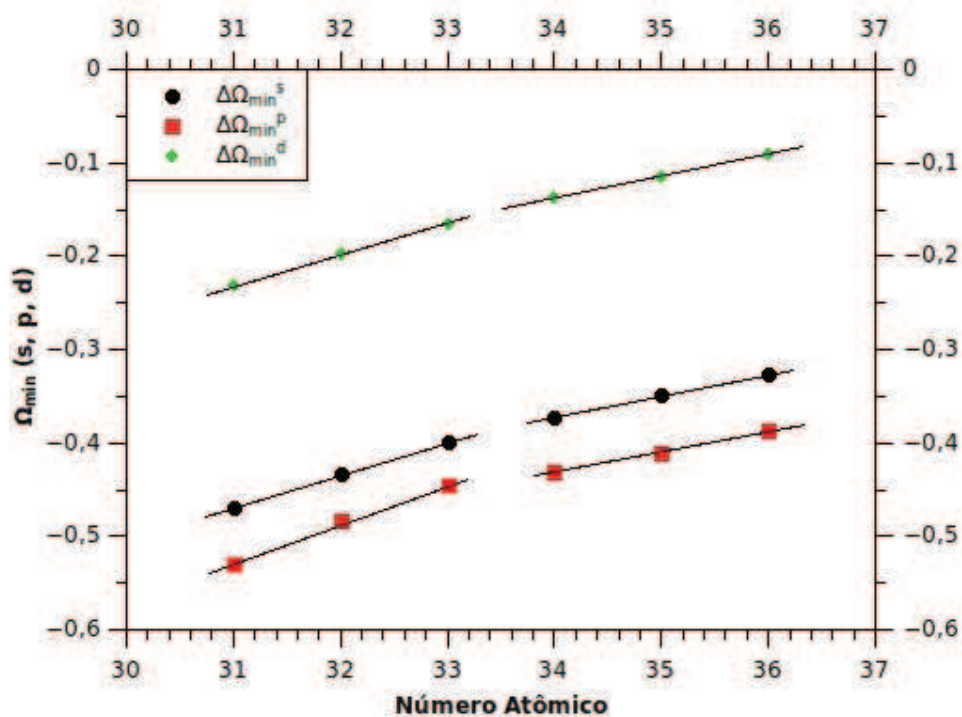


Figura 2. Ômega mínimo ( $\Omega_{\min}^w$ ) versus o número atômico dos elementos estudados.

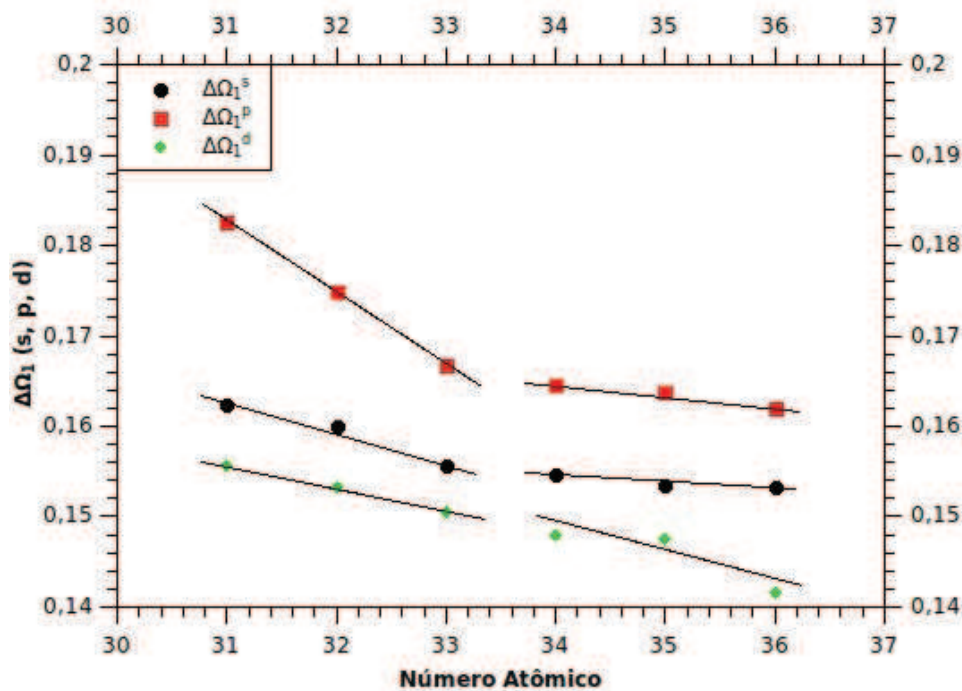


Figura 3. Delta ômega 1 ( $\Delta\Omega_1^w$ ) versus o número atômico dos elementos estudados.

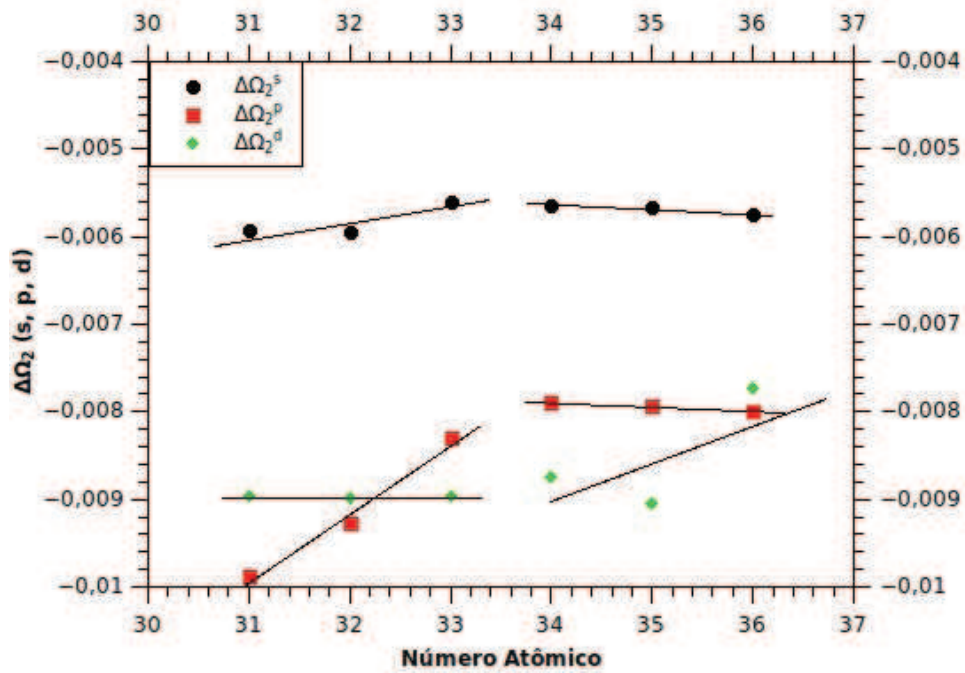


Figura 4. Delta ômega 2 ( $\Delta\Omega_2^w$ ) versus o número atômico dos elementos estudados.

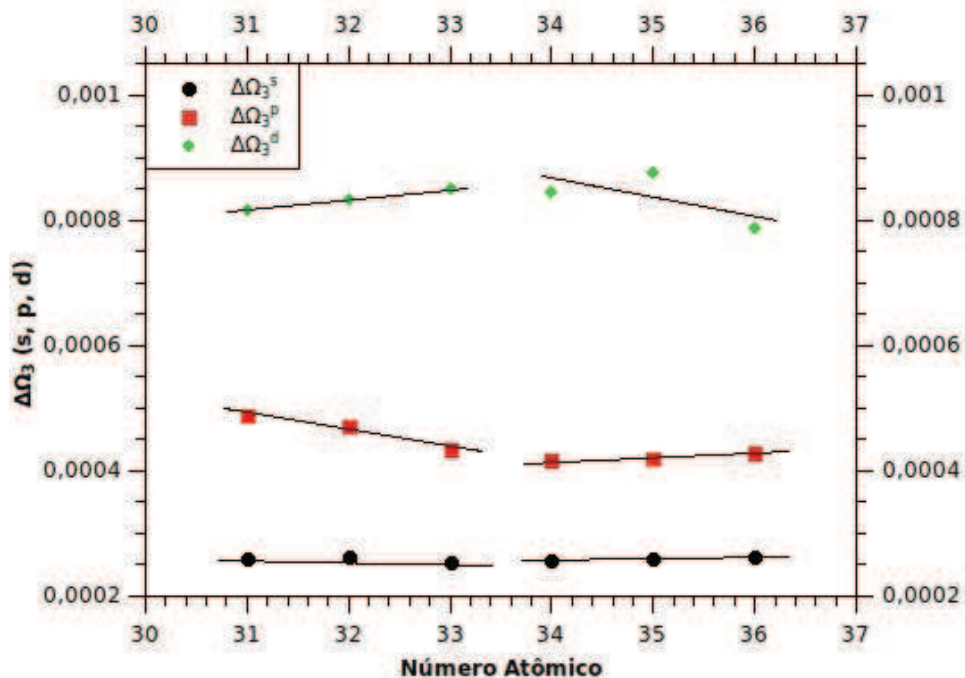


Figura 5. Delta ômega 3 ( $\Delta\Omega_3^w$ ) versus o número atômicos dos elementos estudados.

Analisando-se a figura 2, que separando os pontos em dois segmentos, encontra-se curvas com comportamento muito próximo a de uma reta. Poder-se-ia considerar apenas um seg-

mento, e assim se obteria uma curva ainda com comportamento semelhante ao de uma reta. Dessa maneira, percebe-se que os  $\Omega_{\min}^w$ 's gerados, apresentam uma linearidade com o número atômico. O fato do comportamento dos três últimos pontos se alterar levemente em relação aos anteriores, pode estar relacionado ao emparelhamento dos orbitais  $4p$  a partir do elemento de número atômico 34.

No que se refere aos  $\Delta\Omega$ 's, a análise das figuras 3 - 5 revela que eles seguem uma tendência linear para as simetrias  $s$  e  $p$ . Os  $\Delta\Omega$ 's da simetria  $d$ , no entanto, tem comportamento que se assemelha ao de uma reta até o número atômico 33, o primeiro segmento, e os demais pontos tem comportamento de difícil análise. O fato de alguns pontos se distanciarem do comportamento linear, podem ter três origens distintas: (1) não ocorrer a linearidade, (2) a otimização deles não foi realizada satisfatoriamente ou (3) o conjunto de base está no limite de funções de simetria  $d$  para a acurácia requerida, sendo que não possuímos embasamento para afirmar qual delas é a mais provável.

Pode-se atribuir esta mudança da inclinação das curvas mostradas nas figuras, como uma tendência, já que a mesma ocorre nos quatro gráficos plotados. A literatura afirma que há um desvio de comportamento no volume atômico no grupo de elementos estudados, mais precisamente entre os elementos Ge até o Se[53]. Dessa maneira, pode-se inferir que a metodologia utilizada para a geração dos conjuntos de base (a geração dos conjuntos estendidos via p-MCGHF), conseguiu descrever a tendência periódica seguida pelo raio atômico, nestes elementos analisados, assim como o desvio de comportamento que ocorre.

O fato dos  $\Omega_{\min}$  e  $\Delta\Omega$ 's apresentarem um comportamento linear em relação ao número atômico, permite que possa ser realizada a interpolação dos mesmos. Desta maneira, não seria necessário a geração dos  $\Omega_{\min}$  e  $\Delta\Omega$ 's para todos os elementos a serem trabalhados.

Para os elementos do bloco  $p$  da tabela periódica, pode-se, assim, gerar tais parâmetros para 3 (montando uma reta de 3 pontos) elementos e interpolar os demais. No caso deste trabalho, poderia ser gerados os  $\Omega_{\min}$  e  $\Delta\Omega$ 's para os elementos Ge, Se e Kr e interpolar os demais, ou seja, realizar-se-ia metade do trabalho, evitando o processo de otimização dos parâmetros formadores do conjunto de base e dos expoentes de polarização. A economia de tempo e trabalho pode ser maior quando se trabalha com séries maiores de elementos, ou seja, a série de metais de transição e de transição interna, com 10 e 14 elementos, respectivamente.

Desta maneira, por meio do processo de interpolação, obter-se-ia todos os parâmetros do polinômio representado na equação 2.38:  $\Omega_{\min}^w$ ,  $\Delta\Omega_1^w$ ,  $\Delta\Omega_2^w$  e  $\Delta\Omega_3^w$  obtidos pela inter-

polação da curva, e o  $K$  que é o número de funções primitivas que o conjunto de base a ser gerado conterá. Assim, pode-se gerar conjuntos de base em minutos, sem fazer uso do extensivo processo de otimização.

Mesmo a interpolação dos  $\Omega_{\min}$  e  $\Delta\Omega$ 's da simetria  $d$  para o elemento Br, que fugiu da tendência encontrada para os demais elementos, permite obter "bons" pontos de partida para a otimização dos conjuntos de base, e, assim, a otimização tende a convergir mais rapidamente, sendo menos trabalhosa e proporcionando economia de tempo.

#### 5.4.2. Estudo dos Expoentes do Conjunto de Polarização

A figura 6 mostra o gráfico que descreve o comportamento dos expoentes de polarização do conjunto  $2f1g$  em função do número atômico.

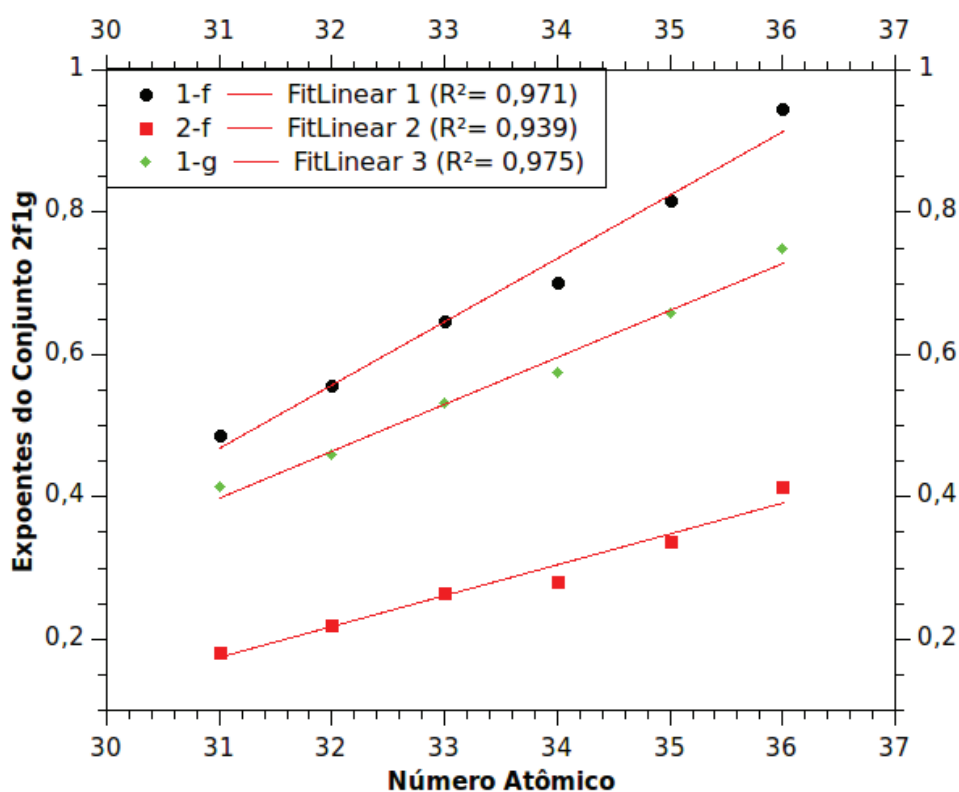


Figura 6. Expoentes de polarização do conjunto  $2f1g$  versus o número atômico.

A análise da figura 6 mostra que as curvas encontradas se assemelham a retas, apresentando coeficientes de regressão linear que variam de 0,9639 a 0,975, indicando que o comportamento se assemelha a uma reta para todas as curvas. Como pode ser visualizado, é comum a todas as curvas uma mudança de inclinação entre o terceiro e quinto ponto traçado.



O gráfico que mostra o comportamento dos  $\alpha$  gerados no conjunto de polarização 3f1g em função do número atômico é visualizado na figura 7.

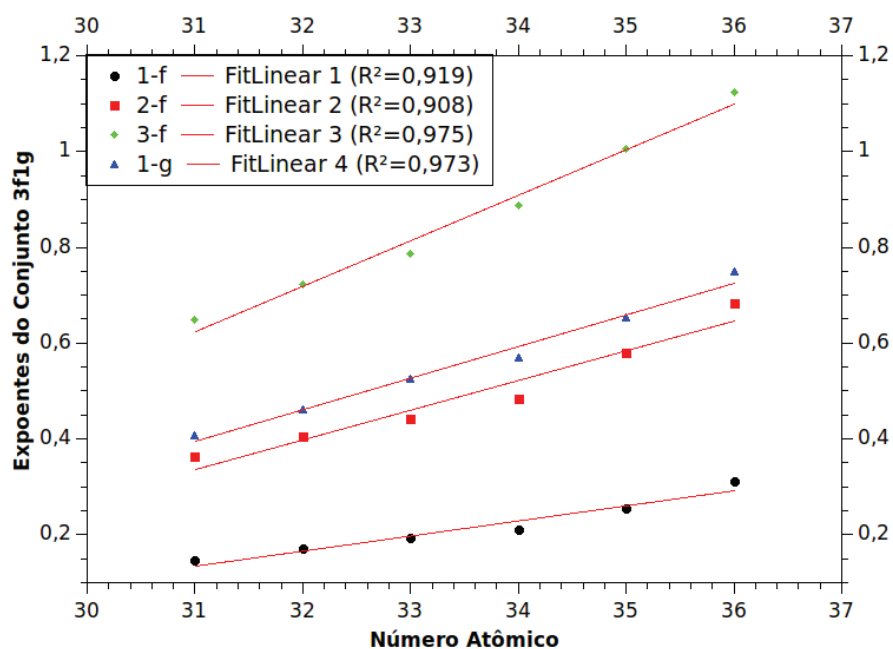


Figura 7. Expoentes de polarização do conjunto 3f1g versus o número atômico.

Avaliando-se o comportamento das curvas descritas na figura 7, nota-se que o comportamento é próximo a de uma reta, para todas as curvas geradas, indicando assim um possível comportamento linear. As curvas seguem o mesmo comportamento, com a ocorrência de uma variação entre os elementos relativos Ge e Se.

Para se analisar o comportamento presente nos  $\alpha$  do terceiro conjunto de polarização gerado (3f2g1h), plotou-se o gráfico dos mesmos versus o número atômico, como é mostrado na figura 8.

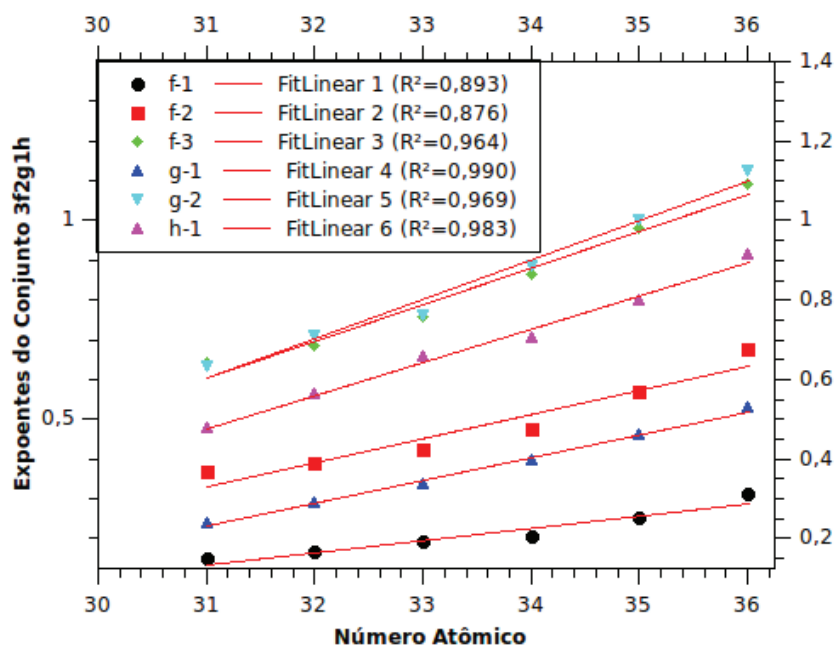


Figura 8. Expoentes de polarização do conjunto  $3f2g1h$  versus o número atômico.

O comportamento das curvas apresentadas na figura 8, é semelhante ao de uma reta, indicando um comportamento linear entre os expoentes das funções gaussianas geradas e o número atômico.

As figuras acima demonstram que as curvas geradas se aproximam a uma reta, com comportamento similar que é alterado entre os números atômicos 32 a 34 nas 13 curvas geradas. Em alguns casos, pode-se até separar a curva em duas retas perfeitas, a primeira contendo os 3 primeiros pontos e uma segunda contendo os demais, como foi realizado no estudo dos  $\Omega_{\min}$ 's e  $\Delta\Omega$ 's.

De modo similar ao discutido quanto ao comportamento dos  $\Omega_{\min}$  e  $\Delta\Omega$ 's, o fato dos expoentes de polarização apresentarem uma linearidade em relação ao número atômico, permite que possa ser realizada a interpolação dos mesmos. Desta maneira, adição de funções de polarização nos conjuntos de base contraídos, é menos trabalhosa.

A mudança da inclinação das curvas mostradas nas figuras 6 - 8, pode ser considerada como uma tendência, já que a mesma ocorre nas 13 curvas construídas. Como discutido anteriormente, a literatura afirma que há um desvio de comportamento no volume atômico no grupo de elementos do grupo  $p$  pertencentes ao mesmo período, entre os elementos Ge até o Se[53]. Portanto, podemos afirmar que a metodologia utilizada para a geração dos conjuntos de base (a geração dos conjuntos estendidos com p-MCGHF, utilização da contração geral

proposta por Davidson e a geração das funções de polarização através CISD), conseguiu descrever a tendência periódica seguida pelo raio atômico, nestes elementos analisados, assim como o desvio de comportamento que ocorre.

Para os elementos do bloco *p* da tabela periódica, pode-se, assim, gerar tais parâmetros para 3 (montando uma reta de 3 pontos) elementos e interpolar os demais. No caso deste trabalho, poderia se ter gerado os expoentes de polarização para os elementos Ge, Se e Kr e interpolar os demais, ou seja, realizar-se-ia metade do trabalho.

Apesar das curvas obtidas não terem o comportamento de uma reta perfeita, pode-se pensar que os  $\alpha$  gerados não necessitam ser numericamente muito precisos. A Tabela 2 apresenta uma comparação entre os valores dos  $\alpha$  do elemento Se gerados pela otimização e interpolados, apresentado os valores dos mesmos, as energias atômica alcançados com a metodologia CISD, e a energia obtida na aplicação na molécula de Se<sub>2</sub> com o método ROB3LYP.

Tabela 2. Comparação entre os  $\alpha$ 's gerados e interpolados.

Elemento	Expoentes de Polarização	Valores		Energia CISD (Hartree)	Energia Se <sub>2</sub> (Hartree)
Se	Otimizados	1 <sup>a</sup> $\alpha$ f	0,702435814	-2399,9908782	-4803,2960584
		2 <sup>a</sup> $\alpha$ f	0,281856468		
		1 <sup>a</sup> $\alpha$ g	0,575403655		
	Interpolados	1 <sup>a</sup> $\alpha$ f	0,7332	-2399,9908629	-4803,2960517
		2 <sup>a</sup> $\alpha$ f	0,2990		
		1 <sup>a</sup> $\alpha$ g	0,5907		

A escolha do elemento Se ocorreu pelo fato deste ser o que mais se distanciou do comportamento de uma reta nos gráficos plotados e descritos acima. Desta maneira, se os desvios devido a interpolação pouco afetarem os resultados para este elemento, na aplicação no cálculo da molécula de Se<sub>2</sub>, ter-se-ia um forte indicativo de aplicabilidade do processo de interpolação proposto.

Analisando a Tabela 2, observa-se que a diferença de energia CISD entre o conjunto de base com os valores otimizados e com os valores interpolados é igual a 0,0153 *m*Hartree, abaixo da precisão em cálculos atômicos fixada neste trabalho. No cálculo molecular, a diferença encontrada é igual a 6,7  $\mu$ Hartree. Portanto, comprova-se que as casas decimais dos valores dos expoentes de polarização, pouco influenciam a qualidade do conjunto de base gerado. O resultado mais importante, se encontra no fato de que o processo de interpolação quan-

do aplicado ao elemento que mais se afastou da tendência linear (Se), promoveu a obtenção de resultados tão acurados quanto aqueles obtidos por meio do conjunto gerado a partir de extensa otimização. Mostra-se, assim, que o processo de interpolação dos expoentes de polarização é aplicável, não ocorrendo perda na qualidade dos conjuntos gerados pela interpolação, quando se utiliza a metodologia empregada neste trabalho.

## 6. CONCLUSÕES

Os conjuntos de base gerados pelo método p-MCGHF foram desenvolvidos de maneira a apresentarem a região da valência bem descrita e flexível, representando acuradamente as propriedades moleculares. Estes conjuntos promovem uma boa descrição da região mais interna dos átomos, que é importante para a descrição da energia do sistema, e sua camada de valência é de qualidade 6 $\zeta$  (sêxtupla zeta), que confere flexibilidade aos conjuntos. Foram gerados conjuntos de base estendidos e contraídos para todos os elementos representativos do quarto período da tabela periódica e para os elementos zinco e hidrogênio. Posteriormente, foram adicionados 3 conjuntos de polarização, desenvolvendo assim três conjuntos de base, contraídos e polarizados, distintos, para cada elemento.

A aplicação dos conjuntos de base gerados em cálculos moleculares, mostrou que os mesmos proporcionam a descrição de parâmetros estruturais com a precisão muito próxima daqueles conjuntos extensamente utilizados pela literatura. Os conjuntos desenvolvidos, descreveram a energia eletrônica não relativística de maneira menos efetiva que o conjunto cc-PV5Z em nível HF, mas de maneira mais completa com os funcionais B3LYP, B3PW91 e MP2, sempre com um tempo computacional notadamente mais baixo. Assim, os conjuntos desenvolvidos proporcionam a descrição da energia de correlação eletrônica de maneira mais efetiva que o conjunto de base cc-PV5Z.

O conjuntos MCGHF-6Z-3p1d, MCGHF-6Z-3d1f e MCGHF-6Z-3f1g proporcionou resultados mais acurados em tempo computacionais sutilmente superiores á aqueles associados aos conjuntos MCGHF-6Z-2p1d, MCGHF-6Z-2d1f e MCGHF-6Z-2f1g. A comparação entre os resultados dos 3 conjuntos de base desenvolvidos, revela que a utilização dos conjuntos MCGHF-6Z-3p2d1f, MCGHF-6Z-3d2f1g e MCGHF-6Z-3f2g1h não é muito vantajosa em relação à aplicação dos conjuntos MCGHF-6Z-3p1d, MCGHF-6Z-3d1f e MCGHF-6Z-3f1g, pois os resultados apresentam uma diferença de precisão pequena e a diferença entre os tempos computacionais é relativamente grande. A adição de conjuntos de polarização superiores, ocasiona um aumento bastante significativo no tempo computacional, ao mesmo tempo que não promove uma melhora significativa dos parâmetros estruturais e na energia total.

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 a gera-

ção de conjuntos com maior acurácia e menor tempo computacional. Dessa forma, abre-se uma janela de estudos extensiva, pois o que se vê são muitos trabalhos publicados relacionados às estes elementos que utilizam as bases de Dunning, e poucos para os elementos posteriores na tabela periódica.

O estudo dos  $\Omega_{\min}$ 's,  $\Delta\Omega$ 's e  $\alpha$ 's gerados, demonstrou que estes variam linearmente com o número atômico, e, assim, torna-se útil realizar uma interpolação afim de economia de tempo e trabalho. A aplicação deste processo no elemento de Se, que foi o elemento que se afastou do comportamento linear, mostrou que a interpolação influenciou muito pouco a energia atômica alcançada pela metodologia CISD. De maneira similar, a aplicação dos expoentes interpolados no cálculo na molécula de Se<sub>2</sub>, influenciou a energia ROB3LYP na casa dos  $\mu$ Hartree em relação ao resultado obtido com os expoentes otimizados, confirmando a eficiência do processo. Portanto, a interpolação proporciona economia de tempo sem comprometer a qualidade dos conjuntos de base gerados com a metodologia utilizada.

## Bibliografia

- 1: OSTLUND, N S.; SZABO, A., Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory, 1996.
- 2: LEWARS, E., Computational Chemistry: Introduction to the Theory and Applications of Molecular and Quantum Mechanics, 2003.
- 3: de la VEGA, J.M. Garcia; MIGUEL, B., Basis Sets for Computational Chemistry,
- 4: da SILVA, A. B. F.; PINHEIRO, J. C.; TRSIC, M., The Generator Coordinate Hartree-Fock Method Applied to the Choice of a Contracted Gaussian Basis For First-Row Atoms, **J. Mol. Struct.** 394. 1997.
- 5: MOHALLEM, J. R.; DREIZLER, R. M.; TRISC, M., Griffin-Hill-Wheeler version of Hartree-Fock equations, **Int. J. Quantum Chem. Symp.** 1986.
- 6: JORGE, F. E.; de CASTRO, E. V. R.; da SILVA, A. B. F., Accurate Universal Gaussian Basis Set for Hydrogen Through Lanthanum Generated with the Generator Coordinate Hartree- Fock Method, **Chem. Phys.** 216. 1996.
- 7: JORGE, F. E.; de CASTRO, E. V. R.; da SILVA, A. B. F., Universal Gaussian Basis Set for Atoms Cerium Through Lawrencium Generated with the Generator Coordinate Hartree- Fock Method, **J. Comput. Chem.** 18. 1997.
- 8: CASTRO, E.V. R de.; JORGE, F. E., Improved generator coordinate Hartree–Fock method: application to first-row atoms, **Elsevier Science B.V.** 1999.
- 9: GRIFFIN, J. J.; WHEELER, J.A., , **Phys. Rev.** 108. 1957.
- 10: GRIFFIN, J. J., Oxygen-16 by Method of Generator Coordinates., **Phys. Rev.** 108. 1957.
- 11: GALETTI, D; PISA, A. F. R. T., Numerical Treatment of Griffin-Hill-Wheeler Equations., **Phys. Rev. C.** 17. 1978.
- 12: de CASTRO, E.V. R.; JORGE, F. E., Improved generator coordinate Hartree–Fock method: application to first-row atoms, **Elsevier Science B.V.** 1999.
- 13: KONDO, R. T; PINHEIRO, J. C.; SAVEDRA, R. M. L.; TREU FILHO, O., Gaussian Basis Sets by Generator Coordinate Hartree-Fock Method to ab initio Calculations of electron Affinities of Enolates, **J. Mol. Struct.** 1. 587. 2002.
- 14: BARBOSA, R. C.; da SILVA, A. B. F., A new proposal for the discretization of the Griffin-Wheeler-Hartree-Fock equations.A new proposal for the discretization of the Griffin-Wheeler-Hartree-Fock equations, **Mol. Phys.** 8. 101. 2006.
- 15: Jorge, F. E.; Castro, E. V. R. de; SILVA, A. B. F. da, Accurate universal Gaussian basis set for hydrogen through lanthanum generated with the generator coordinate Hartree-Fock method., **Chem. Phys.** 216. 1996.
- 16: JORGE, F. E.; MARTINS, R. F., Accurate universal basis set for H through Xe for Hartree–Fockcalculations., 1998.
- 17: JORGE, F. E.; CASTRO, V. R.; SILVA, A. B. F. , A Universal Gaussian Basis Set forAtoms Cerium Through LawrenciumGenerated with the GeneratorCoordinate Hartree]Fock Method. , **J. Comput. Chem.** 18. 1997.

- 18: CASTRO, E. V. R. de; JORGE, F. E.; PINHEIRO, J. C., Accurate Gaussian basis sets for second-row atoms and ions generated with the improved generator coordinate Hartree–Fock method., **Chem. Phys.** 243. 1999.
- 19: JORGE, F. E.; MUNIZ, E. P. , Accurate Adapted Gaussian Basis Sets for the Atoms from H Through Xe., **Int. J. Quant. Chem.** 71. 1991.
- 20: JORGE, F. E.; LIBRELON, P. R.; CANAL NETO, A., Adapted Gaussian Basis Sets for Atoms Cs to Lr Based on the Generator Coordinate Hartree Fock Method, **J. Comput. Chem.** 19. 1998.
- 21: JORGE, F. E.; FANTIN, P. A., A universal basis set for cations and anions generated with the generator coordinate Hartree–Fock method, **Elsevier Science B.V.** 1999.
- 22: JORGE, F. E.; FRANCO, M. L., A universal Gaussian basis set for positive and negative ions from H through Xe., **Chem. Phys.** 2000.
- 23: PINHEIRO, J. C.; JORGE, F. E.; CASTRO, V. R. de., An Improved Generator Coordinate Hartree–Fock Method Applied to the Choice of Contracted Gaussian Basis Sets for First-Row Diatomic Molecules, **J. Quant. Chem.** 78. 2000.
- 24: JORGE, F. E. ; CASTRO, E. V. R. de., Improved generator coordinate Hartree–Fock method: application to first-row atoms., **Chem. Phys. Lett.** 302. 1999.
- 25: CANAL NETO, A.; JORGE, E.; CASTRO, M. de., Improved Generator Coordinate Hartree–Fock Method Applied to Generate Gaussian Basis Sets for the Isoelectronic Series of the Atoms He to Ne, **J. Quantum. Chem.** 88. 2002.
- 26: CANAL NETO, A.; RODRIGUES, L.; JORGE, E.; CASTRO, V. R. de., Gaussian Basis Sets for Low-Lying Excited States of the Atoms from He to Kr., **J. Quantum. Chem.** 95. 2003.
- 27: CANAL NETO, A.; MUNIZ, E. P. ; CENTODUCATTE, R.; JORGE, F. E., Gaussian basis sets for correlated wave functions. Hydrogen, helium, first- and second.-row atoms, **THEOCHEM.** 718. 2005.
- 28: CAMPOS, C. T.; CEOLIN, A. G.; CANAL NETO, A.; JORGE, F. E. ; PANSINI, F. N. N., Gaussian basis set of sextuple zeta quality for hydrogen through argon., **Chem. Phys. Lett.** 516. 2011.
- 29: HAIDUKE, R. L. A.; MACEDO, L. G. M. de; BARBOSA, R. C.; MORGON, N. H., SILVA, A. B. F. DA., Relativistic Gaussian basis sets obtained with a polynomial version of the generator coordinate Dirac-Fock method: Ionization energies of some closed-shell atomic systems., **Int. J. Quant. Chem.** 103. 2005.
- 30: HAIDUKE, R.L.A.; SILVA, A.B.F. da, Accurate relativistic adapted Gaussian basis sets for hydrogen through xenon without variational prolapse and to be used with both uniform sphere and Gaussian nucleus models., **Theor. Chem.** 27. 2006.
- 31: HAIDUKE, R. L. A.; SILVA, A. B. F. da., Accurate relativistic adapted gaussian basis sets for cesium through radon without variational prolapse and to be used with both uniform sphere and Gaussian nucleus models., **J. Comput. Chem.** 27. 2006.
- 32: MACEDO, L. G. M. de; BORIN, A. C.; SILVA, A. B. F. da, Prolapse-free relativistic Gaussian basis sets for the superheavy elements up to Uuo ( $Z = 118$ ) and Lr ( $Z = 103$ )., 93. 2007.
- 33: DUNNING, T. H., Gaussian Basis Function for Use in Molecular Calculation .1.



- Contraction of (9s5p) Atomic Basis Sets for First-Row Atoms, **J. Chem. Phys.** 7. 53. 1970.
- 34: RAFFENETTI, R., General Contraction of Gaussian Atomic Orbitals - Core, Valence, Polarization, and Diffuse Basis Sets - Molecular Integral Evaluation, **J. Chem. Phys.** 10. 58. 1973.
- 35: HASHIMOTO, T.; HIRAO, K.; TATEWAKI, H., Comment on Dunning Correlation-Consistent Basis-Set, **Chem. Phys. Lett.** 1-2. 243. 1995.
- 36: DAVIDSON, E. R., Comment on Comment on Dunning's Correlation-Consistent Basis Sets, **Chem. Phys. Lett.** 260. 1996.
- 37: LABANOWSKI, J. K., Simplified Introduction to Ab Initio Basis Set: Terms and Notation. Computational Chemistry List, **Ohio Supercomputer Center.** 1996.
- 38: CLEMENTI, E; CHAKRAVORTY, S. J.; CORIONGIU, C.; FLORES J. R.; SONNAD, V., In MOTEC – Modern Techniques in Computational Chemistry, 1991.
- 39: HAIDUKE R. L. A., Contract, 2002.
- 40: GORDON, G. M. S; SCHMIDT, M. W., Advances in electronic structure theory: GAMESS a decade later, in Theory and Applications of Computational Chemistry, the first 40 years, C. E. Dykstra, G. Frenking, K. S. Lim and G. E. Scuseria, 2005.
- 41: BUNGE, C. F.; BARRIENTOS, J. A.; BUNGE, A. V.; COGORDAN, J. A., Hartree-Fock and Roothaan-Hartree-Fock energies for the ground states of He through Xe, **Phys. Rev. A.** 46. 1992.
- 42: FRISCH, M. J. et al., Gaussian 03, Revision B.04, Gaussian, 2003.
- 43: Computational Chemistry Comparison and Benchmark DataBase - CCCBDB, Computational Chemistry Comparison and Benchmark DataBase, **Disponível em:** <<http://cccbdb.nist.gov/>>. Acesso em: Fev. 2012 – Fev. 2014.
- 44: LIDE, D. R., CRC Press - Handbook Of Chemistry And Physics 85Th., 2005.
- 45: MOHALLEM, J. R.; DREIZLEIR, R. M.; TRSIC, M. A., Griffin-Hill-Wheeler Version of the Hartree-Fock Equations, **Int. J. Quant. Chem.** 30. 1986.
- 46: BARBOSA, R. C.; da SILVA, A. B. F., A new proposal for the discretization of the Griffin-Wheeler-Hartree-Fock Equations, **Mol. Phys.** 8. 2003.
- 47: COMAR, M. Jr., Geração de conjuntos de base gaussianos contraídos e polarizados para átomos da primeira e segunda filas da tabela periódica para a aplicação em cálculos ab initio de propriedades atômicas e moleculares. (Doutorado em Físico-Química), 2005.
- 48: DUNNING, T. H. Jr., Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. I. The atoms boron through neon and hydrogen, **J. Chem. Phys.** 90. 1989.
- 49: KOPUT, J.; PETERSON, K. A., Ab Initio Potential Energy Surface and Vibrational-Rotational Energy Levels of X<sup>2</sup>Σ<sup>+</sup> CaOH, **J. Phys. Chem. A.** 41. 2002.
- 50: BALABANOV, N. B.; PETERSON, A., Systematically convergent basis sets for transition metals. I. All-electron correlation consistent basis sets for the 3d elements Sc–Zn, **J. Chem. Phys.** 2005.
- 51: WILSON, A. K.; WOON, D. E.; PETERSON, K. A.; DUNNING, T. H. Jr., Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. IX. The atoms gallium through krypton, **J. Chem. Phys.** 1999.

52: QtiPlot 0.9.8.7 svn 2239, Copyright (C), , **Ion Vasilief**. 2004-2011.

53: MAHAN, B. M.; MYERS, R. J. Tradução: Koiti Araki, Flávio M. Matsumoto, Química: um curso universitário, 1995.

54: ARCHIBONG, E. F.; ST-AMANT, A., A study of Ge<sub>n</sub> and Ge<sub>n</sub> (n=2–6) using B3LYP-DFT and CCSD(T) methods: The structures and electron affinities of small germanium clusters, **J. Chem. Phys.** 109. 1998.

## Apêndice A

Tabela 3. Energias eletrônicas não relativísticas totais encontradas e os valores numéricos.

Elemento	Base	Energia (Hartree)	NHF (Hartree)	Desvio Absoluto (mHartree)
H	12 s	-0,499999887	-0,5	-0,000113
	6s (6ζ)	-0,499999887		-0,000113
K	22s14p	-599,1646910	-599,1647865	-0,096
	9s7p (6ζ)	-599,1643733		-0,413
Ca	22s14p	-676,7580954	-676,7581857	-0,090
	9s7p (6ζ)	-676,7577476		-0,438
Zn	22s14p10d	-1777,8478150	-1777,848116	-0,301
	9s7p6d (6ζ)	-1777,8477060		-0,410
Ga	22s16p10d	-1923,2606570	-1923,261009	-0,352
	9s8p6d (6ζ)	-1923,2604380		-0,571
Ge	22s16p10d	-2075,3593840	-2075,359733	-0,349
	9s8p6d (6ζ)	-2075,3592290		-0,504
As	22s16p10d	-2234,2383050	-2234,238654	-0,349
	9s8p6d (6ζ)	-2234,2379240		-0,730
Se	22s16p10d	-2399,8672480	-2399,867611	-0,363
	9s8p6d (6ζ)	-2399,8668360		-0,775
Br	22s16p10d	-2572,4409600	-2572,441332	-0,372
	9s8p6d (6ζ)	-2572,4406020		-0,730
Kr	22s16p10d	-2752,0545870	-2752,054977	-0,390
	9s8p6d (6ζ)	-2752,0542830		-0,694

## Apêndice B

Tabela 4. Energias eletrônicas não relativísticas totais encontradas para a molécula de H<sub>2</sub>.

Método	Conjunto de Base	Distância de ligação (Å)	Frequências vibracionais (cm <sup>-1</sup> )	Tempo Computacional	E <sub>h</sub> (Hartree)	ΔE (mHartree)
B3LYP	cc-PV5Z (3f2g1h)	0,7418	2621,8592	7 min 16 s	-1,1806886	
	mcghf-p-6Z 2p1d	0,742	2618,7518	3 min 35 s	-1,1806245	-0,0641
	mcghf-p-6Z 3p1d	0,7418	2619,3662	3 min 7 s	-1,1806706	-0,0180
	mcghf-p-6Z 3p2d1f	0,7418	2620,3208	3 min 23 s	-1,180692	0,0034
B3PW91	cc-PV5Z (3f2g1h)	0,7434	2653,6934	7 min 20 s	-1,1795619	
	mcghf-p-6Z 2p1d	0,7436	2651,9588	3 min 21 s	-1,1795183	-0,0436
	mcghf-p-6Z 3p1d	0,7435	2652,2304	3 min 3 s	-1,1795531	-0,0088
	mcghf-p-6Z 3p2d1f	0,7434	2652,7663	3 min 22 s	-1,1795686	0,0067
HF	cc-PV5Z (3f2g1h)	0,7336	2796,6120	7 min 37 s	-1,1336455	
	mcghf-p-6Z 2p1d	0,7437	2799,8165	3 min 24 s	-1,1335773	-0,0682
	mcghf-p-6Z 3p1d	0,7336	2798,3667	3 min 4 s	-1,1336281	-0,0174
	mcghf-p-6Z 3p2d1f	0,7336	2797,3492	3 min 24 s	-1,1336474	0,0019
MP2	cc-PV5Z (3f2g1h)	0,7358	2746,8000	26 min 22 s	-1,1672812	
	mcghf-p-6Z 2p1d	0,7362	2767,8086	4 min 19 s	-1,165531	-1,7502
	mcghf-p-6Z 3p1d	0,7358	2764,3742	4 min 0 s	-1,1659063	-1,3749
	mcghf-p-6Z 3p2d1f	0,7638	2771,1405	5 min 29 s	-1,1668025	-0,4787
	Experimental	0,74144[44]	4401,2[43]			

Tabela 5. Energias eletrônicas não relativísticas totais encontradas para a molécula KH.

Método	Conjunto de Base	Distância de ligação (Å)	Frequências vibracionais (cm <sup>-1</sup> )	Tempo Computacional	E <sub>h</sub> (Hartree)
B3LYP	mcghf-p-6Z 2f1g	2,2569	972,6226	4 min 23 s	-600,5119101
	mcghf-p-6Z 3f1g	2,2483	977,8618	4 min 37 s	-600,5133302
	mcghf-p-6Z 3f2g1h	2,2495	976,8616	8 min 30 s	-600,5134374
B3PW91	mcghf-p-6Z 2f1g	2,2528	977,3861	4 min 21 s	-600,4505051
	mcghf-p-6Z 3f1g	2,2442	984,3644	4 min 37 s	-600,4521222
	mcghf-p-6Z 3f2g1h	2,2454	981,2440	8 min 25 s	-600,4522474
HF	mcghf-p-6Z 2f1g	2,3125	970,9544	4 min 21 s	-599,6939126
	mcghf-p-6Z 3f1g	2,3083	974,7513	4 min 33 s	-599,6954412
	mcghf-p-6Z 3f2g1h	2,3091	975,5400	8 min 37 s	-599,6956333
MP2	mcghf-p-6Z 2f1g	2,3052	977,8509	7 min 27 s	-599,7186928
	mcghf-p-6Z 3f1g	2,3039	979,2806	8 min 24 s	-599,7212438
	mcghf-p-6Z 3f2g1h	2,3053	982,4562	24 min 11 s	-599,7224802
	Experimental	2,2425[43]	984[43]		

Tabela 6. Energias eletrônicas não relativísticas totais encontradas para a molécula KBr.

Método	Conjunto de Base	Distância de ligação (Å)	Frequências vibracionais (cm <sup>-1</sup> )	Tempo Computacional	E <sub>h</sub> (Hartree)
B3LYP	mcghf-p-6Z 2f1g	2,8852	203,4375	16 min 31 s	-3174,277226
	mcghf-p-6Z 3f1g	2,8640	208,1434	21 min 33 s	-3174,2792492
	mcghf-p-6Z 3f2g1h	2,8607	208,8174	1 h 45 min 36 s	-3174,2796121
B3PW91	mcghf-p-6Z 2f1g	2,8698	205,0655	16 min 59 s	-3174,2003837
	mcghf-p-6Z 3f1g	2,8483	210,1164	21 min 10 s	-3174,2025332
	mcghf-p-6Z 3f2g1h	2,8450	210,8228	1 h 45 min 19 s	-3174,2029223
HF	mcghf-p-6Z 2f1g	2,9389	198,8713	17 min 31 s	-3171,7176682
	mcghf-p-6Z 3f1g	2,9238	202,1415	22 min 42 s	-3171,7191005
	mcghf-p-6Z 3f2g1h	2,9202	202,8575	2 h 11 min 16 s	-3171,7194442
	Experimental	2,8208[43]	213[43]		

Tabela 7. Energias eletrônicas não relativísticas totais encontradas para a molécula CaH<sub>2</sub>.

Método	Conjunto de Base	Distância de ligação (Å)	Ângulo	Tempo Computacional	E <sub>h</sub> (Hartree)	ΔE (mHartree)
B3LYP	cc-PV5Z (4f3g2h1i)	2,0461	180,000	1 h 44 min 35 s	-678,7644647	
	mcghf-p-6Z 2f1g	2,1026	180,000	4 min 39 s	-678,752438	-12,0267
	mcghf-p-6Z 3f1g	2,0698	180,000	4 min 52 s	-678,7600214	-4,4433
	mcghf-p-6Z 3f2g1h	2,0726	180,000	10 min 22 s	-678,7600358	-4,4289
B3PW91	cc-PV5Z (4f3g2h1i)	2,0424	180,000	2 h 2 min 39 s	-678,7023099	
	mcghf-p-6Z 2f1g	2,0992	180,000	4 min 38 s	-678,6878284	-14,4815
	mcghf-p-6Z 3f1g	2,0652	180,000	4 min 58 s	-678,6964914	-5,8185
	mcghf-p-6Z 3f2g1h	2,0681	180,000	10 min 38 s	-678,6964842	-5,8257
HF	cc-PV5Z (4f3g2h1i)	2,0830	180,000	2 h 38 min 21 s	-677,8822587	
	mcghf-p-6Z 2f1g	2,1138	180,000	4 min 31 s	-677,8707857	-11,4730
	mcghf-p-6Z 3f1g	2,0922	180,000	4 min 53 s	-677,8771241	-5,1346
	mcghf-p-6Z 3f2g1h	2,0945	180,000	11 min 09 s	-677,8771873	-5,0714

Tabela 8. Energias eletrônicas não relativísticas totais encontradas para a molécula CaBr<sub>2</sub>.

Método	Conjunto de Base	Distância de ligação (Å)	Ângulo	Tempo Computacional	E <sub>h</sub> (Hartree)	ΔE (mHartree)
B3LYP	cc-PV5Z (4f3g2h1i)	2,6224	180,000	11 h 50 min 26 s	-5826,2795768	
	mcghf-p-6Z 2f1g	2,6947	180,000	49 min 56 s	-5826,2623909	-17,1859
	mcghf-p-6Z 3f1g	2,6467	180,000	1 h 15 min 4 s	-5826,2760232	-3,5536
	mcghf-p-6Z 3f2g1h	2,5653	180,000	3 h 42 min 25 s	-5826,2753926	-4,1842
B3PW91	cc-PV5Z (4f3g2h1i)	2,6093	180,000	11 h 45 min 32 s	-5826,1866751	
	mcghf-p-6Z 2f1g	2,6835	180,000	1 h 11 min 2 s	-5826,1658819	-20,7932
	mcghf-p-6Z 3f1g	2,6335	180,000	1 h 15 min 20 s	-5826,1801221	-6,5530
	mcghf-p-6Z 3f2g1h	2,6400	180,000	3 h 44 min 12 s	-5826,1796834	-6,9917
HF	cc-PV5Z (4f3g2h1i)	2,6653	180,000	14 h 33 min 8 s	-5821,9091825	
	mcghf-p-6Z 2f1g	2,7092	180,000	1 h 11 min 2 s	-5821,8889367	-20,2458
	mcghf-p-6Z 3f1g	2,6761	180,000	1 h 36 min 16 s	-5821,8964032	-12,7793
	mcghf-p-6Z 3f2g1h	2,6825	180,000	4 h 44 min 20 s	-5821,8965038	-12,6787

Tabela 9. Energias eletrônicas não relativísticas totais encontradas para a molécula ZnH<sub>2</sub>.

Método	Conjunto de Base	Distância de ligação (Å)	Ângulo	Tempo Computacional	E <sub>h</sub> (Hartree)	ΔE (mHartree)
B3LYP	cc-PV5Z (4f3g2h1i)	1,5423	180,000	26 h 8 min	-1780,6703739	
	mcghf-p-6Z 2f1g	1,5351	180,000	7 min 39 s	-1780,6683084	-2,0655
	mcghf-p-6Z 3f1g	1,5419	180,000	11 min 12 s	-1780,6716844	1,3105
	mcghf-p-6Z 3f2g1h	1,5422	180,000	37 min 1 s	-1780,6717503	1,3764
B3PW91	cc-PV5Z (4f3g2h1i)	1,5406	180,000	26 h 9 min 10 s	-1780,6274798	
	mcghf-p-6Z 2f1g	1,5325	180,000	9 min 30 s	-1780,6249757	-2,5041
	mcghf-p-6Z 3f1g	1,54	180,000	11 min 14 s	-1780,6286051	1,1253
	mcghf-p-6Z 3f2g1h	1,5404	180,000	36 min 40 s	-1780,628683	1,2032
HF	cc-PV5Z (4f3g2h1i)	1,5753	180,000	36 h 16 min 1 s	-1778,9730515	
	mcghf-p-6Z 2f1g	1,5629	180,000	9 min 21 s	-1778,9674868	-5,5647
	mcghf-p-6Z 3f1g	1,5741	180,000	11 min 49 s	-1778,9723919	-0,6596
	mcghf-p-6Z 3f2g1h	1,5747	180,000	40 min 27 s	-1778,972497	-0,5545
	Experimental	1,353[44]				

Tabela 10. Energias eletrônicas não relativísticas totais encontradas para a molécula de ZnBr<sub>2</sub>.

Método	Conjunto de Base	Distância de ligação (Å)	Ângulo	Tempo Computacional	E <sub>h</sub> (Hartree)	ΔE (mHartree)
B3LYP	cc-PV5Z (3f2g1h)	2,2358	180,000	75 h 01 min 43 s	-6928,0912735	
	mcghf-p-6Z 2f1g	2,2379	180,000	1 h 58 min 15 s	-6928,0866088	-4,6647
	mcghf-p-6Z 3f1g	2,2388	180,000	2 h 49 min 5 s	-6928,0895685	-1,7050
	mcghf-p-6Z 3f2g1h	2,2380	180,000	9 h 21 min 46 s	-6928,0899312	-1,3423
B3PW91	cc-PV5Z (3f2g1h)	2,2212	180,000	74 h 02 min 37 s	-6928,0183706	
	mcghf-p-6Z 2f1g	2,2223	180,000	1 h 59 min 4 s	-6928,0112093	-7,1613
	mcghf-p-6Z 3f1g	2,2238	180,000	3 h 12 min 13 s	-6928,0143471	-4,0235
	mcghf-p-6Z 3f2g1h	2,2229	180,000	9 h 23 min 53 s	-6928,0147535	-3,6171
HF	cc-PV5Z (3f2g1h)	2,2619	180,000	93 h 14 min 53 s	-6922,9176493	
	mcghf-p-6Z 2f1g	2,2562	180,000	2 h 34 min 62 s	-6922,8997393	-17,9100
	mcghf-p-6Z 3f1g	2,2593	180,000	4 h 1 min 57 s	-6922,903657	-13,9923
	mcghf-p-7Z 2f1g	2,2589	180,000	4 h 5 min 25 s	-6922,9005777	-17,0716

Tabela 11. Energias eletrônicas não relativísticas totais encontradas para a moléculas de GaH.

Método	Conjunto de Base	Distância de ligação (Å)	Frequências vibracionais (cm <sup>-1</sup> )	Tempo Computacional	E <sub>h</sub> (Hartree)	ΔE (mHartree)
B3LYP	cc-PV5Z (3f2g1h)	1,685	1562,0539	1 h 24 min 12 s	-1925,5179616	
	mcghf-p-6Z 2f1g	1,685	1561,8025	14 min 18 s	-1925,5250198	7,0582
	mcghf-p-6Z 3f1g	1,685	1561,4816	16 min 14 s	-1925,5251005	7,1389
	mcghf-p-6Z 3f2g1h	1,685	1561,3572	45 min 33 s	-1925,5251521	7,1905
B3PW91	cc-PV5Z (3f2g1h)	1,679	1575,2697	1 h 23 min 47 s	-1925,4771299	
	mcghf-p-6Z 2f1g	1,680	1575,5963	14 min 16 s	-1925,4830608	5,9309
	mcghf-p-6Z 3f1g	1,680	1574,8296	16 min 15 s	-1925,4831356	6,0057
	mcghf-p-6Z 3f2g1h	1,680	1574,5258	45 min 23 s	-1925,4831858	6,0559
HF	cc-PV5Z (3f2g1h)	1,669	1669,2691	1 h 18 min 26 s	-1923,8194973	
	mcghf-p-6Z 2f1g	1,669	1673,3541	12 min 49 s	-1923,8396905	20,1932
	mcghf-p-6Z 3f1g	1,668	1671,3659	14 min 37 s	-1923,8398495	20,3522
	mcghf-p-6Z 3f2g1h	1,669	1670,6871	42 min 38 s	-1923,8399499	20,4526
	Experimental	1,663[44]	1605[43]			

Tabela 12. Energias eletrônicas não relativísticas totais encontradas para a moléculas de GaH<sub>3</sub>.

Método	Conjunto de Base	Distância de ligação (Å)	Ângulo	Tempo Computacional	E <sub>h</sub> (Hartree)	ΔE (mHartree)
B3LYP	cc-PV5Z (3f2g1h)	1,5651	120,000	4 h 19 min 47 s	-1926,724318	
	mcghf-p-6Z 2f1g	1,5650	120,000	15 min 30 s	-1926,731167	6,8490
	mcghf-p-6Z 3f1g	1,5654	120,000	19 min 45 s	-1926,7312376	6,9196
	mcghf-p-6Z 3f2g1h	1,5654	120,000	1 h 34 min 52 s	-1926,7313128	6,9948
B3PW91	cc-PV5Z (3f2g1h)	1,5633	120,000	4 h 24 min 16 s	-1926,6876423	
	mcghf-p-6Z 2f1g	1,5640	120,000	15 min 31 s	-1926,6933352	5,6929
	mcghf-p-6Z 3f1g	1,5635	120,000	19 min 48 s	-1926,6934152	5,7729
	mcghf-p-6Z 3f2g1h	1,5635	120,000	1 h 36 min 18 s	-1926,6935058	5,8635
HF	cc-PV5Z (3f2g1h)	1,5740	120,000	5 h 37 min 56 s	-1925,0057283	
	mcghf-p-6Z 2f1g	1,5737	120,000	12 min 34 s	-1925,0049629	-0,7654
	mcghf-p-6Z 3f1g	1,5737	120,000	16 min 43 s	-1925,005112	-0,6163
	mcghf-p-6Z 3f2g1h	1,5738	120,000	2 h 1 min 18 s	-1925,0052333	-0,4950



Tabela 13. Energias eletrônicas não relativísticas totais encontradas para a moléculas de GaBr.

Método	Conjunto de Base	Distância de ligação (Å)	Frequências vibracionais (cm <sup>-1</sup> )	Tempo Computacional	E <sub>h</sub> (Hartree)	ΔE (mHartree)
B3LYP	cc-PV5Z (3f2g1h)	2,3899	253,0532	8 h 45 min 47 s	-4499,2572919	
	mcghf-p-6Z 2f1g	2,3979	253,6474	48 min 30 s	-4499,2683884	11,0965
	mcghf-p-6Z 3f1g	2,3974	253,6418	1 h 57 min 53 s	-4499,2684585	11,1666
	mcghf-p-6Z 3f2g1h	2,3973	253,6835	5 h 51 min 4 s	-4499,2685624	11,2705
B3PW91	cc-PV5Z (3f2g1h)	2,3790	259,6424	9 h 46 min 57 s	-4499,2004253	
	mcghf-p-6Z 2f1g	2,3778	260,3012	54 min 2 s	-4499,2095173	9,0920
	mcghf-p-6Z 3f1g	2,3774	260,2678	2 h 12 min	-4499,2095839	9,1586
	mcghf-p-6Z 3f2g1h	2,3773	260,2701	6 h 26 min 25 s	-4499,2096969	9,2716
HF	cc-PV5Z (3f2g1h)	2,3962	256,7707	10 h 44 min 36 s	-4495,8311138	
	mcghf-p-6Z 2f1g	2,3925	258,5599	51 min 2 s	-4495,8285777	-2,5361
	mcghf-p-6Z 3f1g	2,3922	258,4381	2 h 24 min 28 s	-4495,8287147	-2,3991
	mcghf-p-6Z 3f2g1h	2,3921	258,5753	7 h 20 min 26 s	-4495,8288747	-2,2391
	Experimental	2,35248[44]				

Tabela 14. Energias eletrônicas não relativísticas totais encontradas para a molécula de Ge<sub>2</sub>.

Método	Conjunto de Base	Distância de ligação (Å)	Frequências vibracionais (cm <sup>-1</sup> )	Tempo Computacional	E <sub>h</sub> (Hartree)	ΔE (mHartree)
ROB3LYP	cc-PV5Z (3f2g1h)	2,2861	306,9364	7 h 18 min 15 s	-4154,1226775	
	mcghf-p-6Z 2f1g	2,2877	306,1718	1 h 16 min 16 s	-4154,1358168	13,1393
	mcghf-p-6Z 3f1g	2,2874	306,1113	1 h 41 min 22 s	-4154,1358644	13,1869
	mcghf-p-6Z 3f2g1h	2,2862	306,1741	4 h 59 min 55 s	-4154,1359769	13,2994
ROB3PW91	cc-PV5Z (3f2g1h)	2,2700	316,1477	7 h 12 min 53 s	-4154,058939	
	mcghf-p-6Z 2f1g	2,2705	315,7767	1 h 17 min 39 s	-4154,0695537	10,6147
	mcghf-p-6Z 3f1g	2,2702	315,7198	1 h 40 min 53 s	-4154,0696014	10,6624
	mcghf-p-6Z 3f2g1h	2,2687	315,9171	4 h 59 min 16 s	-4154,0697578	10,8188
ROHF	cc-PV5Z (3f2g1h)	2,2672	332,9660	7 h 21 min 26 s	-4150,7530121	
	mcghf-p-6Z 2f1g	2,2647	333,8442	1 h 17 min 24 s	-4150,7492428	-3,7693
	mcghf-p-6Z 3f1g	2,2642	333,7290	1 h 43 min 19 s	-4150,7493363	-3,6758
	mcghf-p-7Z 2f1g	2,2616	334,6584	5 h 10 min 3 s	-4150,7496857	-3,3264
	Experimental	2,24[44]				

Tabela 15. Energias eletrônicas não relativísticas totais encontradas para a moléculas de Ge<sub>6</sub>.

Método	Conjunto de Base	Distância de ligação (Å)	Ângulo	Tempo Computacional	E <sub>h</sub> (Hartree)	ΔE (mHartree)
B3LYP	cc-PV5Z (4f3g2h1i)	2,554 2,946	90,000 109,012	331 h 11 min 44 s	-12462,6830267	
	mcghf-p-6Z 2f1g	2,5484 2,9392	90,000 109,010	74 h 44 min 29 s	-12462,7220963	39,0696
	mcghf-p-6Z 3f1g	2,548 2,939	90,000 109,005	108 h 29 min 24 s	-12462,7230704	40,0437
	mcghf-p-6Z 3f2g1h	2,548 2,939	90,000 109,036	320 h 46 min 50 s	-12462,72368	40,6533
B3PW91	cc-PV5Z (4f3g2h1i)	2,522 2,909	90,000 109,029	331 h 11 min 44 s	-12462,5249246	
	mcghf-p-6Z 2f1g	2,521 2,926 2,938	90,000 109,034	52 h 20 min 13 s	-12462,5569951	32,0705
	mcghf-p-6Z 3f1g	2,521 2,908	90,000 109,187	76 h 31 min 11 s	-12462,5581206	33,1960
	mcghf-p-6Z 3f2g1h	2,554 2,946	90,000 109,012	232 h 31 min 3 s	-12462,5588553	33,9307
HF	cc-PV5Z (4f3g2h1i)	2,576 2,923 3,271	106,711 85,728	969 h 38 min 8 s	-12452,5033663	
	mcghf-p-6Z 2f1g	2,572 2,916 3,274	106,759 85,649	118 h 13 min 9 s	-12452,496021	-7,3453
	mcghf-p-6Z 3f1g	2,572 2,920 3,261	85,786 106,686	170 h 42 min 23 s	-12452,4977465	-5,6198
	mcghf-p-6Z 3f2g1h	2,573 2,917 3,271	85,688 106,770	498 h 14 min 0 s	-12452,4988831	-4,4832
	Experimental	2,94[54]				

Tabela 16. Energias eletrônicas não relativísticas totais encontradas para a molécula de GeH<sub>2</sub>.

Método	Conjunto de Base	Distância de ligação (Å)	Ângulo	Tempo Computacional	E <sub>h</sub> (Hartree)	ΔE (mHartree)
B3LYP	cc-PV5Z (3f2g1h)	1,5956	90,8892	4 h 31 min 32 s	-2078,2439312	
	mcghf-p-6Z 2f1g	1,5965	90,8105	16 min 29 s	-2078,2506324	6,7012
	mcghf-p-6Z 3f1g	1,5962	90,8441	19 min 59 s	-2078,2508018	6,8706
	mcghf-p-6Z 3f2g1h	1,5963	90,8533	2 h 11 min 07 s	-2078,2509049	6,9737
B3PW91	cc-PV5Z (3f2g1h)	1,5920	90,8103	4 h 57 min 33 s	-2078,2096714	
	mcghf-p-6Z 2f1g	1,5927	90,7368	18 min 9 s	-2078,2152952	5,6238
	mcghf-p-6Z 3f1g	1,5925	90,7647	21 min 53 s	-2078,2154558	5,7844
	mcghf-p-6Z 3f2g1h	1,5926	90,7717	2 h 22 min 25 s	-2078,2155635	5,8921
HF	cc-PV5Z (3f2g1h)	1,5811	93,2514	7 h 10 min 33 s	-2076,5197728	
	mcghf-p-6Z 2f1g	1,5806	93,2181	21 min 34 s	-2076,5188641	-0,9087
	mcghf-p-6Z 3f1g	1,5807	93,2533	26 min 09 s	-2076,5191214	-0,6514
	mcghf-p-6Z 3f2g1h	1,5809	93,2528	2 h 23 min 13 s	-2076,5192766	-0,4962

Tabela 17. Energias eletrônicas não relativísticas totais encontradas para a molécula de GeH<sub>4</sub>.

Método	Conjunto de Base	Distância de ligação (Å)	Ângulo	Tempo Computacional	E <sub>h</sub> (Hartree)	ΔE (mHartree)
B3LYP	cc-PV5Z (3f2g1h)	1,532	109,4710	7 h 55 min 46 s	-2079,4899559	
	mcghf-p-6Z 2f1g	1,533	109,4710	22 min 9 s	-2079,4965274	6,5715
	mcghf-p-6Z 3f1g	1,533	109,4710	28 min 43 s	-2079,4966353	6,6794
	mcghf-p-6Z 3f2g1h	1,533	109,4710	2 h 45 min 59 s	-2079,4967045	6,7486
B3PW91	cc-PV5Z (3f2g1h)	1,532	109,4710	7 h 42 min 56 s	-2079,4599299	
	mcghf-p-6Z 2f1g	1,531	109,4710	22 min 3 s	-2079,4654373	5,5074
	mcghf-p-6Z 3f1g	1,532	109,4710	28 min 37 s	-2079,4655369	5,6070
	mcghf-p-6Z 3f2g1h	1,531	109,4710	2 h 44 min 45 s	-2079,4656089	5,6790
HF	cc-PV5Z (3f2g1h)	1,532	109,471	10 h 47 min 44 s	-2077,722689	
	mcghf-p-6Z 2f1g	1,532	109,471	19 min 23 s	-2077,7219788	-0,7102
	mcghf-p-6Z 3f1g	1,532	109,471	28 min 21 s	-2077,7221713	-0,5177
	mcghf-p-6Z 3f2g1h	1,532	109,471	3 h 33 min 20 s	-2077,7222479	-0,4411
	Experimental	1,525[44]	109,28[44]			

Tabela 18. Energias eletrônicas não relativísticas totais encontradas para a molécula de GeBr<sub>2</sub>.

Método	Conjunto de Base	Distância de ligação (Å)	Ângulo	Tempo Computacional	E <sub>h</sub> (Hartree)	ΔE (mHartree)
B3LYP	cc-PV5Z (3f2g1h)	2,369	102,1	11 h 3 min 45 s	-7225,6630835	
	mcghf-p-6Z 2f1g	2,3691	102,4	1 h 52 min 59 s	-7225,6769297	13,8462
	mcghf-p-6Z 3f1g	2,36989	102,5	2 h 35 min 51 s	-7225,6771671	14,0836
	mcghf-p-6Z 3f2g1h	2,3686	102,5	6 h 58 min 35 s	-7225,677426	14,3425
B3PW91	cc-PV5Z (3f2g1h)	2,3491	101,6	10 h 53 min 56 s	-7225,5973178	
	mcghf-p-6Z 2f1g	2,3486	102,1	1 h 42 min 49 s	-7225,6081833	10,8655
	mcghf-p-6Z 3f1g	2,3485	102,1	2 h 21 min 34 s	-7225,6084143	11,0965
	mcghf-p-6Z 3f2g1h	2,3481	102,1	7 h 1 min 31 s	-7225,6086982	11,3804
HF	cc-PV5Z (3f2g1h)	2,3485	101,1	14 h 16 min 9 s	-7220,435649	
	mcghf-p-6Z 2f1g	2,3452	101,3	2 h 31 min 40 s	-7220,4299054	-5,7436
	mcghf-p-6Z 3f1g	2,3454	101,3	3 h 32 min 5 s	-7220,4303358	-5,3132
	mcghf-p-6Z 3f2g1h	2,3451	101,3	10 h 30 min 29 s	-7220,4307551	-4,8939

Tabela 19. Energias eletrônicas não relativísticas totais encontradas para a molécula de GeBr<sub>4</sub>.

Método	Conjunto de Base	Distância de ligação (Å)	Ângulo	Tempo Computacional	E <sub>h</sub> (Hartree)	ΔE (mHartree)
B3LYP	cc-PV5Z (3f2g1h)	2,3073	109,471	62 h 5 min 28 s	-12374,2160632	
	mcghf-p-6Z 2f1g	2,3081	109,471	10 h 23 min 41 s	-12374,2385294	22,4662
	mcghf-p-6Z 3f1g	2,3079	109,471	14 h 52 min 13 s	-12374,2389595	22,8963
	mcghf-p-6Z 3f2g1h	2,3074	109,471	44 h 42 min 27 s	-12374,2397257	23,6625
B3PW91	cc-PV5Z (3f2g1h)	2,2893	109,471	68 h 51 min 52 s	-12374,1256329	
	mcghf-p-6Z 2f1g	2,2897	109,470	11 h 26 min 26 s	-12374,143394	17,7611
	mcghf-p-6Z 3f1g	2,2896	109,471	15 h 3 min 15 s	-12374,1438485	18,2156
	mcghf-p-6Z 3f2g1h	2,2891	109,471	44 h 34 min 56 s	-12374,144684	19,0511
HF	cc-PV5Z (3f2g1h)	2,2828	109,471	87 h 56 min	-12365,4627693	
	mcghf-p-6Z 2f1g	2,2814	109,471	13 h 12 min 43 s	-12365,4554042	-7,3651
	mcghf-p-6Z 3f1g	2,2815	109,471	21 h 47 min 39 s	-12365,4560325	-6,7368
	mcghf-p-6Z 3f2g1h	2,2812	109,471	65 h 27 min 4 s	-12365,4570276	-5,7417
	Experimental	2,272[44]	109,28[44]			

Tabela 20. Energias eletrônicas não relativísticas totais encontradas para a molécula de GeSe.

Método	Conjunto de Base	Distância de ligação (Å)	Frequências vibracionais (cm <sup>-1</sup> )	Tempo Computacional	E <sub>n</sub> (Hartree)	ΔE (mHartree)
B3LYP	cc-PV5Z (3f2g1h)	2,1546	400,0426	5 h 26 min 12 s	-4478,7766542	
	mcghf-p-6Z 2f1g	2,1555	398,8791	30 min 28 s	-4478,7880318	11,3776
	mcghf-p-6Z 3f1g	2,1552	398,7803	1 h 21 min 14 s	-4478,7881103	11,4561
	mcghf-p-6Z 3f2g1h	2,1543	399,0601	3 h 49 min 56 s	-4478,7882905	11,6363
B3PW91	cc-PV5Z (3f2g1h)	2,1426	409,8493	5 h 26 min 28 s	-4478,7223416	
	mcghf-p-6Z 2f1g	2,1428	409,1272	30 min 39 s	-4478,7314236	9,0820
	mcghf-p-6Z 3f1g	2,1425	409,0111	1 h 20 min 18 s	-4478,7314975	9,1559
	mcghf-p-6Z 3f2g1h	2,1414	409,4160	3 h 45 min 28 s	-4478,7317138	9,3722
HF	cc-PV5Z (3f2g1h)	2,1235	441,0349	6 h 52 min 9 s	-4475,3416938	
	mcghf-p-6Z 2f1g	2,1235	441,7736	34 min 3 s	-4475,3371017	-4,5921
	mcghf-p-6Z 3f1g	12,121	441,6053	1 h 39 min 47 s	-4475,3372633	-4,4305
	mcghf-p-6Z 3f2g1h	2,1196	442,5911	4 h 54 min 8 s	-4475,3377387	-3,9551
	Experimental	2,1346[44]				

Tabela 21. Energias eletrônicas não relativísticas totais encontradas para a molécula de Ge<sub>2</sub>H<sub>6</sub>.

Método	Conjunto de Base	Distância de ligação (Å)	Ângulo	Tempo Computacional	E <sub>h</sub> (Hartree)	ΔE (mHartree)
B3LYP	cc-PV5Z (3f2g1h)	2,441 1,536	110,526 108,396	28 h 33 min 52 s	-4157,8003781	
	mcghf-p-6Z 2f1g	2,442 1,537	110,522 108,400	1 h 57 min 49 s	-4157,8135509	13,1728
	mcghf-p-6Z 3f1g	2,4417 1,5369	110,5257 108,3964	2 h 42 min 16 s	-4157,8137733	13,3952
	mcghf-p-6Z 3f2g1h	2,4416 1,5368	110,5267 108,3954	10 h 1 min 48 s	-4157,8139018	13,5237
B3PW91	cc-PV5Z (3f2g1h)	2,425 1,534	110,485 108,439	28 h 50 min 1 s	-4157,7433851	
	mcghf-p-6Z 2f1g	2,426 1,535	110,475 108,450	2 h 25 min 46 s	-4157,7544036	11,0185
	mcghf-p-6Z 3f1g	2,4257 1,5348	110,4795 108,4444	2 h 42 min 31 s	-4157,7546118	11,2267
	mcghf-p-6Z 3f2g1h	2,4256 1,5348	110,4811 108,4361	10 h 14 min 14 s	-4157,7547494	11,3643
HF	cc-PV5Z (3f2g1h)	2,460 1,535	110,368 108,556	36 h 6 min 16 s	-4154,3062296	
	mcghf-p-6Z 2f1g	2,459 1,535	110,335 108,594	2 h 25 min 46 s	-4154,3048001	-1,4295
	mcghf-p-6Z 3f1g	2,4596 1,5353	110,3474 108,5811	3 h 30 min 58 s	-4154,30518	-1,0496
	mcghf-p-6Z 3f2g1h	2,4596 1,5353	110,3546 108,5735	13 h 49 min 49 s	-4154,3053089	-0,9207
Experimental	GeGe=2,403 <sup>[44]</sup> GeH=1,541 <sup>[44]</sup>	GeGeH=112,5 <sup>[44]</sup> HGeH=106,4 <sup>[44]</sup>				

Tabela 22. Energias eletrônicas não relativísticas totais encontradas para a molécula de Ge<sub>3</sub>H<sub>6</sub>.

Método	Conjunto de Base	Distância de ligação (Å)	Ângulo	Tempo Computacional	E <sub>n</sub> (Hartree)	ΔE (mHartree)
B3LYP	cc-PV5Z (3f2g1h)	2,4561 1,5338	118,944 112,0505	174 h 39 min 9 s	-6234,8782702	
	mcghf-p-6Z 2f1g	1,534 2,458	118,954 118,968	13 h 50 min 2 s	-6234,8981833	19,9131
	mcghf-p-6Z 3f1g	2,4578 1,5341	118,9554 112,0233	19 h 30 min 57 s	-6234,898437	20,1668
	mcghf-p-6Z 3f2g1h	2,4578 1,534	118,9563 112,0212	70 h 20 min 24 s	-6234,8986436	20,3734
B3PW91	cc-PV5Z (3f2g1h)	2,4381 1,5314	118,7988 112,4048	177 h 4 min 47 s	-6234,7978086	
	mcghf-p-6Z 2f1g	2,4393 1,5318	118,8025 112,3959	13 h 35 min 57 s	-6234,8144309	16,6223
	mcghf-p-6Z 3f1g	2,4393 1,5316	118,8375 112,3931	19 h 37 min 0 s	-6234,8146751	16,8665
	mcghf-p-6Z 3f2g1h	2,4393 1,5316	118,8059 112,3877	71 h 3 min 54 s	-6234,814905	17,0964
HF	cc-PV5Z (3f2g1h)	2,4621 1,5283	118,8595 112,2571	201 h 28 min 5 s	-6229,6925238	
	mcghf-p-6Z 2f1g	2,4603 1,5281	118,9061 112,3452	15 h 18 min 13 s	-6229,690302	-2,2218
	mcghf-p-6Z 3f1g	2,4612 1,5281	118,8365 112,3131	22 h 27 min 44 s	-6229,690813	-1,7108
	mcghf-p-6Z 3f2g1h	2,4612 1,5282	118,8514 112,2730	84 h 29 min 53 s	-6229,6911052	-1,4186

Tabela 23. Energias eletrônicas não relativísticas totais encontradas para a molécula de GeH<sub>3</sub>Br.

Método	Conjunto de Base	Distância de ligação (Å)	Ângulo	Tempo Computacional	E <sub>h</sub> (Hartree)	ΔE (mHartree)
B3LYP	cc-PV5Z (3f2g1h)	1,5298 2,3351	111,767 107,064	45 h 38 min 38 s	-4653,1731352	
	mcghf-p-6Z 2f1g	1,5306 2,3338	111,571 107,280	3 h 53 min 22 s	-4653,1836122	10,4770
	mcghf-p-6Z 3f1g	1,5304 2,3335	111,478 107,272	5 h 57 min 49 s	-4653,1839192	10,7840
	mcghf-p-6Z 3f2g1h	1,5303 2,3337	111,6095 107,2376	21 h 17 min 46 s	-4653,1841897	11,0545
B3PW91	cc-PV5Z (3f2g1h)	1,5291 2,3159	111,667 107,175	41 h 13 min 20 s	-4653,1278427	
	mcghf-p-6Z 2f1g	1,5296 2,3159	111,536 107,318	3 h 29 min 17 s	-4653,136377	8,5343
	mcghf-p-6Z 3f1g	1,5293 2,3165	111,6130 107,2328	5 h 18 min 7 s	-4653,1366885	8,8458
	mcghf-p-6Z 3f2g1h	1,5292 2,3156	111,5794 107,2815	17 h 3 min 58 s	-4653,1369784	9,1357
HF	cc-PV5Z (3f2g1h)	1,5253 2,3229	111,663 107,179	47 h 36 min 31 s	-4649,6621497	
	mcghf-p-6Z 2f1g	1,5252 2,3207	111,552 107,300	3 h 47 min 54 s	-4649,6597418	-2,4079
	mcghf-p-6Z 3f1g	1,5251 2,3211	111,5537 107,2987	5 h 24 min 10 s	-4649,6601728	-1,9769
	mcghf-p-6Z 3f2g1h	1,5251 2,3215	111,5784 107,2717	20 h 1 min 23 s	-4649,6604957	-1,6540
	Experimental	Ge-H=1,526 <sup>[44]</sup> Ge-Br=2,299 <sup>[44]</sup>				



Tabela 24. Energias eletrônicas não relativísticas totais encontradas para a molécula de GeH<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>.

Método	Conjunto de Base	Distância de ligação (Å)	Ângulo	Tempo Computacional	E <sub>h</sub> (Hartree)	ΔE (mHartree)
B3LYP	cc-PV5Z (3f2g1h)	1,5278 2,3201	115,2967 108,2958	19 h 23 min 50 s	-7226,856107	
	mcghf-p-6Z 2f1g	1,5284 2,3201	115,041 108,3523	2 h 32 min 3 s	-7226,870559	14,4520
	mcghf-p-6Z 3f1g	1,3995 2,2785	114,7109 108,416	3 h 34 min 24 s	-7226,8709834	14,8764
	mcghf-p-6Z 3f2g1h	1,3995 2,2785	114,7109 108,416	11 h 29 min 7 s	-7226,8714478	15,3408
B3PW91	cc-PV5Z (3f2g1h)	1,5272 2,3026	115,1058 108,3325	21 h 7 min 30 s	-7226,7956936	
	mcghf-p-6Z 2f1g	1,5277 2,3024	114,8371 108,3928	2 h 45 min 54 s	-7226,8072967	11,6031
	mcghf-p-6Z 3f1g	1,5274 2,3022	114,8378 108,393	3 h 55 min 15 s	-7226,8077386	12,0450
	mcghf-p-6Z 3f2g1h	1,5272 2,3023	114,9497 108,3702	12 h 25 min 16 s	-7226,8082385	12,5449
HF	cc-PV5Z (3f2g1h)	1,5198 2,3036	114,6861 108,2145	28 h 17 min 20 s	-7221,5989619	
	mcghf-p-6Z 2f1g	1,5198 2,3015	114,4473 108,4664	3 h 47 min 36 s	-7221,594848	-4,1139
	mcghf-p-6Z 3f1g	1,5197 2,3018	114,4136 108,4736	5 h 29 min 38 s	-7221,5954459	-3,5160
	mcghf-p-6Z 3f2g1h	1,5195 2,3021	114,5189 108,4521	17 h 33 min 58 s	-7221,5960237	-2,9382

Tabela 25. Energias eletrônicas não relativísticas totais encontradas para a molécula de GeHBr<sub>3</sub>.

Método	Conjunto de Base	Distância de ligação (Å)	Ângulo	Tempo Computacional	E <sub>h</sub> (Hartree)	ΔE (mHartree)
B3LYP	cc-PV5Z (3f2g1h)	2,311 1,527	109,471	59 h 16 min 3 s	-9800,5373871	
	mcghf-p-6Z 2f1g	2,312 1,528	109,471	8 h 24 min 43 s	-9800,555848	18,4609
	mcghf-p-6Z 3f1g	2,3113 1,5275	109,471	12 h 2 min 38 s	-9800,5563209	18,9338
	mcghf-p-6Z 3f2g1h	2,3112 1,5271	109,471	36 h 32 min 59 s	-9800,5569541	19,5670
B3PW91	cc-PV5Z (3f2g1h)	2,294 1,527	109,471	62 h 32 min 55 s	-9800,4619566	
	mcghf-p-6Z 2f1g	2,294 1,527	109,471	8 h 28 min 48 s	-9800,4766444	14,6878
	mcghf-p-6Z 3f1g	2,2937 1,5267	109,471	12 h 8 min 8 s	-9800,4771434	15,1868
	mcghf-p-6Z 3f2g1h	2,2936 1,5262	109,471	37 h 6 min 18 s	-9800,477829	15,8724
HF	cc-PV5Z (3f2g1h)	2,290 1,516	109,471	73 h 11 min 52 s	-9793,5325705	
	mcghf-p-6Z 2f1g	2,288 1,516	109,471	11 h 16 min 29 s	-9793,5268036	-5,7669
	mcghf-p-6Z 3f1g	2,2888 1,5161	109,471	14 h 22 min 36 s	-9793,5274798	-5,0907
	mcghf-p-6Z 3f2g1h	2,2888 1,5158	109,471	51 h 42 min 35 s	-9793,5282884	-4,2821
	Experimental	Ge-H=1,526 <sup>[44]</sup> Ge-Br=2,299 <sup>[44]</sup>	106,2 <sup>[44]</sup>			

Tabela 26. Energias eletrônicas não relativísticas totais encontradas para a molécula de As<sub>2</sub>.

Método	Conjunto de Base	Distância de ligação (Å)	Frequências vibracionais (cm <sup>-1</sup> )	Tempo Computacional	E <sub>h</sub> (Hartree)	ΔE (mHartree)
B3LYP	cc-PV5Z (3f2g1h)	2,1037	450,2017	3 h 58 min 48 s	-4471,9443268	
	mcghf-p-6Z 2f1g	2,1056	448,1280	28 min 11 s	-4471,9553192	10,9924
	mcghf-p-6Z 3f1g	2,1053	447,9852	1 h 2 min 22 s	-4471,9553957	11,0689
	mcghf-p-6Z 3f2g1h	2,1039	448,1619	2 h 53 min 44 s	-4471,9556291	11,3023
B3PW91	cc-PV5Z (3f2g1h)	2,093	459,9633	4 h 2 min 38 s	-4471,8907871	
	mcghf-p-6Z 2f1g	2,0941	458,2124	28 min 19 s	-4471,8993558	8,5687
	mcghf-p-6Z 3f1g	2,0939	458,0433	1 h 1 min 53 s	-4471,8994306	8,6435
	mcghf-p-6Z 3f2g1h	2,0923	458,4672	3 h 1 min 22 s	-4471,8997387	8,9516
HF	cc-PV5Z (3f2g1h)	2,0589	511,0014	5 h 22 min 59 s	-4468,4999899	
	mcghf-p-6Z 2f1g	2,0582	510,1617	30 min 52 s	-4468,4940735	-5,9164
	mcghf-p-6Z 3f1g	2,0577	510,0540	1 h 22 min 44 s	-4468,4942572	-5,7327
	mcghf-p-6Z 3f2g1h	2,0552	511,7623	4 h 3 min 13 s	-4468,4950301	-4,9598
	Experimental	2,1026[44]				

Tabela 27. Energias eletrônicas não relativísticas totais encontradas para a molécula de AsH.

Método	Conjunto de Base	Distância de ligação (Å)	Frequências vibracionais (cm <sup>-1</sup> )	Tempo Computacional	E <sub>h</sub> (Hartree)	ΔE (mHartree)
ROB3LYP	cc-PV5Z (3f2g1h)	1,5335	2165,7501	3 h 35 min 7 s	-2236,5112418	
	mcghf-p-6Z 2f1g	1,5349	2163,8766	18 min 9 s	-2236,5174724	6,2306
	mcghf-p-6Z 3f1g	1,5347	2164,1515	17 min 57 s	-2236,5175517	6,3099
	mcghf-p-6Z 3f2g1h	1,5343	2163,6425	1 h 52 min 11 s	-2236,5176434	6,4016
ROB3PW91	cc-PV5Z (3f2g1h)	1,5317	2182,9809	3 h 33 min 35 s	-2236,4859246	
	mcghf-p-6Z 2f1g	1,5329	2181,4090	18 min 16 s	-2236,4911387	5,2141
	mcghf-p-6Z 3f1g	1,5327	2180,7395	17 min 53 s	-2236,4912168	5,2922
	mcghf-p-6Z 3f2g1h	1,5324	2181,4159	1 h 51 min 56 s	-2236,491313	5,3884
ROHF	cc-PV5Z (3f2g1h)	1,5165	2286,2238	3 h 52 min 19 s	-2234,8041206	
	mcghf-p-6Z 2f1g	1,5165	2290,6802	18 min 1 s	-2234,8031633	-0,9573
	mcghf-p-6Z 3f1g	1,5166	2286,6131	17 min 43 s	-2234,8032575	-0,8631
	mcghf-p-6Z 3f2g1h	1,5166	2289,1607	2 h 5 min 3 s	-2234,8033851	-0,7355
MP2	cc-PV5Z (3f2g1h)	1,5018	2272,7816	16 h 11 min 36 s	-2235,1322753	
	mcghf-p-6Z 2f1g	1,5107	2270,9511	1 h 1 min 19 s	-2235,1560198	23,7445
	mcghf-p-6Z 3f1g	1,5089	2277,9059	1 h 2 min 21 s	-2235,157008	24,7327
	mcghf-p-6Z 3f2g1h	1,5085	2261,7320	7 h 19 min 4 s	-2235,1741944	41,9191
	Experimental	1,52315[44]	2130[44]			

Tabela 28. Energias eletrônicas não relativísticas totais encontradas para a molécula de AsH<sub>3</sub>.

Método	Conjunto de Base	Distância de ligação (Å)	Ângulo	Tempo Computacional	E <sub>h</sub> (Hartree)	ΔE (mHartree)
B3LYP	cc-PV5Z (3f2g1h)	1,5230	92,257	10 h 36 min	-2237,7609837	
	mcghf-p-6Z 2f1g	1,5240	92,251	28 min 42 s	-2237,7668497	5,8660
	mcghf-p-6Z 3f1g	1,5240	92,2528	36 min 57 s	-2237,7670976	6,1139
	mcghf-p-6Z 3f2g1h	1,5240	92,2437	3 h 28 min 18 s	-2237,7672039	6,2202
B3PW91	cc-PV5Z (3f2g1h)	1,5210	92,1	10 h 51 min 25 s	-2237,7354738	
	mcghf-p-6Z 2f1g	1,5220	92,117	28 min 36 s	-2237,7403392	91,2510
	mcghf-p-6Z 3f1g	1,5216	92,1057	36 min 54 s	-2237,7405841	91,4959
	mcghf-p-6Z 3f2g1h	1,5217	92,0922	3 h 24 min 56 s	-2237,7406955	91,6073
HF	cc-PV5Z (3f2g1h)	1,5080	94,658	12 h 19 min 51 s	-2235,9782361	
	mcghf-p-6Z 2f1g	1,5080	94,683	26 min 05 s	-2235,9771806	-1,0555
	mcghf-p-6Z 3f1g	1,5083	94,6686	34 min 18 s	-2235,9774352	-0,8009
	mcghf-p-6Z 3f2g1h	1,5084	94,6575	4 h 7 min	-2235,9775375	-0,6986
	Experimental	1,511[44]	92,083[44]			

Tabela 29. Energias eletrônicas não relativísticas totais encontradas para a molécula de AsBr.

Método	Conjunto de Base	Distância de ligação (Å)	Frequências vibracionais (cm <sup>-1</sup> )	Tempo Computacional	E <sub>h</sub> (Hartree)	ΔE (mHartree)
B3LYP	cc-PV5Z (3f2g1h)	2,3023	312,3837	4 h 56 min 54 s	-4810,156665	
	mcghf-p-6Z 2f1g	2,3000	311,0694	25 min 31 s	-4810,1658211	9,1561
	mcghf-p-6Z 3f1g	2,3066	311,0892	1 h 03 min 42 s	-4810,1660626	9,3976
	mcghf-p-6Z 3f2g1h	2,3061	310,7121	3 h 1 min 26 s	-4810,166232	9,5670
B3PW91	cc-PV5Z (3f2g1h)	2,2808	323,5008	4 h 33 min 48 s	-4810,1110468	
	mcghf-p-5Z 2f1g	2,2845	322,0474	21 min 39 s	-4810,1147575	3,7107
	mcghf-p-6Z 2f1g	2,2845	321,9372	25 min 29 s	-4810,1181358	7,0890
	mcghf-p-6Z 3f1g	2,2831	321,9313	51 min 238 s	-4810,12104298	9,9962
HF	cc-PV5Z (3f2g1h)	2,2915	324,9450	5 h 48 min 52 s	-4806,6740047	
	mcghf-p-6Z 2f1g	2,2916	325,9705	29 min 8 s	-4806,6698415	-4,1632
	mcghf-p-6Z 3f1g	2,2922	325,6673	1 h 22 min 40 s	-4806,6701872	-3,8175
	mcghf-p-6Z 3f2g1h	2,2919	325,3552	4 h 2 min 39 s	-4806,6704641	-3,5406
	Experimental	2,32[44]				

Tabela 30. Energias eletrônicas não relativísticas totais encontradas para a molécula de AsBr<sub>3</sub>.

Método	Conjunto de Base	Distância de ligação (Å)	Ângulo	Tempo Computacional	E <sub>h</sub> (Hartree)	ΔE (mHartree)
B3LYP	cc-PV5Z (3f2g1h)	2,366	100,900	44 h 29 min 58 s	-9958,7767024	
	mcghf-p-6Z 2f1g	2,367	101,200	7 h 17 min 46 s	-9958,7920913	15,3889
	mcghf-p-6Z 3f1g	2,367	101,292	10 h 24 min 39 s	-9958,7927367	16,0343
	mcghf-p-6Z 3f2g1h	2,366	101,331	30 h 10 min 1 s	-9958,7933066	16,6042
B3PW91	cc-PV5Z (3f2g1h)	2,344	101,000	51 h 18 min 23 s	-9958,7032746	
	mcghf-p-6Z 2f1g	2,346	101,000	6 h 6 min 58 s	-9958,7145387	11,2641
	mcghf-p-6Z 3f1g	2,345	101,113	25 h 23 min 22 s	-9958,7158809	12,6063
	mcghf-p-6Z 3f2g1h	2,350	101,050	8 h 42 min 55 s	-9958,7152234	11,9488
HF	cc-PV5Z (3f2g1h)	2,330	100,100	64 h 22 min 25 s	-9951,7376393	
	mcghf-p-6Z 2f1g	2,327	100,300	10 h 13 min 24 s	-9951,7287013	-8,9380
	mcghf-p-6Z 3f1g	2,328	100,363	14 h 47 min 20 s	-9951,7296552	-7,9841
	mcghf-p-6Z 3f2g1h	2,327	100,384	44 h 2 min 56 s	-9951,7304282	-7,2111
	Experimental	2,324[44]	99,600[44]			

Tabela 31. Energias eletrônicas não relativísticas totais encontradas para a molécula de Se<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>.

Método	Conjunto de Base	Distância de ligação (Å)	Ângulo	Tempo Computacional	E <sub>h</sub> (Hartree)	ΔE (mHartree)
B3LYP	cc-PV5Z (3f2g1h)	2,4112 2,3381	94,9799	47 h 56 min 40 s	-9951,7844558	
	mcghf-p-6Z 2f1g	2,4155 2,3416	95,1744	7 h 21 min 42 s	-9951,7996513	15,1955
	mcghf-p-6Z 3f1g	2,4159 2,3412	95,2694	10 h 37 min 26 s	-9951,8005483	16,0925
	mcghf-p-6Z 3f2g1h	2,4168 2,3395	95,3535	32 h 45 min 22 s	-9951,8010125	16,5567
B3PW91	cc-PV5Z (3f2g1h)	2,3849 2,3154	94,5385	48 h 34 min 10 s	-9951,7114677	
	mcghf-p-6Z 2f1g	2,3896 2,3171	94,8646	7 h 2 min 11 s	-9951,7222085	10,7408
	mcghf-p-6Z 3f1g	2,3900 2,3169	94968	10 h 4 min 36 s	-9951,7231593	11,6916
	mcghf-p-6Z 3f2g1h	2,3893 2,3165	94954	30 h 1 min 4 s	-9951,7237142	12,2465
HF	cc-PV5Z (3f2g1h)	2,3697 2,3057	95,23	61 h 50 min 20 s	-9944,7378934	
	mcghf-p-6Z 2f1g	2,3689 2,3033	95,4058	9 h 28 mi 13 s	-9944,728409	-9,4844
	mcghf-p-6Z 3f1g	2,3698 2,3038	95,4617	13 h 38 min 34 s	-9944,729663	-8,2304
	mcghf-p-6Z 3f2g1h	2,3691 2,3035	95,4185	40 h 55 min 39 s	-9944,7304668	-7,4266

Tabela 32. Energias eletrônicas não relativísticas totais encontradas para a molécula de Se<sub>2</sub>.

Método	Conjunto de Base	Distância de ligação (Å)	Frequências vibracionais (cm <sup>-1</sup> )	Tempo Computacional	E <sub>h</sub> (Hartree)	ΔE (mHartree)
ROB3LYP	cc-PV5Z (3f2g1h)	2,1857	382,6977	17 h 15 min 4 s	-4803,2865326	
	mcghf-p-6Z 2f1g	2,1893	379,6981	2 h 55 min 246 s	-4803,2960584	9,5258
	mcghf-p-6Z 3f1g	2,1892	379,4187	3 h 47 min 28 s	-4803,2962119	9,6793
	mcghf-p-6Z 3f2g1h	2,1885	378,7425	11 h 28 min 10 s	-4803,2963394	9,8068
ROB3PW91	cc-PV5Z (3f2g1h)	2,1694	396,1269	14 h 38 min 15 s	-4803,2444331	
	mcghf-p-6Z 2f1g	2,1716	393,7783	2 h 47 min 25 s	-4803,2516661	7,2330
	mcghf-p-6Z 3f1g	2,1716	393,4168	3 h 33 min 55 s	-4803,2518179	7,3848
	mcghf-p-6Z 3f2g1h	2,1707	392,6840	11 h 05 min 7 s	-4803,2519755	7,5424
ROHF	cc-PV5Z (3f2g1h)	2,1332	442,9267	16 h 32 min 31 s	-4799,7904385	
	mcghf-p-6Z 2f1g	2,134	441,6990	2 h 46 min 58 s	-4799,7856142	-4,8243
	mcghf-p-6Z 3f1g	2,1341	441,0270	3 h 52 min 58 s	-4799,7858105	-4,6280
	mcghf-p-6Z 3f2g1h	2,1332	440,1703	11 h 14 min 41 s	-4799,7860534	-4,3851
	Experimental	2,166[44]	385[43]			

Tabela 33. Energias eletrônicas não relativísticas totais encontradas para a molécula de Se<sub>6</sub>.

Método	Conjunto de Base	Distância de ligação (Å)	Ângulo	Tempo Computacional	E <sub>h</sub> (Hartree)	ΔE (mHartree)
B3LYP	cc-PV5Z (3f2g1h)	2,3677	102,0013	68 h 23 min 58 s	-14409,9530304	
	mcghf-p-6Z 2f1g	2,3709	102,1933	13 h 24 min 14 s	-14409,9785265	25,4961
	mcghf-p-6Z 3f1g	2,3704	102,2204	19 h 44 min 38 s	-14409,9802348	27,2044
	mcghf-p-6Z 3f2g1h	2,3698	102,2131	55 h 5 min 26 s	-14409,9810593	28,0289
B3PW91	cc-PV5Z (3f2g1h)	2,344	101,7098	73 h 21 min 47 s	-14409,8396006	
	mcghf-p-6Z 2f1g	2,3466	101,9873	13 h 54 min 56 s	-14409,8575972	17,9966
	mcghf-p-6Z 3f1g	2,3461	102,0169	20 h 37 min 57 s	-14409,8595008	19,9002
	mcghf-p-6Z 3f2g1h	2,3454	102,0033	57 h 28 min 53 s	-14409,8604936	20,8930
HF	cc-PV5Z (3f2g1h)	2,3329	101,7931	102 h 55 min 16 s	-14399,4401502	
	mcghf-p-6Z 2f1g	2,3323	101,9344	20 h 30 min 22 s	-14399,4247164	-15,4338
	mcghf-p-6Z 3f1g	2,3327	101,9434	30 h 28 min 1 s	-14399,4270197	-13,1305
	mcghf-p-6Z 3f2g1h	2,3322	101,9218	86 h 23 min 24 s	-14399,4282521	-11,8981
	Experimental	2,34[44]	102[44]			

Tabela 34. Energias eletrônicas não relativísticas totais encontradas para a molécula de H<sub>2</sub>Se.

Método	Conjunto de Base	Distância de ligação (Å)	Ângulo	Tempo Computacional	E <sub>h</sub> (Hartree)	ΔE (mHartree)
B3LYP	cc-PV5Z (3f2g1h)	1,4693	91,3502	4 h 39 min	-2402,8422802	
	mcghf-p-6Z 2f1g	1,4703	91,2044	24 min	-2402,8474309	5,1507
	mcghf-p-6Z 3f1g	1,4700	91,2394	20 min 19 s	-2402,8477641	5,4839
	mcghf-p-6Z 3f2g1h	1,4699	91,2721	1 h 48 min 57 s	-2402,8479285	5,6483
B3PW91	cc-PV5Z (3f2g1h)	1,4671	91,1617	4 h 33 min	-2402,8215511	
	mcghf-p-6Z 2f1g	1,4679	91,0212	24 min	-2402,8257665	4,2154
	mcghf-p-6Z 3f1g	1,4676	91,0517	20 min 23 s	-2402,8261045	4,5534
	mcghf-p-6Z 3f2g1h	1,4675	91,0821	1 h 49 min 19 s	-2402,826273	4,7219
HF	cc-PV5Z (3f2g1h)	1,4528	93,2541	5 h 37 min	-2401,0530215	
	mcghf-p-6Z 2f1g	1,4529	93,1523	36 min	-2401,0516934	-1,3281
	mcghf-p-6Z 3f1g	1,4528	93,1847	22 min 1 s	-2401,0520265	-0,9950
	mcghf-p-6Z 3f2g1h	1,4528	93,2069	2 h 20 min 24 s	-2401,0521912	-0,8303
MP2	cc-PV5Z (3f2g1h)	1,4671	91,1617	4 h 33 min	-2402,8215511	
	mcghf-p-6Z 2f1g	1,4489	90,938	58 min 52 s	-2401,4681141	14,5147
	mcghf-p-6Z 3f1g	1,4492	91,01	1 h 20 min 40 s	-2401,4851248	31,5254
	mcghf-p-6Z 3f2g1h	1,4478	91,0632	7 h 10 min 25 s	-2401,4951999	41,6005
	Experimental	1,46[43]	90,9[43]			

Tabela 35. Energias eletrônicas não relativísticas totais encontradas para a molécula de Br<sub>2</sub>.

Método	Conjunto de Base	Distância de ligação (Å)	Frequências vibracionais (cm <sup>-1</sup> )	Tempo Computacional	E <sub>h</sub> (Hartree)	ΔE (mHartree)
B3LYP	cc-PV5Z (3f2g1h)	2,3126	316,8193	2 h 54 min 34 s	-5148,4675601	
	mcghf-p-6Z 2f1g	2,3178	314,6244	26 min 29 s	-5148,4747144	7,1543
	mcghf-p-6Z 3f1g	2,3176	315,1729	27 min 14 s	-5148,4749825	7,4224
	mcghf-p-6Z 3f2g1h	2,3175	315,3169	1 h 16 min 21 s	-5148,4751063	7,5462
B3PW91	cc-PV5Z (3f2g1h)	2,2884	329,0210	3 h 54 min 26 s	-5148,43339	
	mcghf-p-6Z 2f1g	2,2929	326,6422	26 min 34 s	-5148,438562	5,1720
	mcghf-p-6Z 3f1g	2,2928	327,0875	27 min 59 s	-5148,4388349	5,4449
	mcghf-p-6Z 3f2g1h	2,2927	327,2340	1 h 19 min 6 s	-5148,4389775	5,5875
HF	cc-PV5Z (3f2g1h)	2,2725	356,6128	6 h 10 min 9 s	-5144,9223174	
	mcghf-p-6Z 2f1g	2,2716	357,7896	28 min 49 s	-5144,9184283	-3,8891
	mcghf-p-6Z 3f1g	2,2718	358,4371	37 min 10 s	-5144,918851	-3,4664
	mcghf-p-6Z 3f2g1h	2,2713	359,5156	1 h 47 min 28 s	-5144,9191295	-3,1879
	Experimental	2,281[43]	325[43]			



Tabela 36. Energias eletrônicas não relativísticas totais encontradas para a molécula de HBr.

Método	Conjunto de Base	Distância de ligação (Å)	Frequências vibracionais (cm <sup>-1</sup> )	Tempo Computacional	E <sub>h</sub> (Hartree)	ΔE (mHartree)
B3LYP	cc-PV5Z (3f2g1h)	1,4231	2621,8592	2 h 8 min	-2574,843651	
	mcghf-p-6Z 2f1g	1,424	2618,7518	10 min	-2574,8478356	4,1846
	mcghf-p-6Z 3f1g	1,4237	2619,3662	12 min 2 s	-2574,848078	4,4270
	mcghf-p-6Z 3f2g1h	1,4235	2620,3208	35 min 9 s	-2574,8482193	4,5683
B3PW91	cc-PV5Z (3f2g1h)	1,4205	2653,6934	2 h 2 min	-2574,8265987	
	mcghf-p-6Z 2f1g	1,4212	2651,9588	11 min	-2574,8299709	3,3722
	mcghf-p-6Z 3f1g	1,4209	2652,2304	10 min 11 s	-2574,8302119	3,6132
	mcghf-p-6Z 3f2g1h	1,4208	2652,7663	35 min 05 s	-2574,8303582	3,7595
HF	cc-PV5Z (3f2g1h)	1,4068	2796,6120	2 h 39 min	-2573,0521085	
	mcghf-p-6Z 2f1g	1,4068	2799,8165	10 min	-2573,050978	-1,1305
	mcghf-p-6Z 3f1g	1,4067	2798,3667	11 min 31 s	-2573,0512002	-0,9083
	mcghf-p-6Z 3f2g1h	1,4067	2797,3492	35 min 53 s	-2573,0513284	-0,7801
MP2	cc-PV5Z (3f2g1h)	1,402	2746,8000	8 h 22 min 53 s	-2573,4580222	
	mcghf-p-6Z 2f1g	1,4044	2767,8086	42 min 41 s	-2573,4672751	9,2529
	mcghf-p-6Z 3f1g	1,4043	2764,3742	55 min 21 s	-2573,4842673	26,2451
	mcghf-p-6Z 3f2g1h	1,4031	2771,1405	4 h 16 min 54 s	-2573,4949521	36,9299
	Experimental	1,41444 <sup>[44]</sup>	2649 <sup>[43]</sup>			