

UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO

CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

CEZAR LAURENCE BARROS

CONJUNTO DE BASES GAUSSIANAS DE QUALIDADE DUPLA ZETA

PARA OS ÁTOMOS DE Rb ATÉ Xe

CEZAR LAURENCE BARROS

Universidade Federal do Espírito Santo

Programa de Pós-Graduação em Física

Vitória – ES, Setembro 2010

**CONJUNTO DE BASES GAUSSIANAS DE QUALIDADE DUPLA ZETA
PARA OS ÁTOMOS DE Rb ATÉ Xe**

Tese apresentada ao programa de pós-graduação em Física do Centro de Ciências Exatas da Universidade Federal do Espírito Santo sob orientação do professor Doutor Francisco Elias Jorge como pré-requisito para obtenção do título de Doutor em Ciências Físicas.

VITÓRIA-ES

2010

Dedicatória

Dedico este trabalho primeiramente a Deus, minha família e a todos os mestres que tanto contribuíram para o meu aprendizado.

Agradecimentos

Agradeço a Deus por mais uma vitória em minha vida.

Ao meu orientador Francisco Elias Jorge pela paciência e dedicação, pois sem ele nada disso seria possível.

A minha família, principalmente a minha mãe Elza, minha esposa Ingrid, minha filha Isabela e meu filho Cezar Júnior, que tanto sentiram minha ausência,

Ao meu amigo Paulo José pela amizade e ajuda em todas as fases desse processo.

Ao IFES campus Nova Venécia pela flexibilização de horário

Em fim, a FAPES pelo suporte financeiro.

Epígrafe

“A natureza esconde seu segredo porque é sublime, não por astúcia.”

Albert Einstein

SUMÁRIO

Lista de Tabelas.....	x
Lista de Abreviaturas.....	xi
Resumo	xiii
Abstract	xiv
1 - Introdução.....	1
2 - Métodos <i>Ab Initio</i> e Teoria do Funcional da Densidade	9
2.1 - Introdução.....	10
2.2 - O Método de Hartree.....	11
2.3 - Equações de Hartree-Fock para Moléculas	13
2.4 - Método Hartree-Fock-Roothaan	19
2.5 - Teoria de Perturbação de Møller-Plesset de Segunda Ordem	23
2.6 - Método <i>Coupled-Cluster</i>	28
2.7 - Teoria do Funcional da Densidade	34
2.8 - A Transformação Douglas-Kroll.....	39
3 - Funções de Base e Bases	43
3.1 - Introdução	44
3.2 - Orbitais Hidrogenóides	44
3.3 - Funções Tipo Slater	45
3.4 - Funções Tipo Gaussianas	46
3.5 - Conjunto de Bases Mínimo	47

3.6 - Conjuntos de Bases Dupla Zeta e Estendido	48
3.7 - Bases de Valência	48
3.8 - Base de Valência Separada	48
3.9 - Funções de Polarização	49
3.10 - Funções Difusas	49
3.11 - Bases Igualmente Temperadas.....	50
3.12 - Bases Bem Temperadas	51
3.13 - Método Coordenada Geradora Hartree-Fock Melhorado	52
4 – Conjuntos de Bases Gaussianas de Qualidade Dupla Zeta de Valência para os Átomos de Rb até Xe: Aplicações em Cálculos não Relativísticos e Relativísticos de Propriedades Atômicas e Moleculares	53
4.1 - Introdução	54
4.2 - Determinação do Conjunto de Bases	54
4.2.1 - Conjunto de Bases Gaussianas Contraídas para os Átomos de Rb-Xe.....	55
4.2.2 - Funções de Polarização para Rb-Xe.....	56
4.2.3 - Funções Difusas para Rb e Y-Xe.....	57
4.2.4 – Conjunto de Bases Douglas-Kroll-Hess.....	58
4.3 - Resultados e Discussão.....	61
4.3.1 - Energia de Ionização.....	62
4.3.2 - Parâmetros Geométricos.....	65
4.3.3 - Energia de Dissociação.....	68
4.3.4 - Frequência Vibracional Harmônica.....	69
4.3.5 - Propriedades Elétricas.....	70

5 – Conclusões	77
Referências Bibliográficas	80

Lista de Tabelas

Tabela 1. Bases DZP, ADZP e DZP-DKH geradas neste trabalho para o átomo de Antimônio.....	60
Tabela 2. Energia de Ionização (em eV) usando CCSD(T) em combinação com os conjuntos de bases DZP e DZP-DKH. Os efeitos relativísticos escalares [CCSDT/DZP-DKH-CCSDT/DZP] estão entre parênteses.....	64
Tabela 3. Energia de dissociação (D_0 em kJ/mol), comprimento de ligação (r_e em Å) e frequência vibracional harmônica (ω_e em cm^{-1}) CCSD(T)/conjunto de bases e experimental para os estados fundamentais de algumas moléculas diatômicas. Os efeitos relativísticos escalares [CCSDT/DZP-DKH-CCSDT/DZP] são dados entre parênteses.....	66
Tabela 4. Comprimentos de ligações HF (em Å) para os estados fundamentais de algumas moléculas poliatômicas.....	67
Tabela 5. Comparação dos valores teórico não relativístico (estático) e experimental para μ , $\bar{\alpha}$ e $\Delta\alpha$ (em a.u.) de ZrCl_4 , Sb, Sb_2 , Sb_4 , HI, ICCI, ICN, I_2 e HXeI	75

LISTA DE ABREVIATURAS

AXZP	<i>Augmented Basis Sets of Double, Triple, Quadruple, and Quintuple Zeta Valence Qualities Plus Polarization Functions (X= D, T, Q, and 5)</i>
ANO	<i>Atomic Natural Orbital</i>
a.u.	<i>Atomic Unit</i>
CBS	<i>Complete Basis Set</i>
CC	<i>Coupled-Cluster</i>
CCD	<i>Coupled-Cluster with Double Excitations</i>
CCSD	<i>Coupled-Cluster with Single and Double Excitations</i>
CCSD(T)	<i>Coupled-Cluster with Single, Double, and Perturbative Triple Excitations</i>
cc-pVXZ	<i>Correlation Consistent Polarized Valence Basis Sets of Double, Triple, and Quadruple Qualities (X = D, T, and Q)</i>
CGBS	<i>Contracted Gaussian Basis Set</i>
CGTF	<i>Contracted Gaussian-Type Function</i>
CSF	<i>Configuration State Function</i>
DFT	<i>Density Functional Theory</i>
DHF	<i>Dirac-Hartree-Fock</i>
DKH	<i>Douglas-Kroll-Hess</i>
DKH2	<i>Douglas-Kroll-Hess Second Order Aproximation</i>
GBS	<i>Gaussian Basis Set</i>
GC	<i>Generator Coordinate</i>
GCHF	<i>Generator Coordinate Hartree-Fock</i>
GGA	<i>Generalized-Gradient Approximation</i>
GTFs	<i>Gaussian-Type Functions</i>

HF	<i>Hartree-Fock</i>
HFR	<i>Hartree-Fock-Roothaan</i>
IGCHF	<i>Improved Generator Coordinate Hartree-Fock</i>
KS	<i>Kohn-Sham</i>
LDA	<i>Local-Density Approximation</i>
LSDA	<i>Local-Spin-Density Approximation</i>
LYP	<i>Lee-Yang-Parr</i>
MAD	<i>Mean Absolute Deviation</i>
MAPD	<i>Mean Absolute Percentage Deviation</i>
MIGCHF	<i>Molecular Improved Generator Coordinate Hartree-Fock</i>
MO	<i>Molecular Orbital</i>
MP2	<i>Second Order Møller-Plesset Perturbation Theory</i>
RHF	<i>Restricted Hartree-Fock</i>
ROHF	<i>Restricted Open-Shell Hartree-Fock</i>
ROMP2	<i>Restricted Open-Shell Second Order Møller-Plesset Perturbation Theory</i>
SCF	<i>Self-Consistent Field</i>
SO	<i>Spin-Orbital</i>
STFs	<i>Slater-Type Functions</i>
XZP	<i>Basis Sets of Double, Triple, Quadruple, and Quintuple Zeta Valence Qualities Plus Polarization Functions, (X= D, T, Q, and 5)</i>
ZPVC	<i>Zero-Point Vibrational Correction</i>

RESUMO

Um conjunto de bases Gaussianas contraído para todos elétrons de qualidade dupla zeta de valência mais funções de polarização (DZP) para os átomos de Rb até Xe é apresentado. Esse conjunto foi aumentado adicionando funções difusas (simetrias s, p, d e f), que foram otimizadas para os estados fundamentais dos ânions e que são críticas para uma descrição precisa de afinidade eletrônica, polarizabilidade, rotação ótica e pontes de hidrogênio. Além disso, um conjunto de bases Douglas-Kroll-Hess (*Douglas-Kroll-Hess*,DKH) para os elementos da quarta linha é relatado. Recontruímos o conjunto de bases DZP original, isto é, os valores dos coeficientes de contração foram reotimizados usando o Hamiltoniano DKH relativístico. Isso estende trabalhos anteriores em conjunto de bases DZ para os átomos de H-Kr. Nossos conjuntos juntamente com métodos *ab initio* e a teoria do funcional da densidade foram usados para calcular energias de ionização de alguns átomos e constantes espectroscópicas e propriedades elétricas estáticas de um conjunto de moléculas e, então, a comparação com resultados obtidos com outros conjuntos de bases e com dados experimentais reportados na literatura foi feita. Verifica-se que nossos resultados estão em boa concordância com os valores experimentais e de referência.

Abstract

All-electron contracted Gaussian basis set of double zeta valence quality plus polarization functions (DZP) for the atoms from Rb to Xe is presented. This set was augmented by addition of diffuse functions (s, p, d, and f symmetries) that were optimized for the anion ground states and that are critical for an accurate description of electron affinity, polarizabilities, optical rotation, and hydrogen bonding. Besides, Douglas-Kroll-Hess (DKH) basis set for fourth-row elements is reported. We have recontracted the original DZP basis set, i.e., the values of the contraction coefficients were re-optimized using the relativistic DKH Hamiltonian. This extends earlier works on segmented contracted DZ basis set for atoms H-Kr. Our sets along with *ab initio* methods and density functional theory were used to calculate ionization energies of some atoms and spectroscopic constants and static electric properties of a sample of molecules and, then, comparison with results obtained with other basis sets and with experimental data reported in the literature was done. One verifies that our results give good agreement with experimental and benchmark values.

Capítulo 1

Introdução

No estudo de sistemas de partículas microscópicas, a mecânica Newtoniana não descreve de maneira correta a realidade do problema. Para tais sistemas, utiliza-se a Mecânica Quântica. A partir da Mecânica Quântica, pode-se determinar a função de onda total das partículas de um sistema. Se a função de onda total de um sistema eletrônico é calculada satisfatoriamente, é possível calcular com precisão propriedades físicas e químicas do sistema. Uma vez que o operador Hamiltoniano não relativístico atômico contém o termo de interação elétron-elétron, a equação de Schrödinger (1926a, b, c, d) não tem solução analítica para sistemas atômicos com dois ou mais elétrons.

Hartree (1928) propôs o método de campo auto consistente (*Self-Consistent Field*, SCF) para construir funções de onda de sistemas multieletrônicos. Neste método, escreve-se a função de onda total como um produto de n funções espaciais de um elétron. Obtém-se a função de onda de um elétron através de um procedimento iterativo, isto é, melhora-se a função de onda de um elétron até que as funções de onda de duas iterações consecutivas sejam idênticas. A partir das n funções de um elétron otimizadas, obtém-se a função de onda total SCF. Pode-se interpretar o resultado final deste procedimento como cada elétron movendo-se sob a influência do núcleo e do campo médio criado pelos demais elétrons.

Apesar de Hartree considerar no máximo dois elétrons ocupando cada orbital atômico, sua função de onda total não era anti-simétrica com respeito à troca de dois elétrons quaisquer e não considerava explicitamente o spin eletrônico. Fock (1930) e Slater (1930) independentemente consideraram o spin eletrônico e a anti-simetria da função de onda total, substituindo os orbitais de Hartree por spin-orbitais (SOs). Este método ficou conhecido como método SCF de Hartree-Fock (HF).

Roothaan (1951) propôs uma forma mais simples de escrever as funções radiais, uma vez que os cálculos HF foram feitos originalmente utilizando integração numérica. Roothaan expandiu cada função de um elétron (SO) como um conjunto completo de funções conhecidas, denominadas funções de base. Esta nova proposta trouxe inúmeras vantagens ao

nível atômico e molecular, uma vez que a solução das equações integro-diferenciais acopladas de HF, reduz-se a uma simples álgebra matricial. Este método ficou conhecido como método HF-Roothaan (HFR).

Uma das funções utilizadas no método HFR foram as funções tipo Slater (*Slater-Type Functions*, STFs), visto que estas funções descrevem bem o movimento eletrônico para regiões próximas e distantes do núcleo puntiforme. Boys (1950) propôs o uso de funções tipo Gaussianas (*Gaussian-Type Functions*, GTFs) em cálculos moleculares, para facilitar a solução de integrais envolvendo mais de um núcleo, uma vez que o uso de STFs torna-se praticamente proibitivo. Apesar das STFs apresentarem melhores resultados que GTFs ao nível atômico, sabe-se que integrais envolvendo GTFs centradas em núcleos diferentes podem ser reduzidas a uma integral centrada em um único ponto (Shavit 1963).

A precisão de cálculos atômicos e moleculares está diretamente associada ao conjunto de funções de base utilizado. Dentre eles, destaca-se o conjunto de base mínima onde cada orbital atômico é descrito por uma única função de base com números quânticos n e l . Com o propósito de obter uma precisão melhor, optou-se por trabalhar com bases cada vez maiores, como por exemplo, dupla zeta e estendida.

O método coordenada geradora (*Generator Coordinate*, GC) foi proposto por Hill e Wheeler (1953) com o objetivo de relacionar o movimento coletivo de núcleos atômicos com o movimento de suas partículas individuais. Griffin e Wheeler (1957) apresentaram uma formulação variacional para o método GC e este foi utilizado numa aplicação direta de estado ligado.

Mohallem e colaboradores (1986) apresentaram uma versão integral das equações de HF. Este método ficou conhecido como método coordenada geradora HF (*Generator Coordinate HF*, GCHF).

Jorge e de Castro (1999) apresentaram o método GCHF melhorado (*Improved GCHF*, IGCHF), que tem sido usado com sucesso para gerar conjuntos de bases Gaussianas

(*Gaussian Basis Set*, GBSs) precisos para sistemas atômicos (Jorge e de Castro 1999; de Castro e colaboradores 1999; Canal Neto e colaboradores 2002; Centoducatte e colaboradores 2001; Librelon e Jorge 2003) e moleculares (Pinheiro e colaboradores 1999 e 2000; Pires e Jorge 2003). Jorge e colaboradores (2000) estenderam o método IGCHF para moléculas (*Molecular IGCHF*, MIGCHF).

A química envolvendo metais de transição é extremamente rica e abrange desde ciência dos materiais e catálise a biologia e problemas de interesse ambiental. Entretanto, obter descrições precisas desses sistemas pode ser uma tarefa um tanto quanto desafiadora para a teoria de estrutura eletrônica *ab initio*. Por um lado, o problema da correlação eletrônica em sistemas contendo metais de transição pode demandar muito tempo computacional devido as camadas d abertas e a alta densidade de estados eletrônicos. Por outro lado, a precisão resultante de qualquer cálculo correlacionado de estrutura eletrônica pode ser altamente dependente do conjunto de bases de uma partícula utilizado para representar os orbitais moleculares.

A série de conjuntos de bases de valência separada desenvolvida por Binkley e colaboradores (1980), Rassolov e colaboradores (1998) e Rassolov e colaboradores (2001) tem sido bem sucedida em uma variedade de cálculos moleculares contendo átomos até argônio. Os mais populares são os conjuntos pequeno 3-21G e médio 6-21G, ambos originalmente definidos para os átomos até argônio. Schäfer e colaboradores (1992) construíram vários conjuntos de bases Gaussianas contraídas (*Contracted GBSs*, CGBSs) para átomos até o Kr. Schäfer e colaboradores (1992) desenvolveram uma variedade de GBSs para os átomos da terceira linha. Weigend e colaboradores (2003) verificaram que o conjunto de funções de bases de qualidade quádrupla zeta de valência com adição de funções de polarização para os átomos de H até Kr atingia precisão química em cálculos de teoria do funcional da densidade (*Density Functional Theory*, DFT) e HF.

Almlöf e Taylor (1987) encontraram que conjuntos de bases de orbitais naturais derivados de cálculos atômicos correlacionados produzem uma excelente descrição de efeitos moleculares. Dunning (1989) e Wilson e colaboradores (1996) geraram os conjuntos de bases de valência polarizada de correlação consistente (*Correlation Consistent Polarized Valence Basis Sets of Double, Triple, and Quadruple Qualities*, cc-pVXZ, X=D, T, and Q) para os elementos da primeira e segunda linhas e para Ga até Kr. Alguns conjuntos de bases estão disponíveis para os metais de transição da primeira linha (Balabanov e colaboradores 2005; Balabanov e colaboradores 2005; Noro e colaboradores 2000; Bauschlicher e Taylor 1993; Bauschlicher 1995; Weigend e Ahlrichs 2005). Jensen (2001, 2002) usou a hierarquia de conjuntos de bases consistentemente polarizados para todos os elementos até Ar para extrapolar para os limites HF e DFT do conjunto de bases.

Jorge e colaboradores apresentaram os conjuntos de bases de contração segmentada de qualidades dupla (Canal Neto e colaboradores 2005), tripla e quádrupla (Barbieri e colaboradores 2006) e quádrupla (Jorge e colaboradores 2006) zeta de valência mais funções de polarização (*Basis Sets of Double, Triple, Quadruple, and Quintuple Zeta Valence Qualities Plus Polarization Functions*, XZP, X= D, T, Q, and 5) para os átomos de H até Ar e, aos níveis de teoria HF, DFT, e teoria de perturbação de Møller-Plesset de segunda ordem (*Second Order Møller-Plesset Perturbation Theory*, MP2), eles foram aplicados com sucesso em cálculos de energia, energia de dissociação, comprimento de ligação, frequência vibracional harmônica e momento de dipolo elétrico de um conjunto de moléculas diatômicas contendo átomos da primeira e segunda linhas (Canal Neto e colaboradores 2005; Barbieri e colaboradores 2006; Jorge e colaboradores 2006; Muniz e colaboradores 2006). Camiletti e colaboradores (2008) e Machado e colaboradores (2009) estenderam os conjuntos DZP e TZP para átomos da terceira linha, respectivamente. Para os conjuntos de bases XZP (X=D, T, Q e 5) (para H e Li-Ar) e DZP e TZP (para K-Kr) funções difusas foram adicionadas para descrever com maior precisão o comportamento a longa distância das funções de onda; as

funções adicionadas são determinantes para uma descrição precisa de afinidade eletrônica, polarizabilidades, rotação óptica e ponte de hidrogênio. Esses conjuntos foram denominados XZP aumentados (*Augmented XZP*, AXZP, X=D, T, Q, and 5) (Canal Neto e colaboradores 2005; Fantin colaboradores 2007; Camiletti e colaboradores 2009).

Ao longo dos anos, vários métodos foram desenvolvidos para incorporar de uma forma aproximada os efeitos relativísticos ao Hamiltoniano. Provavelmente, o método mais utilizado envolve o uso de potenciais do caroço efetivo relativístico. No entanto, para realizar cálculos precisos de energias de moléculas pequenas, é necessário incluir os efeitos de correlação relacionados ao caroço (Feller e Peterson 1999). A aproximação Douglas-Kroll-Hess (DKH) (Douglas e Kroll 1974; Hess 1986) é conhecida por considerar a maior parte dos efeitos relativísticos escalares.

De Jong e colaboradores (2001) mostraram que o uso de coeficientes de contração gerados com o Hamiltoniano de Schrödinger não relativístico para elementos além da primeira linha da Tabela Periódica produzirá resultados errados. Portanto, eles reconstruíram os conjuntos de bases não relativístico cc-pVXZ (X = D, T, Q e 5) para H, He, B-Ne, Al-Ar e Ga-Br para serem usados com o método DKH (Douglas e Kroll 1974; Hess 1986). Balabanov e Peterson (2007) apresentaram conjuntos de bases cc-pVXZ-DKH (X = T, Q e 5) para todos os elétrons para os elementos 3d (Sc-Zn). A fim de incorporar sistematicamente os efeitos relativísticos escalares a partir do Hamiltoniano DKH, Jorge e colaboradores (2009) reconstruíram os conjuntos de bases XZP (Canal Neto e colaboradores 2005; Barbieri e colaboradores 2006), DZP (Camiletti e colaboradores 2008) e TZP (Machado e colaboradores 2009) para os elementos de H até Ar e de K até Kr, respectivamente. Esses conjuntos de bases foram designados como XZP-DKH (X = D, T e Q) (Jorge e colaboradores 2009). Conjuntos de bases polarizadas Z para vários átomos da primeira e segunda linhas da Tabela Periódica e para vários elementos de transição da primeira linha foram desenvolvidos tanto para fins não relativísticos como para cálculos relativísticos escalares. Esses conjuntos (Benkova e

colaboradores 2005) são apropriados para realizar cálculos de propriedades elétricas moleculares.

Por outro lado, o número de GBSs para todos elétrons para os elementos da quarta linha é escasso. O conjunto de bases DZVP não relativístico para todos elétrons (Godbout e colaboradores 1992) para H-Xe foi desenvolvido especificamente para cálculos DFT. Conjuntos de bases relativísticas (Roos e colaboradores 2004; Roos e colaboradores 2005) do tipo orbital natural atômico (*Atomic Natural Orbital*, ANO) foram desenvolvidos para os átomos K-La e Hf-Rn. Efeitos relativísticos escalares foram incluídos através do uso do Hamiltoniano DKH. Para os elementos 4d (Y-Pd), foi desenvolvido o conjunto de bases cc-pVTZ-DKH para todos elétrons por Peterson e colaboradores (2007).

O objetivo deste trabalho é estender os conjuntos de bases para todos os elétrons DZP (Canal Neto e colaboradores 2005), ADZP (Canal Neto e colaboradores 2005) e DZP-DKH (Jorge e colaboradores 2009) para os elementos da quarta linha (Rb-Xe). Energias de ionização de alguns elementos foram avaliadas. Além disso, para um conjunto de moléculas para o qual há dados experimentais na fase gasosa, tais como, energia de dissociação do estado fundamental vibracional (D_0), parâmetros geométricos, frequência vibracional harmônica (ω_e), momento de dipolo elétrico (μ_e) e polarizabilidade de dipolo ($\alpha_{\alpha\beta}$) foram calculados e comparados com valores teórico e experimental disponíveis na literatura. Exceto para as propriedades elétricas, os efeitos relativísticos escalares foram estimados para as propriedades calculadas. Segundo o nosso conhecimento, essa é a primeira vez que conjuntos de bases não relativísticos e relativísticos para todos os elétrons de qualidade DZ e o correspondente aumentado para Rb-Xe foram gerados (Barros e colaboradores 2010; de Oliveira e colaboradores 2010)

No Capítulo 2, os formalismos dos métodos usados ao longo deste trabalho na geração dos conjuntos de bases e em cálculos de propriedades atômicas e moleculares são apresentados. No Capítulo 3, apresentam-se as funções de base e bases mais usadas na

literatura. No Capítulo 4 os conjuntos de bases Gaussianas construídos nesta tese são apresentados e, a partir deles, propriedades atômicas e moleculares são calculadas e comparadas com valores teórico e experimental relatados na literatura. Finalmente, no Capítulo 5, as conclusões obtidas a partir de nossos resultados são apresentadas.

Capítulo 2

Métodos *Ab Initio* e Teoria do Funcional da Densidade

2.1 – Introdução

Sabe-se que a equação de Schrödinger não tem solução analítica para átomos com dois ou mais elétrons. Portanto, faz-se necessário o uso de métodos aproximativos para resolver este problema. Neste Capítulo, apresenta-se o formalismo do método HF com o intuito de obter uma compreensão da estrutura eletrônica de átomos multieletrônicos.

O ponto de partida de cálculos de átomos multieletrônicos é a aproximação de campo central. A idéia básica desta aproximação considera que cada elétron move-se sob influência de um potencial efetivo $V(\mathbf{r})$ esfericamente simétrico, criado pelo núcleo e os demais $Z-1$ elétrons.

Com o intuito de considerar a correlação eletrônica, apresenta-se também um tratamento perturbativo (MP2) para átomos e moléculas onde a função de onda não perturbada é a função HF. São definidos os conceitos da DFT, uma alternativa aos métodos *ab initio*, que utiliza o conceito de densidade de probabilidade eletrônica, considera a correlação eletrônica e, em geral, demanda menos tempo computacional que métodos *ab initio* correlacionados. O método *Coupled-Cluster* (CC), que descreve a função de onda não relativística molecular no estado fundamental em termos da função de onda não perturbada HF e de um operador chamado *cluster*, é apresentado.

O uso do Hamiltoniano relativístico de Dirac é o melhor método para considerar efeitos relativísticos escalares em cálculos atômicos e moleculares. Entretanto, sua utilização exige mais recursos computacionais que o uso do Hamiltoniano de Schrödinger, o que gera limites no conjunto de bases e no tratamento da correlação. Ao longo dos anos, vários métodos foram desenvolvidos para incorporar de maneira aproximada os efeitos relativísticos no Hamiltoniano. Provavelmente, o método mais usado envolve a utilização de potencial do caroço efetivo relativístico. A aproximação DKH é conhecida por considerar a maior parte dos efeitos relativísticos escalares e também será apresentada neste Capítulo.

2.2 - O Método de Hartree

O operador Hamiltoniano em unidades atômicas (*Atomic Units*, a.u.) para um átomo de n elétrons é dado por

$$\hat{H} = -\frac{\hbar}{2m_e} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^n \frac{Ze'^2}{r_i} + \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n \frac{e'^2}{r_{ij}}, \quad (2.1)$$

considerando um núcleo puntiforme e infinitamente pesado (Levine 1991). A primeira soma em (2.1) contém os operadores energia cinética para os n elétrons. A segunda é a energia potencial para as atrações entre os elétrons e o núcleo de carga Ze' ; para um átomo neutro, $Z = n$. A última soma é a energia potencial das repulsões inter-eletrônicas; a restrição $j > i$ evita contar a mesma repulsão inter-eletrônica duas vezes e evita termos como e'^2/r_{ii} , onde $e' \equiv e/(4\pi\epsilon_0)$. É importante ressaltar que o Hamiltoniano acima não leva em consideração a interação spin-órbita.

Devido aos termos de repulsão inter-eletrônica ($1/r_{ij}$), a equação de Schrödinger para um átomo não é separável. Hartree (1928) propôs que a função de onda total de um átomo de muitos elétrons fosse aproximada por um simples produto de orbitais atômicos, a saber:

$$\phi = g_1(r_1, \theta_1, \phi_1) g_2(r_2, \theta_2, \phi_2) \cdots g_n(r_n, \theta_n, \phi_n), \quad (2.2)$$

sendo $g_1(r_1, \theta_1, \phi_1)$, $g_2(r_2, \theta_2, \phi_2)$, ..., funções associadas aos elétrons 1, 2, ..., onde cada g_i é aproximada pelo produto de um fator radial e um harmônico esférico

$$g_i = h_i(r_i) Y_l^{m_i}(\theta_i, \phi_i). \quad (2.3)$$

Cada g é uma autofunção de um operador mono-eletrônico, por exemplo, para o i -ésimo elétron tem-se

$$\hat{O}_i g_i = \varepsilon_i g_i. \quad (2.4)$$

O autovalor ε_i é a energia de um elétron em g_i e é chamado de “energia orbital”. O operador mono-eletrônico é dado por (Prasad 1992)

$$\hat{O}_i = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^n \frac{Ze'}{r_i} + V_i, \quad (2.5)$$

onde os primeiros dois termos constituem o Hamiltoniano de um átomo hidrogenóide e V_i é a energia potencial Coulombiana devido a interação do i -ésimo elétron com os demais elétrons do átomo.

A energia potencial média de repulsão entre um elétron em g_i e um em g_j é dada por (Prasad, 1992)

$$V_{ij} = \int g_i \frac{e'^2}{r_{ij}} g_j dv_j, \quad (2.6)$$

onde dv_j é um elemento infinitesimal de volume ($dv_j = r_j^2 \sin\theta_j dr_j d\theta_j d\phi_j$, em coordenadas esféricas). O número de integrais V_{ij} é igual ao número de elétrons que interagem com o i -ésimo elétron. Portanto,

$$V_i = \sum_{j \neq i} \int g_j \frac{e'^2}{r_{ij}} g_j dv_j. \quad (2.7)$$

Substituindo a Eq. (2.7) em (2.5), tem-se (Prasad 1992):

$$\hat{O}_i = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^n \frac{Ze'^2}{r_i} + \sum_{j \neq i} \int g_i \frac{e'^2}{r_{ij}} g_j dv_j. \quad (2.8)$$

Para conhecer os g_i 's, faz-se necessário resolver a Eq. (2.4), porém esta equação envolve o operador que aparece na Eq. (2.8), que depende dos demais orbitais. Isto aplica-se a cada orbital. Portanto, inicialmente é necessária a escolha de um conjunto arbitrário de orbitais $g_1, g_2, g_3, g_4, \dots, g_n$, onde cada orbital depende de um parâmetro variacional. Para cada elétron, usa-se os orbitais considerados para calcular o potencial que aparece na Eq. (2.7) e, a seguir, constrói-se o operador da Eq. (2.8). Resolve-se a Eq. (2.4) para cada elétron e obtém-se um novo conjunto de orbitais $g_1^1, g_2^1, g_3^1, \dots, g_n^1$. Repete-se este procedimento do início (com um novo conjunto de orbitais) até obter um conjunto de orbitais $g_1^{k+1}, g_2^{k+1}, g_3^{k+1}, \dots, g_n^{k+1}$, que

não seja, dentro de uma precisão pré-estabelecida, diferente do conjunto de orbitais $g_1^k, g_2^k, g_3^k, \dots, g_n^k$ utilizado no passo precedente. Esse conjunto final de orbitais nos fornece a função de onda total SCF de Hartree.

Para determinar a energia do átomo na aproximação SCF, parece natural fazer a soma das energias orbitais $\varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3 + \dots + \varepsilon_n$, o que não é correto. Calculando a energia do orbital ε_1 , iterativamente resolve-se a equação de Schrödinger de um elétron (2.8). A energia potencial em (2.8) incluirá, numa média, a energia das repulsões entre os elétrons 1 e 2, 1 e 3, ..., 1 e n . Quando se resolve para ε_2 , a equação de Schrödinger de um elétron inclui repulsões entre os elétrons 2 e 1, 2 e 3, ..., 2 e n . Portanto, $\sum_{i=1}^n \varepsilon_i$ contará cada repulsão inter-eletrônica duas vezes. Para obter a expressão da energia total E do átomo, deve-se fazer

$$E = \sum_{i=1}^n \varepsilon_i - \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n \iint \frac{|g_i(i)|^2 |g_j(j)|^2 e'^2}{r_{ij}} dv_i dv_j,$$

$$E = \sum_{i=1}^n \varepsilon_i - \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n J_{ij}, \quad (2.9)$$

onde as repulsões médias dos elétrons nos orbitais da Eq. (2.2) foram subtraídas das soma das energias orbitais, e a notação J_{ij} foi utilizada para representar as integrais de Coulomb (Levine 1991).

2.3 - Equações de Hartree-Fock para Moléculas

Embora a teoria de Hartree tenha dado alguma atenção ao spin e ao princípio de Pauli ao não colocar mais que dois elétrons em cada orbital espacial, qualquer aproximação para a função de onda verdadeira deveria incluir explicitamente o spin e deveria ser anti-simétrica para a troca de dois elétrons quaisquer. Então, em vez de orbitais espaciais, devem-se usar SOs e deve-se considerar uma combinação linear anti-simétrica de produtos de SOs. Isso foi

proposto simultaneamente por Fock (1930) e por Slater (1930), e um cálculo SCF que utiliza SOs antissimetrizados é chamado cálculo HF.

As equações diferenciais para encontrar os orbitais HF têm a mesma forma geral que (2.4)

$$\hat{F}u_i = \varepsilon_i u_i, \quad i=1, 2, \dots, n, \quad (2.10)$$

onde u_i é o i -ésimo SO, o operador \hat{F} , chamado de operador de Fock, é o Hamiltoniano HF efetivo, e o autovalor ε_i é a energia do SO i . Contudo, o operador \hat{F} possui termos extras quando comparado com o Hamiltoniano de Hartree efetivo dado pela Eq. (2.5). A expressão da energia HF total do átomo envolverá as integrais de troca K_{ij} em adição as integrais que ocorrem na expressão de Hartree (2.9).

Os princípios de cálculos SCF moleculares são essencialmente os mesmos que os usados em cálculos SCF atômicos. Neste trabalho, somente as configurações de subcamadas fechadas serão consideradas. Para subcamadas abertas, as fórmulas são mais complicadas.

Para calcular a energia e outras propriedades de moléculas usando a função de onda HF serão calculadas integrais da forma $\langle D' | \hat{A} | D \rangle$, onde D' e D são determinantes de Slater de SOs ortonormais e \hat{A} é um operador.

A função de onda molecular HF é escrita como um produto antissimetrizado de SOs, cada SO u_i é um produto de um orbital espacial θ_i e uma função de spin σ_i , sendo σ_i igual a α ou β . Portanto, têm-se $u_i = \theta_i \sigma_i$ e $\langle u_i(1) | u_j(1) \rangle = \delta_{ij}$, onde $\langle u_i(1) | u_j(1) \rangle$ envolve a soma sobre as coordenadas de spin do elétron 1 e uma integração sobre suas coordenadas espaciais. Se u_i e u_j tem funções de spin diferentes, então a ortogonalidade de u_i e u_j é assegurada. Se u_i e u_j tem a mesma função de spin, então a ortogonalidade é devido aos orbitais espaciais θ_i e θ_j .

Para um sistema de n elétrons, D é dado por

$$D = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} u_1(1) & u_2(1) & \cdots & u_n(1) \\ u_1(2) & u_2(2) & \cdots & u_n(2) \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ u_1(n) & u_2(n) & \cdots & u_n(n) \end{vmatrix}. \quad (2.11)$$

O operador \hat{A} tipicamente tem a forma

$$\hat{A} = \sum_{i=1}^n \hat{f}_i + \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j>i} \hat{g}_{ij}, \quad (2.12)$$

onde o operador de um elétron \hat{f}_i envolve somente operadores coordenadas e momentos do elétron i e o operador de dois elétrons \hat{g}_{ij} envolve operadores coordenada e momento dos elétrons i e j .

A expressão para a energia molecular eletrônica HF é dada pelo teorema variacional como $E_{HF} = \langle D | \hat{H}_{el} + V_{NN} | D \rangle$, onde D é um determinante de Slater da função de onda HF, \hat{H}_{el} e V_{NN} são os operadores eletrônico e nuclear, respectivamente. Desde que V_{NN} não envolve coordenadas eletrônicas e D é normalizado, tem-se $\langle D | V_{NN} | D \rangle = V_{NN} \langle D | D \rangle = V_{NN}$. O operador \hat{H}_{el} é a soma dos operadores de um elétron \hat{f}_i e de dois elétrons \hat{g}_{ij} , de modo que $\hat{H}_{el} = \sum_i \hat{f}_i + \sum_j \sum_{j>i} \hat{g}_{ij}$, onde $\hat{f}_i = -1/2\nabla_i^2 - \sum_{\alpha} Z_{\alpha}/r_{i\alpha}$ e $\hat{g}_{ij} = 1/r_{ij}$. O Hamiltoniano \hat{H}_{el} é o mesmo que o Hamiltoniano \hat{H} para um átomo, exceto que $\sum_{\alpha} Z_{\alpha}/r_{i\alpha}$ substitui Z/r_i em \hat{f}_i .

Portanto, a energia HF de uma molécula diatômica ou poliatômica com somente subcamadas fechadas é

$$E_{HF} = 2 \sum_{i=1}^{n/2} H_{ii}^{core} + \sum_{i=1}^{n/2} \sum_{j=1}^{n/2} (2J_{ij} - K_{ij}) + V_{NN}, \quad (2.13)$$

onde

$$\hat{H}_{ii}^{core} \equiv \langle \phi_i(1) | \hat{H}_1^{core} | \phi_i(1) \rangle \equiv \langle \phi_i(1) | -1/2\nabla_1^2 - \sum_{\alpha} Z_{\alpha}/r_{1\alpha} | \phi_i(1) \rangle, \quad (2.14)$$

$$J_{ij} = \langle \phi_i(1)\phi_j(2) | 1/r_{12} | \phi_i(1)\phi_j(2) \rangle \text{ e } K_{ij} = \langle \phi_i(1)\phi_j(2) | 1/r_{12} | \phi_j(1)\phi_i(2) \rangle. \quad (2.15)$$

Note que o símbolo para o operador de um elétron foi trocado de \hat{f}_i para H_i^{core} . O Hamiltoniano de um elétron $H_{(i)}^{core}$ omite as interações do elétron i com os outros elétrons. As somas sobre i e j são sobre os $n/2$ orbitais espaciais ocupados ϕ_i dos n elétrons da molécula. Nas integrais de Coulomb J_{ij} e de troca K_{ij} , a integração é sobre as coordenadas espaciais dos elétrons 1 e 2.

O método HF procura por orbitais ϕ_i que minimizam a integral variacional E_{HF} . Certamente, considera-se cada orbital molecular (*Molecular Orbital*, MO) como normalizado: $\langle \phi_i(1) | \phi_i(1) \rangle = 1$. Além disso, por conveniência computacional tomam-se os MOs: $\langle \phi_i(1) | \phi_j(1) \rangle = 0$ para $i \neq j$. Pode-se pensar que uma energia mais baixa poderá ser obtida se a restrição de ortogonalidade for omitida, mas isso não ocorre. Uma função de onda antissimétrica de subcamada fechada é um determinante de Slater, e podem-se usar as propriedades de determinantes para mostrar que um determinante de Slater de orbitais não ortogonais é igual a um determinante de Slater em que os orbitais foram ortogonalizados pelo procedimento de Schmidt ou algum outro procedimento (Levine 1991; Schaefer 1997). Na realidade, o requerimento de antissimetria de Pauli remove a não ortogonalidade dos orbitais. A derivação da equação que determina os ϕ_i s ortonormais que minimiza E_{HF} é complicada e será omitida (Lowe 1993). Encontra-se que os MOs HF de subcamadas fechadas ortogonais satisfazem

$$\hat{F}(1)\phi_i(1) = \varepsilon_i\phi_i(1), \quad (2.16)$$

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

$$\hat{F}(1) = \hat{H}_{(1)}^{core} + \sum_{j=1}^n [2\hat{J}_j(1) - \hat{K}_j(1)] \quad (2.17)$$

e

$$\hat{H}_{(1)}^{core} = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{r_{i\alpha}}, \quad (2.18)$$

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

$$\hat{J}_j(1)f(1) = f(1) \int |\phi_j|^2 \frac{1}{r_{12}} dv_2 \quad (2.19)$$

$$\hat{K}_j(1)f(1) = \phi_j(1) \int \frac{\phi_j^*(2)f(2)}{r_{12}} dv_2, \quad (2.20)$$

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

O primeiro termo à direita de (2.18) é o operador energia cinética de um elétron; o segundo termo é o operador energia potencial elétron-núcleo. O operador de Coulomb é a energia potencial de interação entre o elétron 1 e uma nuvem eletrônica com densidade $|\phi_j|^2$; o fator 2 em (2.17) ocorre porque existem dois elétrons em cada orbital espacial. O operador de troca não tem uma interpretação física simples, mas surge a partir do requerimento da função de onda total ser antissimétrica com respeito à troca de elétrons. O operador de troca está ausente nas equações de Hartree (2.4). Os MOs HF ϕ_i em (2.16) são autofunções do mesmo operador \hat{F} , cujos autovalores são as energias orbitais ε_i .

O operador Hamiltoniano e a função de onda verdadeira envolvem as coordenadas de todos n elétrons. O operador de Fock \hat{F} é um operador de um elétron (isto é, envolve as coordenadas de somente um elétron), e (2.16) é uma equação de um elétron. Isto foi indicado em (2.16) escrevendo \hat{F} e ϕ_i como funções das coordenadas do elétron 1; certamente, as coordenadas de qualquer elétron poderiam ser usadas. O operador \hat{F} é peculiar no sentido que este depende de suas próprias autofunções [Eqs. (2.17) a (2.20)], que não são conhecidas inicialmente. Então, as equações HF devem ser resolvidas por um processo iterativo.

Para obter a expressão para as energias orbitais ε_i , multiplica-se (2.16) por $\phi_i^*(1)$ e integra-se sobre todo o espaço. Usando o fato que ϕ_i é normalizada, obtém-se

$$\begin{aligned}\varepsilon_i &= \langle \phi_i(1) | H_{(1)}^{core} | \phi_i(1) \rangle + \sum_j \left[2 \langle \phi_i(1) | \hat{J}_j(1) | \phi_i(1) \rangle - \langle \phi_i(1) | \hat{K}_j(1) | \phi_i(1) \rangle \right] \\ \varepsilon_i &= H_{ii}^{core} + \sum_{j=1}^{n/2} [2J_{ij}(1) - K_{ij}(1)],\end{aligned}\quad (2.21)$$

onde H_{ii}^{core} , J_{ij} e K_{ij} foram definidos em (2.14) e (2.15).

Somando (2.21) sobre os $n/2$ orbitais ocupados obtém-se

$$\sum_{i=1}^{n/2} \varepsilon_i = \sum_{i=1}^{n/2} H_{ii}^{core} + \sum_{i=1}^{n/2} \sum_{j=1}^{n/2} [2J_{ij}(1) - K_{ij}(1)] \quad (2.22)$$

Resolvendo esta equação para $\sum_{i=1}^{n/2} H_{ii}^{core}$ e substituindo o resultado em (2.13), obtém-se a

energia HF

$$\begin{aligned}\sum_{i=1}^{n/2} H_{ii}^{core} &= \sum_{i=1}^{n/2} \varepsilon_i - \sum_{i=1}^{n/2} \sum_{j=1}^{n/2} [2J_{ij}(1) - K_{ij}(1)] \\ E_{HF} &= 2 \left\{ \sum_{i=1}^{n/2} \varepsilon_i - \sum_{i=1}^{n/2} \sum_{j=1}^{n/2} [2J_{ij}(1) - K_{ij}(1)] \right\} + \sum_{i=1}^{n/2} \sum_{j=1}^{n/2} (2J_{ij} - K_{ij}) + V_{NN} \\ E_{HF} &= 2 \sum_{i=1}^{n/2} \varepsilon_i - \sum_{i=1}^{n/2} \sum_{j=1}^{n/2} [2J_{ij}(1) - K_{ij}(1)] + V_{NN}.\end{aligned}\quad (2.23)$$

Uma vez que existem dois elétrons por MO, a quantidade $2 \sum_{i=1}^{n/2} \varepsilon_i$ é a soma das energias orbitais

e a subtração da soma dupla em (2.23) evita contar cada repulsão inter-eletrônica duas vezes.

2.4 - Método Hartree-Fock-Roothaan

Um desenvolvimento que tornou possível o cálculo de funções de onda SCF precisas foi proposto por Roothaan (1951), que consiste em expandir os orbitais espaciais ϕ_i como combinações lineares de um conjunto de funções de base conhecidas de um elétron χ_s

$$\phi_i = \sum_{s=1}^b c_{si} \chi_s, \quad i = 1, 2, \dots, n. \quad (2.24)$$

Para representar exatamente os MOs, as funções de base χ_s deveriam formar um conjunto completo, isto é, ter um número infinito de funções de bases. Na prática, deve-se usar um número finito b de funções de base. Se b é suficientemente grande e as funções χ_s são escolhidas adequadamente, podem-se representar os MOs com erros pequenos. Para evitar confusão, usam-se as letras r, s, t e u para os rótulos das funções de base χ , e as letras i, j, k e l para os rótulos dos MOs ϕ . Substituindo a expansão (2.24) nas equações de HF (2.16), obtém-se

$$\sum_{s=1}^b c_{si} \hat{F} \chi_s = \varepsilon_i \sum_{s=1}^b c_{si} \chi_s.$$

Multiplicando por χ_r^* e integrando, tem-se

$$\sum_{s=1}^b \int \chi_r^* c_{si} \hat{F} \chi_s = \varepsilon_i \sum_{s=1}^b \int \chi_r^* c_{si} \chi_s$$

$$\sum_{s=1}^b c_{si} (F_{rs} - \varepsilon_i S_{rs}) = 0, \quad r = 1, 2, \dots, b. \quad (2.25)$$

$$F_{rs} \equiv \langle \chi_r | \hat{F} | \chi_s \rangle, \quad S_{rs} \equiv \langle \chi_r | \chi_s \rangle. \quad (2.26)$$

As Eqs. (2.25) formam um conjunto de b equações homogêneas lineares simultâneas nas b incógnitas c_{si} , $s = 1, 2, \dots, b$, que descrevem o MO ϕ_i em (2.24). Para uma solução não trivial, deve-se ter

$$\det(F_{rs} - \varepsilon_i S_{rs}) = 0. \quad (2.27)$$

Esta é a equação secular cujas raízes dão as energias orbitais ε_i . As equações de Roothaan (2.25) são resolvidas por um processo iterativo, uma vez que as integrais F_{rs} dependem dos orbitais ϕ_i , os quais por sua vez dependem dos coeficientes não conhecidos c_{si} .

Inicia-se com suposições para as expressões dos MOs como combinações lineares de funções de bases, como em (2.25). Este conjunto inicial de MOs é usado para calcular o operador de Fock \hat{F} a partir de (2.17) até (2.20). Os elementos de matriz (2.26) são calculados, e a equação secular (2.27) é resolvida para dar um conjunto inicial de ε_i 's; estes são usados para resolver (2.25) para um conjunto melhorado de coeficientes, dando um conjunto melhorado de MOs, que então são usados para calcular um \hat{F} melhorado, e assim por diante. Todo o procedimento é repetido até não ocorrerem melhoramentos nos coeficientes dos MOs e nas energias de um ciclo para o próximo, dentro de uma precisão previamente estabelecida. Os cálculos são feitos utilizando um computador.

Para resolver as equações de Roothaan (2.25), primeiro expressam-se os elementos de matriz F_{rs} em termos das funções de bases χ_s , a saber:

$$\begin{aligned}
 F_{rs} &\equiv \langle \chi_r(1) | \hat{F}(1) | \chi_s(1) \rangle \\
 F_{rs} &\equiv \langle \chi_r(1) | \hat{H}_{(1)}^{core} + \sum_{j=1}^{n/2} [2\hat{J}_j(1) - \hat{K}_j(1)] | \chi_s(1) \rangle \\
 F_{rs} &\equiv \langle \chi_r(1) | \hat{H}_{(1)}^{core} | \chi_s(1) \rangle + \sum_{j=1}^{n/2} [2\langle \chi_r(1) | \hat{J}_j(1) | \chi_s(1) \rangle - \langle \chi_r(1) | \hat{K}_j(1) | \chi_s(1) \rangle]. \quad (2.28)
 \end{aligned}$$

Substituindo f por χ_s em (2.19) e usando a expansão (2.24), obtém-se

$$\begin{aligned}
 \hat{J}_j(1)\chi_s(1) &= \chi_s(1) \int |\phi_j|^2 \frac{1}{r_{12}} dv_2 = \chi_s(1) \int \phi_j^*(2)\phi_j(2) \frac{1}{r_{12}} dv_2 \\
 &= \chi_s(1) \int \sum_{t=1}^b c_{tj}^* \chi_t^*(2) \sum_{u=1}^b c_{uj} \chi_u(2) \frac{1}{r_{12}} dv_2
 \end{aligned}$$

$$= \chi_s(1) \sum_{t=1}^b \sum_{u=1}^b c_{ij}^* c_{uj} \int \chi_t^*(2) \chi_u(2) \frac{1}{r_{12}} dv_2.$$

Multiplicando por χ_r^* e integrando sobre as coordenadas do elétron 1, obtém-se

$$\begin{aligned} \langle \chi_r(1) | \hat{J}_j | \chi_s(1) \rangle &= \sum_{t=1}^b \sum_{u=1}^b c_{ij}^* c_{uj} \iint \frac{\chi_r^*(1) \chi_s(1) \chi_t^*(2) \chi_u(2)}{r_{12}} dv_1 dv_2 \\ &= \sum_{t=1}^b \sum_{u=1}^b c_{ij}^* c_{uj} (rs|tu), \end{aligned} \quad (2.29)$$

onde a integral de repulsão de dois elétrons foi definida como

$$(rs|tu) = \iint \frac{\chi_r^*(1) \chi_s(1) \chi_t^*(2) \chi_u(2)}{r_{12}} dv_1 dv_2. \quad (2.30)$$

Esta notação não deve ser interpretada como uma integral de recobrimento.

Similarmente, substituindo f por χ_s em (2.20) conduz a

$$\langle \chi_r(1) | \hat{K}_j(1) | \chi_s(1) \rangle = \sum_{t=1}^b \sum_{u=1}^b c_{ij}^* c_{uj} (ru|ts). \quad (2.31)$$

Substituindo (2.31) e (2.29) em (2.28) e mudando a ordem da somatória, encontra-se a expressão desejada para F_{rs} em termos de integrais sobre as funções de base χ

$$F_{rs} = \hat{H}_{rs}^{core} + \sum_{t=1}^b \sum_{u=1}^b \sum_{j=1}^{n/2} c_{ij}^* c_{uj} [2(rs|tu) - (ru|ts)] \quad (2.32)$$

$$F_{rs} = \hat{H}_{rs}^{core} + \sum_{t=1}^b \sum_{u=1}^b P_{tu} [(rs|tu) - \frac{1}{2}(ru|ts)] \quad (2.33)$$

$$P_{tu} \equiv 2 \sum_{j=1}^{n/2} c_{ij}^* c_{uj}, \quad t = 1, 2, \dots, b, \quad u = 1, 2, \dots, b. \quad (2.34)$$

As quantidades P_{tu} são chamadas de elementos da matriz densidade. Substituindo a expansão

(2.24) na expressão da densidade de probabilidade eletrônica, $\rho(x, y, z) = \sum_j n_j |\phi_j|^2$ (Szabo e

Ostlund 1996) para uma molécula de subcamada fechada, obtém-se

$$\rho = 2 \sum_{j=1}^{n/2} \phi_j^* \phi_j = 2 \sum_{r=1}^b \sum_{s=1}^b \sum_{j=1}^{n/2} c_{rj}^* c_{sj} \chi_r^* \chi_s = \sum_{r=1}^b \sum_{s=1}^b P_{rs} \chi_r^* \chi_s. \quad (2.35)$$

Para expressar a energia HF total em termos de integrais sobre as funções de base χ , primeiro resolve-se (2.22) para $\sum_{i=1}^{n/2} \sum_{j=1}^{n/2} [2J_{ij}(1) - K_{ij}(1)]$ e substitui-se o resultado em (2.23) para obter

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

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

Usando a expansão (2.24) em H_{ii}^{core} , obtém-se

$$H_{ii}^{core} = \langle \phi_i | \hat{H}^{core} | \phi_i \rangle = \sum_{r=i}^b \sum_{s=1}^b c_{ri}^* c_{si} \langle \chi_r | \hat{H}^{core} | \chi_s \rangle = \sum_{r=i}^b \sum_{s=1}^b c_{ri}^* c_{si} H_{rs}^{core}$$

$$E_{HF} = \sum_{i=1}^{n/2} \varepsilon_i + \frac{1}{2} \sum_{r=1}^b \sum_{s=1}^b 2 \sum_{i=1}^{n/2} c_{ri}^* c_{si} H_{rs}^{core} + V_{NN}$$

$$E_{HF} = \sum_{i=1}^{n/2} \varepsilon_i + \frac{1}{2} \sum_{r=1}^b \sum_{s=1}^b P_{rs} H_{rs}^{core} + V_{NN}. \quad (2.37)$$

No procedimento de Roothaan, quanto maior for o conjunto de funções de base χ_s , maior será o grau de flexibilidade na expansão para os SOs e menor será o valor esperado da energia total. Conjunto de bases maior diminuirá a energia HF até um determinado limite. Esse valor limite para a energia é o mais baixo que se pode obter com uma função de onda de um único determinante e é chamado de limite HF. Em princípio, qualquer número finito de funções de base levará a uma energia acima do limite HF.

Pelo princípio variacional, a energia limite HF (E_{HF}) ainda está acima da energia exata não relativística [$E_{ex}(NR)$], dada por

$$E_{ex}(NR) = E_{HF} + E_{corr}, \quad (2.38)$$

onde E_{corr} é a energia de correlação eletrônica, que corrige as deficiências da aproximação orbital e possui uma magnitude de 1 a 2% do valor da energia total obtida. A E_{corr} pode ser obtida a partir de cálculos pós-HF, como por exemplo, através de teoria de perturbação, que será apresentada na próxima seção.

2.5 - Teoria de Perturbação de Møller-Plesset de Segunda Ordem

Com o propósito de melhorar a precisão de resultados HF, físicos e químicos desenvolveram métodos perturbativos para tratar sistemas de muitas partículas que interagem, como por exemplo, elétrons em átomos ou em moléculas. Tais métodos constituem a teoria de perturbação de muitos corpos. Møller e Plesset (1934) propuseram um tratamento perturbativo de átomos e moléculas em que a função de onda não perturbada era a função HF. Essa forma de teoria de perturbação ficou conhecida como método MP. As aplicações do método MP2 a moléculas iniciaram-se com os trabalhos de Bartlett (1981) e Hehre e colaboradores (1986).

Nesta seção, o tratamento se restringirá a moléculas de camada fechada no estado fundamental. O desenvolvimento usará SO ao invés de orbital espacial. Para SOs, as equações de HF - (2.16) e (2.17) - para o elétron m em uma molécula com n elétrons tem a forma

$$\hat{f}(m)u_i(m) = \varepsilon_i u_i(m)$$

$$\hat{f}(m) = \frac{1}{2} \nabla_m^2 - \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{r_{m\alpha}} + \sum_{j=1}^n [\hat{J}_j(m) - \hat{K}_j(m)], \quad (2.39)$$

onde $\hat{J}_j(m)$ e $\hat{K}_j(m)$ são definidos pelas Eqs. (2.29) e (2.30) com os orbitais espaciais substituídos por SOs e as integrais sobre coordenadas espaciais de um elétron substituídas pela integração sobre coordenadas espaciais e somatória sobre as coordenadas de spin daquele elétron.

O Hamiltoniano não-perturbado MP é considerado como a soma dos operadores de Fock de um elétron:

$$\hat{H}^0 \equiv \sum_{m=1}^n \hat{f}(m). \quad (2.40)$$

A função de onda HF do estado fundamental Φ_0 é um determinante de Slater $|u_1, u_2, \dots, u_n|$, que é um produto anti-simétrico de SOs e, quando expandida, é a soma de $n!$ termos, onde cada termo envolve uma permutação diferente dos elétrons entre os SOs. Cada termo na expansão de Φ_0 é uma autofunção do \hat{H}^0 MP. Desde que Φ_0 é uma combinação desses $n!$ termos, Φ_0 é uma autofunção de \hat{H}^0 com este autovalor

$$\hat{H}^0 \Phi_0 = \left(\sum_{m=1}^n \varepsilon_m \right) \Phi_0. \quad (2.41)$$

As autofunções do Hamiltoniano não-perturbado \hat{H}^0 são as funções de onda de ordem zero (não-perturbada), então a função do estado fundamental HF Φ_0 é uma das funções de ordem zero. O operador Hermitiano $\hat{f}(m)$ tem um conjunto completo de autofunções, sendo elas todos os possíveis SOs da molécula; os n SOs de energias mais baixas estão ocupados, e existe um número infinito de orbitais não ocupados (virtuais). O operador $\hat{H}^0 = \sum_{m=1}^n \hat{f}(m)$ é a soma dos operadores $\hat{f}(m)$. Contudo, as funções de onda devem ser anti-simétricas, então, deve-se antissimetrizar essas funções de onda de ordem zero formando determinantes de Slater. Assim, as funções de onda de ordem zero são todos os determinantes de Slater possíveis formados usando qualquer n do número infinito de possíveis SOs. Certamente, todos os n SOs escolhidos deverão ser diferentes ou o determinante será nulo.

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

$$\hat{H} = -(1/2) \sum_i \nabla_i^2 - \sum_i \sum_{\alpha} Z_{\alpha} / r_{i\alpha} + \sum_i \sum_{j>i} 1/r_{ij}$$

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

e

$$\hat{f}(m) = -(1/2)\nabla_m^2 - \sum_{\alpha} Z_{\alpha} / r_{m\alpha} + \sum_{j=1}^n [\hat{J}(m) - \hat{K}(m)],$$

então,

$$\hat{H}' = \sum_l \sum_{m>l} \frac{1}{r_{lm}} - \sum_{m=1}^n \sum_{j=1}^n [\hat{J}_j(m) - \hat{K}_j(m)] \quad (2.42)$$

A perturbação \hat{H}' é a diferença entre as repulsões inter-eletrônicas e o potencial inter-eletrônico HF (que é um potencial médio).

A correção de primeira ordem MP E_0^1 para a energia do estado fundamental é $E_0^1 = \langle \psi_0^0 | \hat{H}' | \psi_0^0 \rangle = \langle \Phi_0 | \hat{H}' | \Phi_0 \rangle$ (Levine 1991), uma vez que $\psi_0^0 = \Phi_0$. O subscrito (zero) denota o estado fundamental. Então,

$$\begin{aligned} E_0^0 + E_0^1 &= \langle \psi_0^0 | \hat{H}^0 | \psi_0^0 \rangle + \langle \Phi_0 | \hat{H}' | \Phi_0 \rangle \\ E_0^0 + E_0^1 &= \langle \Phi_0 | \hat{H}^0 | \Phi_0 \rangle + \langle \Phi_0 | \hat{H}' | \Phi_0 \rangle \\ E_0^0 + E_0^1 &= \langle \Phi_0 | \hat{H}^0 + \hat{H}' | \Phi_0 \rangle = \langle \Phi_0 | \hat{H} | \Phi_0 \rangle. \end{aligned} \quad (2.43)$$

Porém, $\langle \Phi_0 | \hat{H} | \Phi_0 \rangle$ é a integral variacional para a função de onda HF Φ_0 e, portanto, igual à E_{HF} . Então,

$$E_0^0 + E_0^1 = E_{HF}. \quad (2.44)$$

Para melhorar a E_{HF} , deve-se encontrar a correção de energia de segunda ordem E_0^2 . Pode-se mostrar que (Levine 1991)

$$E_0^2 = \sum_{s \neq 0} \frac{|\langle \psi_s^0 | \hat{H}' | \Phi_0 \rangle|^2}{E_0^0 - E_s^0} \quad (2.45)$$

Discutiu-se acima que as funções de onda não perturbadas ψ_s^0 são todos os possíveis determinantes de Slater formados a partir de n SOs diferentes. Considerando que i, j, k, l, \dots denotam os SOs ocupados na função HF do estado fundamental Φ_0 , e que a, b, c, d, \dots denotam os SOs não ocupados (virtuais). Cada função de onda não-perturbada pode ser classificada pelo número de SOs virtuais que esta contém; este número é chamado de nível de excitação. Considere que Φ_i^a denota um único determinante excitado que difere de Φ_0 pela substituição de u_i pelo SO virtual u_a . Considere que Φ_{ji}^{ab} denota o determinante duplamente excitado formado a partir de Φ_0 pela substituição de u_i por u_a e u_j por u_b , e assim por diante.

Considere os elementos de matriz $\langle \psi_s^0 | \hat{H}' | \Phi_0 \rangle$ em (2.45), onde Φ_0 é um único determinante de camada fechada. Encontra-se (Szabo e Ostlund 1996) que essa integral desaparecerá para todas ψ_s^0 simplesmente excitadas, isto é, $\langle \Phi_i^a | \hat{H}' | \Phi_0 \rangle = 0$ para todo i e a . Também, $\langle \psi_s^0 | \hat{H}' | \Phi_0 \rangle$ desaparecerá para todos ψ_s^0 cujo nível de excitação é três ou mais. Isso segue das regras de Condon-Slater (Levine 1991). Então, faz-se necessário considerar somente excitações duplas de ψ_s^0 para encontrar E_0^2 .

A função duplamente excitada Φ_{ji}^{ab} é uma autofunção de $\hat{H}^0 = \sum_{m=1}^n \hat{f}(m)$ com um autovalor que difere do autovalor de Φ_0 somente pela substituição de ε_i por ε_a e ε_j por ε_b . Então, $E_0^o - E_s^o$ em (2.45) é igual $\varepsilon_i + \varepsilon_j - \varepsilon_a - \varepsilon_b$. O uso de (2.40) para \hat{H}^0 e das regras de Condon-Slater permite calcular as integrais envolvendo Φ_{ji}^{ab}

$$E_0^2 = \sum_{s \neq 0} \frac{\langle \psi_s^0 | \hat{H}' | \Phi_0 \rangle \langle \psi_s^0 | \hat{H}' | \Phi_0 \rangle}{E_0^0 - E_s^0}$$

$$E_0^2 = \sum_{b=a+1}^{\infty} \sum_{a=n+1}^{\infty} \frac{\langle \Phi_{ij}^{ab} | \hat{H}' | \Phi_{ij} \rangle \langle \Phi_{ij}^{ab} | \hat{H}' | \Phi_{ij} \rangle}{E_{ij}^0 - E_{ab}^0}$$

$$E_0^2 = \sum_{b=a+1}^{\infty} \sum_{a=n+1}^{\infty} \sum_{i=j+1}^n \sum_{j=i}^{n-1} \frac{|\langle ab|r_{12}^{-1}|ji\rangle - \langle ab|r_{12}^{-1}|ji\rangle|^2}{\varepsilon_i + \varepsilon_j - \varepsilon_a - \varepsilon_b}, \quad (2.46)$$

onde

$$\langle ab|r_{12}^{-1}|ij\rangle \equiv \iint u_a^*(1)u_b^*(2)r_{12}^{-1}u_i(1)u_j(2)dv_1dv_2. \quad (2.47)$$

As integrais sobre SOs são realmente calculadas em termos de integrais de repulsão eletrônica. As somas sobre a , b , i , e j em (2.46) provém da inclusão de todas as substituições duplas ψ_s^0 em (2.45). Fazendo a energia molecular como $E^0 + E^1 + E^2 = E_{HF} + E^2$ dá um cálculo designado como MP2, onde 2 indica a inclusão de correções de energia até segunda ordem.

Para fazer um cálculo de correlação eletrônica MP, primeiro escolhe-se um conjunto de funções de base e realiza-se um cálculo SCF para obter Φ_0 , E_{HF} e orbitais virtuais. Então, calcula-se E^2 através das integrais sobre SOs em (2.46) em termos de integrais sobre as funções de base. Esse conjunto de base deve ser completo para expandir os SOs. O cálculo SCF produzirá a energia HF exata e dará um número infinito de orbitais virtuais. As duas primeiras somas em (2.46) conterão um número infinito de termos. Certamente, sempre se usa um conjunto de bases incompleto, o qual produz um número finito de orbitais virtuais, e as somas em (2.46) contêm somente um número finito de termos. Portanto, tem-se um erro de truncamento do conjunto de bases em adição ao truncamento da energia de perturbação MP ao nível E^2 .

Em relação à eficiência computacional, truncamento de cálculos MP de qualquer ordem será de tamanho consistente (Szabo e Ostlund 1996). Entretanto, cálculos MP não são variacionais e podem produzir uma energia abaixo da energia verdadeira. Atualmente, tamanho consistente é visto como sendo mais importante que ser variacional.

2.6 - Método *Coupled-Cluster*

O Método CC para trabalhar com um sistema de partículas interagindo foi introduzido por Coester (1958) e Coester e Kümmel (1960) no contexto de estudos de núcleo atômico. Métodos CC para cálculos eletrônico moleculares foram desenvolvidos por Čížek, Paldus, Sinanoglu, Pople, Nesbet e Bartlett e colaboradores na segunda metade do século XX.

A equação fundamental na teoria CC é

$$\psi = e^{\hat{T}} \Phi_0, \quad (2.48)$$

onde ψ é a função de onda eletrônica molecular do estado fundamental não relativística exata, Φ_0 é a função de onda HF do estado fundamental normalizada, o operador $e^{\hat{T}}$ é definido pela seguinte expansão em série de Taylor

$$e^{\hat{T}} = 1 + \hat{T} + \frac{\hat{T}^2}{2!} + \frac{\hat{T}^3}{3!} + \dots = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{\hat{T}^k}{k!} \quad (2.49)$$

e o operador *aglomerado* \hat{T} é

$$\hat{T} = \sum_k^n \hat{T}_k, \quad (2.50)$$

onde n é o número de elétrons na molécula e os operadores $\hat{T}_1, \hat{T}_2, \dots$ são definidos por

$$\hat{T}_1 \Phi_0 = \sum_{a=n+1}^{\infty} \sum_{i=1}^n t_i^a \Phi_i^a \quad (2.51-a)$$

$$\hat{T}_2 \Phi_0 = \sum_{b=a+1}^{\infty} \sum_{a=n+1}^{\infty} \sum_{j=i+1}^n \sum_{i=1}^{n-1} t_{ij}^{ab} \Phi_{ij}^{ab}. \quad (2.51-b)$$

\hat{T}_1 é o operador de excitação de uma partícula e \hat{T}_2 é um operador de excitação de duas partículas. Φ_i^a é um determinante de Slater excitado simplesmente com o SO ocupado u_i substituído pelo SO virtual u_a , e t_i^a é um coeficiente numérico cujo valor depende de i e a e será determinado requerendo que a Eq. (2.48) seja satisfeita. O operador \hat{T}_1 converte o determinante de Slater $|u_1 u_2 \dots u_n| = \Phi_0$ em uma combinação linear de todos os determinantes

de Slater excitados simplesmente possíveis. Φ_{ij}^{ab} é um determinante de Slater com os SOs ocupados u_i e u_j substituídos pelos SOs virtuais u_a e u_b , respectivamente. t_{ij}^{ab} é um coeficiente numérico. Definições similares valem para $\hat{T}_2, \dots, \hat{T}_n$. Desde que não mais que n elétrons podem ser excitados a partir de n elétrons Φ_0 , nenhum operador além de \hat{T}_n aparecerá na Eq. (2.50). Os limites em (2.51) são escolhidos de modo a incluir todas excitações simples e duplas possíveis, sem duplicação de qualquer excitação. Por definição, quando \hat{T}_1 ou \hat{T}_2 ou ... opera em um determinante contendo ambos SOs ocupados e virtuais, a soma resultante contém somente determinantes com excitações provenientes dos SOs ocupados em Φ_0 e não dos SOs virtuais. $\hat{T}_1^2\Phi_0 \equiv \hat{T}_1(\hat{T}_1\Phi_0)$ contém somente determinantes de Slater excitados duplamente e $\hat{T}_2^2\Phi_0$ contém somente determinantes excitados quadruplicamente. Quando \hat{T}_1 opera em um determinante contendo somente SOs virtuais, o resultado é zero, por definição.

O efeito do operador $e^{\hat{T}}$ em (2.48) é expressar ψ como uma combinação linear de determinantes de Slater que incluem Φ_0 e todas as possíveis excitações de elétrons de SOs ocupados para SOs virtuais. Um cálculo de interação de configuração (*Configuration Interaction*, CI) completo também expressa ψ como uma combinação linear envolvendo todas as excitações possíveis, e sabe-se que este cálculo juntamente com um CBS dá a ψ exata. Então, é plausível que a Eq. (2.48) seja válida. A mistura na função de onda de determinantes de Slater com elétrons excitados a partir de SOs ocupados para virtuais permite elétrons manterem-se afastados um do outro e, portanto, produzir a correlação eletrônica.

No método CC, trabalha-se com determinantes de Slater individuais ao invés de funções de estado de configuração (*Configuration State Functions*, CSF), porém cada CSF é uma combinação linear de um ou uns poucos determinantes de Slater, e o método CC pode também ser formulado em termos de CSFs.

O objetivo de um cálculo CC é determinar os coeficientes t_i^a , t_{ij}^{ab} , t_{ijk}^{abc} , ... para todos i , j , k , ... e todos a , b , c ,Uma vez que esses coeficientes (chamados amplitudes) são encontrados, a função de onda ψ em (2.48) é conhecida.

Para aplicar o método C C, duas aproximações são feitas. Primeira, ao invés de usar um CBS, usa-se um conjunto de bases finito para expressar os SOs na função de onda SCF. Portanto, estará disponível somente um numero finito de orbitais virtuais, que serão usados na formação de determinantes excitados. Segundo, ao invés de incluir todos os operadores \hat{T}_1 , \hat{T}_2 , ..., \hat{T}_n aproxima-se o operador \hat{T} incluindo somente alguns desses operadores. A teoria mostra (Wilson 1984) que a contribuição mais importante para \hat{T} é feita por \hat{T}_2 . A aproximação $\hat{T} \approx \hat{T}_2$ fornece:

$$\Psi_{CCD} = e^{\hat{T}_2} \Phi_0 . \quad (2.52)$$

Inclusão de somente \hat{T}_2 dá uma aproximação chamada método CC com excitações duplas (CC with Double Excitations, CCD). Desde que $e^{\hat{T}_2} = 1 + \hat{T}_2 + \frac{1}{2}\hat{T}_2^2 + \dots$, a função de onda Ψ_{CCD} contém determinantes com substituições duplas, quádruplas, sêxtuplas e assim por diante. O tratamento de substituições quádruplas no método CCD é somente aproximado. As excitações quádruplas CCD desconexas são produzidas pelo operador $\frac{1}{2}\hat{T}_2^2$, e então os coeficientes dos determinantes substituídos quadruplamente são determinados como produtos dos coeficientes dos determinantes substituídos duplamente. A aproximação CCD dos coeficientes dos determinantes substituídos quadruplamente mostrou ser precisa. (Lenine 1991).

São necessárias equações para determinar as amplitudes CCD. Substituindo (2.48) na equação de Schrödinger $\hat{H}\psi = E\psi$ resulta

$$\hat{H}e^{\hat{T}}\Phi_0 = Ee^{\hat{T}}\Phi_0 \quad (2.53)$$

Multiplicando por Φ_0^* e integrando, dá

$$\langle \Phi_0 | \hat{H} | e^{\hat{T}} \Phi_0 \rangle = E \langle \Phi_0 | e^{\hat{T}} \Phi_0 \rangle \quad (2.54)$$

Tem-se que

$$e^{\hat{T}} \Phi_0 = (1 + \hat{T} + \dots) \Phi_0 = \Phi_0 + \hat{T} \Phi_0 + \frac{1}{2} \hat{T}^2 \Phi_0 + \dots \quad (2.55)$$

Desde que $\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \dots + \hat{T}_n$, as funções $\hat{T} \Phi_0$, $\frac{1}{2} \hat{T}^2 \Phi_0$, a assim por diante, contêm somente determinantes de Slater com pelo menos um orbital ocupado substituído por um orbital virtual. Por causa da ortogonalidade dos SOs, todos tais determinantes de Slater excitados são ortogonais a Φ_0 . Portanto

$$\langle \Phi_0 | e^{\hat{T}} \Phi_0 \rangle = \langle \Phi_0 | \Phi_0 \rangle = 1 \quad (2.56)$$

e

$$\langle \Phi_0 | \hat{H} | e^{\hat{T}} \Phi_0 \rangle = E \langle \Phi_0 | e^{\hat{T}} \Phi_0 \rangle = E \langle \Phi_0 | \Phi_0 \rangle = E. \quad (2.57)$$

Multiplicando a equação de Schrödinger (2.52) por Φ_{ij}^{ab*} e integrando obtêm-se

$$\langle \Phi_{ij}^{ab} | \hat{H} | e^{\hat{T}} \Phi_0 \rangle = E \langle \Phi_{ij}^{ab} | e^{\hat{T}} \Phi_0 \rangle \quad (2.58)$$

Uso de (2.57) para eliminar E da Eq. (2.58) obtêm-se

$$\langle \Phi_{ij}^{ab} | \hat{H} | e^{\hat{T}} \Phi_0 \rangle = \langle \Phi_0 | \hat{H} | e^{\hat{T}} \Phi_0 \rangle \langle \Phi_{ij}^{ab} | e^{\hat{T}} \Phi_0 \rangle. \quad (2.59)$$

Até agora, o tratamento é exato. Agora, considerando a aproximação CCD ($\hat{T} \approx \hat{T}_2$), as

Eqs. (2.57) e (2.58) tornam-se

$$E_{CCD} = \langle \Phi_0 | \hat{H} | e^{\hat{T}_2} \Phi_0 \rangle \quad (2.60)$$

$$\langle \Phi_{ij}^{ab} | \hat{H} | e^{\hat{T}_2} \Phi_0 \rangle = \langle \Phi_0 | \hat{H} | e^{\hat{T}_2} \Phi_0 \rangle \langle \Phi_{ij}^{ab} | e^{\hat{T}_2} \Phi_0 \rangle, \quad (2.61)$$

desde que estas equações são aproximadas, a energia exata E foi substituída pela energia CCD, E_{CCD} . Também, os coeficientes t_{ij}^{ab} (produzidos quando $e^{\hat{T}_2}$ opera em Φ_0) nessas equações são aproximados. Resolvendo as integrais, encontra-se

$$\begin{aligned} \langle \Phi_0 | \hat{H} | e^{\hat{T}_2} \Phi_0 \rangle &= \langle \Phi_0 | \hat{H} \left(1 + \hat{T}_2 + \frac{1}{2} \hat{T}_2^2 + \dots \right) \Phi_0 \rangle \\ &= \langle \Phi_0 | \hat{H} | \Phi_0 \rangle + \langle \Phi_0 | \hat{H} | \hat{T}_2 \Phi_0 \rangle + 0 \\ &= E_{HF} + \langle \Phi_0 | \hat{H} | \hat{T}_2 \Phi_0 \rangle \end{aligned} \quad (2.62)$$

onde E_{HF} é a energia HF. A integral $\langle \Phi_0 | \hat{H} | \hat{T}_2^2 \Phi_0 \rangle$ e integrais similares com potências mais altas de \hat{T}_2 desaparecem porque $\hat{T}_2^2 \Phi_0$ contém somente determinantes excitados quadruplicamente; então, $\hat{T}_2^2 \Phi_0$ difere de Φ_0 por quatro SOs, e as regras de Condon-Slater (Levine 1991) mostram que os elementos de matriz de \hat{H} entre determinantes de Slater diferindo por quatro SOs são zero. Uso similar das regras de Condon-Slater fornece (Levine 1991)

$$\langle \Phi_{ij}^{ab} | \hat{H} | e^{\hat{T}_2} \Phi_0 \rangle = \langle \Phi_{ij}^{ab} | \hat{H} \left(1 + \hat{T}_2 + \frac{1}{2} \hat{T}_2^2 \right) \Phi_0 \rangle. \quad (2.63)$$

Utilizando também a ortogonalidade de determinantes de Slater diferentes dá

$$\langle \Phi_{ij}^{ab} | e^{\hat{T}_2} \Phi_0 \rangle = \langle \Phi_{ij}^{ab} | \hat{T}_2 \Phi_0 \rangle. \quad (2.64)$$

Substituindo os dois resultados encontrados acima em (2.60), tem-se

$$\langle \Phi_{ij}^{ab} | \hat{H} \left(1 + \hat{T}_2 + \frac{1}{2} \hat{T}_2^2 \right) \Phi_0 \rangle = \left(E_{HF} + \langle \Phi_0 | \hat{H} | \hat{T}_2 \Phi_0 \rangle \right) \langle \Phi_{ij}^{ab} | \hat{T}_2 \Phi_0 \rangle, \quad (2.65)$$

onde $i = 1, \dots, n-1$; $j = i+1, \dots, n$; $a = n+1, \dots$; $b = a+1, \dots$.

A seguir, usa-se a definição (2.51-b) de \hat{T}_2 para eliminar \hat{T}_2 de (2.65). $\hat{T}_2 \Phi_0$ é uma soma múltipla envolvendo $t_{ij}^{ab} \Phi_{ij}^{ab}$, e $\hat{T}_2^2 \Phi_0 \equiv \hat{T}_2(\hat{T}_2 \Phi_0)$ é uma soma múltipla envolvendo $t_{ij}^{ab} t_{kl}^{cd} \Phi_{ijkl}^{abcd}$.

Para cada incógnita t_{ij}^{ab} , existe uma equação em (2.65), tal que o número de equações é igual ao número de incógnitas. Após substituir $\hat{T}_2\Phi_0$ e $\hat{T}_2^2\Phi_0$ por essas somas múltiplas, expressam-se as integrais resultantes envolvendo determinantes de Slater em termos de integrais sobre os SOs usando as regras de Condon-Slater; as integrais sobre os SOs são então expressas em termos de integrais sobre as funções de base. O resultado líquido é um conjunto de equações não lineares simultâneas para as amplitudes de incógnitas t_{ij}^{ab} , cuja forma é do tipo (Carsky e Urban 1980)

$$\sum_{s=1}^m a_{rs}x_s + \sum_{t=2}^m \sum_{s=1}^{t-1} b_{rst}x_sx_t + c_r = 0, \quad r = 1, 2, \dots, m, \quad (2.66)$$

onde x_1, x_2, \dots, x_m são as incógnitas t_{ij}^{ab} , as quantidades a_{rs} , b_{rst} e c_r são constantes que envolvem energias orbitais e integrais de repulsão eletrônica sobre as funções de base e m é o número de amplitudes incógnitas t_{ij}^{ab} . O conjunto de equações (2.66) é resolvido iterativamente partindo com uma estimativa inicial para os x 's e negligenciando muitos termos de (2.66). Uma vez conhecidos os x (isto é, os t_{ij}^{ab}), a função de onda é conhecida de (2.52) e a energia é encontrada a partir de (2.60).

O próximo passo para melhorar o método CCD é incluir o operador \hat{T}_1 e considerar $\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2$ em $e^{\hat{T}}$. Isto resulta no método CC com excitações simples e duplas (*CC with Single and Double Excitations*, CCSD). Com $\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \hat{T}_3$ obtêm-se o método CC com excitações simples, duplas e triplas (*CC with Single, Double and Triple Excitations*, CCSDT). Cálculos CCSDT dão resultados muito precisos para energias de correlação, mas demandam muito tempo computacional e são viáveis somente para moléculas pequenas com conjuntos de bases pequenos. Várias formas aproximadas de CCSDT têm sido desenvolvidas e são designadas como CCSD(T), CCSDT-1 e CCSD+T(CCSD). A forma mais utilizada dessas três

é CCSD(T), onde o termo que envolve as excitações triplas conexas é calculado utilizando teoria de perturbação.

2.7 - Teoria do Funcional da Densidade

Os métodos *ab initio* descritos anteriormente todos partem da aproximação HF, onde as equações HF são resolvidas para obter SOs, que por sua vez são usados para construir funções de estado. Apesar de serem amplamente usados em Química Quântica, eles têm suas limitações, em particular a dificuldade computacional de realizar cálculos precisos com conjuntos de bases grandes para moléculas contendo muitos átomos.

Uma alternativa aos métodos *ab initio* é a DFT. Deve-se ressaltar que sua popularidade tem crescido na última década. Em contraste com os métodos que usam funções de estado, a DFT começa com o conceito de densidade de probabilidade eletrônica. Uma razão para a popularidade crescente é que a DFT, que também considera a correlação eletrônica, demanda menos tempo computacional que, por exemplo, os métodos MP2 e CC. Pode-se usá-la em cálculos de moléculas de 100 ou mais átomos num tempo significativamente menor que os correspondentes obtidos com métodos *ab initio* correlacionados.

A idéia básica da DFT é que a energia de um sistema eletrônico pode ser escrita em termos da densidade eletrônica, ρ (Borman 1990; Ziegler 1990). Para um sistema de n elétrons, $\rho(\mathbf{r})$ denota a densidade eletrônica total em um ponto particular do espaço \mathbf{r} . A energia eletrônica E é dita ser um funcional da densidade eletrônica, denotada por $E[\rho]$, no sentido que para uma dada função $\rho(\mathbf{r})$, existe uma única energia correspondente.

O conceito de um funcional da densidade para a energia era a base de alguns modelos aproximativos tal como o método de Thomas-Fermi (Fermi 1927; Thomas 1927) e o método $X\alpha$ (Slater 1950). Contudo, apenas em 1964 deu-se uma prova formal que a energia e todas as outras propriedades eletrônicas do estado fundamental são unicamente determinadas pela

densidade eletrônica (Hohenberg e Kohn 1964). Infelizmente o teorema de Hohenberg-Kohn não diz a forma da dependência do funcional de energia com a densidade eletrônica: ele apenas confirma que tal funcional existe. O passo seguinte para o desenvolvimento da DFT veio com a determinação de um conjunto de equações de um elétron derivadas, e a partir das quais em teoria a densidade eletrônica ρ pode ser determinada. Focaremos exclusivamente em sistemas que elétrons emparelhados têm o mesmo orbital espacial.

Kohn e Sham (KS) mostraram que a energia eletrônica do estado fundamental exata, E , de um sistema com n elétrons pode ser escrita como

$$E[\rho] = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \int \psi_i^*(\mathbf{r}_1) \nabla_1^2 \psi_i(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 - \sum_{I=1}^N \frac{Z_I}{r_{I1}} \rho(\mathbf{r}_1) + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 + E_{xc}[\rho], \quad (2.67)$$

onde os orbitais espaciais de um elétron ψ_i ($i = 1, 2, \dots, n$) são os orbitais KS que são soluções das equações dadas abaixo. A densidade de carga do estado fundamental exata ρ num ponto \mathbf{r} é dada por

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^n |\psi_i(\mathbf{r})|^2, \quad (2.68)$$

onde a soma é sobre todos os orbitais KS ocupados e é conhecida uma vez que estes orbitais tenham sido determinados. O primeiro termo na Eq. (2.67) representa a energia cinética dos elétrons; o segundo termo representa a atração elétron-núcleo com a soma sobre todos os N núcleos com índice I e número atômico Z_I ; o terceiro termo representa a interação Coulombiana entre a distribuição de carga total (somada sobre todos os orbitais) em \mathbf{r}_1 e \mathbf{r}_2 ; o último termo é a energia de troca e correlação do sistema, que é também um funcional da densidade e considera todas as interações elétron-elétron não clássicas. O termo E_{xc} é o único que não se sabe como obtê-lo exatamente. Embora o teorema de Hohenberg-Kohn afirme que E e portanto E_{xc} devem ser funcionais da densidade eletrônica, não se conhece a forma analítica exata do último e, então, utiliza-se formas aproximadas para E_{xc} .

Obtêm-se os orbitais KS através da solução das equações de KS, que pode ser derivada aplicando um princípio variacional à energia eletrônica $E[\rho]$ com a densidade eletrônica dada pela Eq. (2.68). As equações de KS para os orbitais de um elétron $\psi_i(r_1)$ têm a forma

$$-\frac{1}{2}\nabla_1^2\psi_i(r_1)-\sum_{I=1}^N\frac{Z_I}{r_{I1}}\psi_i(r_1)+\int\frac{\rho(r_2)}{r_{12}}dr_2\psi_i(r_1)+V_{xc}(r_1)\psi_i(r_1)=\varepsilon_i\psi_i(r_1), \quad (2.69)$$

onde ε_i são as energias orbitais KS e o potencial de troca e correlação, V_{xc} , é o funcional derivado da energia de troca e correlação (Parr e Yang 1989)

$$V_{xc}[\rho]=\frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta\rho} \quad (2.70)$$

Se E_{xc} é conhecido, então, pode-se obter V_{xc} . A importância dos orbitais KS é que eles permitem o cálculo de ρ a partir da Eq. (2.68).

Resolvem-se as equações de KS de uma maneira autoconsistente. Inicialmente, utiliza-se uma densidade de carga ρ . Usando alguma forma aproximada, que é fixada durante todas as iterações, para a dependência funcional de E_{xc} com ρ , a seguir, calcula-se V_{xc} como uma função de r . Então, resolve-se o conjunto de equações de KS para obter um conjunto inicial de orbitais KS. Usa-se este conjunto de orbitais para calcular uma densidade melhorada a partir da Eq. (2.68), repete-se o processo até que a densidade e a energia de troca e correlação tenham convergido dentro de alguma tolerância. Então, calcula-se a energia eletrônica a partir da Eq. (2.67).

Os orbitais KS em cada iteração podem ser calculados numericamente ou podem ser expressos em termos de um conjunto de funções de base; no último caso, resolvem-se as equações de KS para encontrar os coeficientes na expansão do conjunto de bases. Como no método HFR, pode-se usar uma variedade de funções de base e a experiência obtida em cálculos HFR pode ser útil na escolha de conjuntos de base DFT. O tempo computacional

requerido para um cálculo DFT é proporcional à terceira potência do número de funções de base (Levine 1991).

Desenvolveram-se vários esquemas diferentes para obter formas aproximativas para o funcional da energia de troca e correlação. A principal fonte de erro na DFT normalmente surge a partir da natureza aproximativa de E_{xc} . Na aproximação de densidade local (*Local Density Approximation*, LDA), este é

$$E_{xc} = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r})] d\mathbf{r} , \quad (2.71)$$

onde $\varepsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$ é a energia de troca e correlação de um gás eletrônico homogêneo de densidade constante. Em um gás eletrônico homogêneo hipotético, um número infinito de elétrons viaja através de um espaço de volume infinito no qual existe uma distribuição de cargas positivas uniforme e contínua para manter a neutralidade elétrica. Obviamente esta expressão para a energia de troca e correlação é uma aproximação porque nem carga positiva nem carga negativa são uniformemente distribuídas em moléculas. Para considerar a não homogeneidade da densidade eletrônica, uma correção não local envolvendo o gradiente de ρ é muitas vezes adicionada a Eq. (2.71).

Para moléculas com camada aberta e geometria molecular perto da dissociação, a aproximação de densidade de spin local (*Local-Spin-Density Aproximation*, LSDA) dá melhores resultados que a LDA. Enquanto que na LDA, elétrons com spins opostos emparelhados um com o outro tem o mesmo orbital KS espacial, a LSDA permite tais elétrons terem diferentes orbitais KS espaciais.

A LDA e LSDA baseiam-se no modelo de gás de elétrons uniforme, que é apropriado para um sistema em que ρ varia pouco com a posição. O integrando na expressão para E_{xc}^{LDA} em (2.71) é uma função somente de ρ , e o integrando de E_{xc}^{LSDA} é um funcional somente de ρ^α e ρ^β . Funcionais que vão além da LSDA têm como objetivo corrigir a LSDA para a

variação da densidade eletrônica com a posição. Eles fazem isso incluindo os gradientes de ρ^α e ρ^β no integrando. Portanto,

$$E_{xc}^{GGA}[\rho^\alpha, \rho^\beta] = \int f(\rho^\alpha(\mathbf{r}), \rho^\beta(\mathbf{r}), \nabla\rho^\alpha(\mathbf{r}), \nabla\rho^\beta(\mathbf{r})) d\mathbf{r}, \quad (2.72)$$

onde f é alguma função das densidades de spin e de seus gradientes. As letras GGA significam aproximação do gradiente generalizado (*Generalized-Gradient Approximation*, GGA). E_{xc}^{GGA} é usualmente separado em partes de troca e de correlação, as quais são modeladas separadamente

$$E_{xc}^{GGA} = E_x^{GGA} + E_c^{GGA}. \quad (2.73)$$

Alguns funcionais de troca E_x de gradiente generalizado comumente usados são os de Perdew e Wang (1986), denotado por PW86, o de Becke (1988), denotado por B. A forma explícita para o funcional de troca B (E_x^B) é

$$E_x^B = E_x^{LSDA} - b \sum_{\sigma=\alpha,\beta} \int \frac{(\rho^\sigma)^{4/3} \chi_\sigma^2}{1 + 6b\chi_\sigma \sinh^{-1}\chi_\sigma} d\mathbf{r}, \quad (2.74)$$

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

$$E_x^{LSDA} = -\frac{3}{4} \left(\frac{6}{\pi}\right)^{1/3} \int \left[(\rho^\sigma)^{4/3} + (\rho^\beta)^{4/3} \right] d\mathbf{r}. \quad (2.75)$$

Funcionais de correlação de gradiente generalizado E_c comumente usados incluem o de Lee-Yang-Parr (LYP) e o de Perdew (1986) P86. Os funcionais de troca B e de correlação P86 formam o funcional não híbrido largamente usado BP86.

Funcionais de troca-correlação híbridos também são comumente usados. Um funcional híbrido mistura junto o funcional de energia de troca com funcionais de troca e correlação de

gradiente generalizado. Por exemplo, o funcional híbrido popular B3LYP (onde o 3 indica um funcional de três parâmetros) é definido por

$$E_{xc}^{B3LYP} = (1 - a_0 - a_x)E_x^{LSDA} + a_0E_x^{exato} + a_xE_x^B + (1 - a_c)E_c^{VWN} + a_cE_c^{LYP}, \quad (2.76)$$

onde E_x^{exato} (que as vezes é denotado por E_x^{HF} , desde que este usa uma definição de HF para

E_x) é dado por $-\frac{1}{4} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \langle \psi_i(1)\psi_j(2) | \frac{1}{r_{12}} | \psi_j(1)\psi_i(2) \rangle$, E_c^{VWN} representa o funcional energia

de correlação dado por Vosko e colaboradores (1980), e onde os valores dos parâmetros

$a_0 = 0,20$, $a_x = 0,72$ e $a_c = 0,81$ foram ajustados de modo a darem boas energias de

atomização molecular experimental.

2.8 - A Transformação Douglas-Kroll

Segundo Pyykkö (1988a e 1988b) os efeitos relativísticos podem ser formalmente entendidos como todos os efeitos na estrutura eletrônica e propriedades de átomos ou moléculas que resultam da redução da velocidade da luz a partir de um valor infinito para seu valor finito. Em Química Quântica isto implica na substituição da equação Schrödinger não relativística pela equação relativística de Dirac.

Um método de desacoplar as componentes pequena e grande das funções de onda Dirac-Hartree-Fock (DHF) é dado pelo método Douglas-Kroll (Douglas e Kroll 1974; Jansen e Hess 1989). Primeiro apresentado por Douglas e Kroll em 1974, este método começa com uma transformação Foldy-Wouthoysen de primeira ordem realizada no espaço dos momentos.

O Hamiltoniano no espaço dos momentos é

$$\hat{h}_D = \hat{h} + \hat{V}_x \quad (2.77)$$

$$\hat{h} = \alpha \cdot p + \beta m, \quad (2.78)$$

onde p é o operador momento, m a massa do elétron e α e β as matrizes de Dirac.

A ação do potencial externo, \hat{V}_x , em um vetor estado no espaço dos momentos, $\phi(p)$, é dada pela expressão

$$\hat{V}_x \phi(p) = \int V(p, p') \phi(p') d^3 p'. \quad (2.79)$$

O operador unitário usado na transformação de primeira ordem é construído utilizando as autosoluções no espaço dos momentos de uma partícula livre do Hamiltoniano de Dirac associado com autovalores de energia positivos

$$\hat{E}_p = (p^2 + m^2)^{1/2} \quad (2.80)$$

O operador unitário resultante é dado por

$$\hat{U} = \left(\frac{\hat{E}_p + m}{2\hat{E}_p} \right)^{1/2} \left[1 + \beta \left(\frac{\alpha \cdot p}{\hat{E}_p + m} \right) \right] \quad (2.81)$$

Quando este operador unitário é aplicado ao Hamiltoniano de uma partícula, o resultado é dado por

$$\hat{U} \hat{h}_D \hat{U}^\dagger = \beta \hat{E}_p + \hat{\varepsilon} + \hat{O} = \hat{h}'_D \quad (2.82)$$

com $\hat{\varepsilon}$ e \hat{O} dados, respectivamente, por

$$\hat{\varepsilon} = \left(\frac{\hat{E}_p + m}{2\hat{E}_p} \right)^{1/2} \left(\hat{V}_x + \frac{\alpha \cdot p}{\hat{E}_p + m} \hat{V}_x \frac{\alpha \cdot p}{\hat{E}_p + m} \right) \left(\frac{\hat{E}_p + m}{2\hat{E}_p} \right)^{1/2} \quad (2.83)$$

$$\hat{O} = \beta \left(\frac{\hat{E}_p + m}{2\hat{E}_p} \right)^{1/2} \left[\frac{\alpha \cdot p}{\hat{E}_p + m}, \hat{V}_x \right] \quad (2.84)$$

O uso das definições

$$\hat{A}_p = \left(\frac{\hat{E}_p + m}{2\hat{E}_p} \right)^{1/2} \quad (2.85)$$

$$\hat{R}_p = \frac{\alpha \cdot p}{\hat{E}_p + m} \quad (2.86)$$

produzem expressões mais compactas para os operadores par e ímpar (Kellog 1996)

$$\hat{\varepsilon} = \hat{A}_p (\hat{V}_x + \hat{R}_p \hat{V}_x \hat{R}_p) \hat{A}_p \quad (2.87)$$

$$\hat{O} = \beta \hat{A}_p [\hat{R}_p, \hat{V}_x] \quad (2.88)$$

A partir deste ponto, Douglas e Kroll propuseram o uso de uma segunda transformação unitária, da forma

$$\hat{U}' = \left(1 + \hat{W}_1^2\right)^{\frac{1}{2}} + \hat{W}_1 \quad (2.89)$$

onde \hat{W}_1 é anti-Hermitiano, e é selecionado de modo que, no Hamiltoniano transformado resultante

$$\hat{U}' \hat{h}_D \hat{U}'^\dagger = \beta \hat{E}_p - [\beta \hat{E}_p, \hat{W}_1] + \hat{\varepsilon} + \hat{O} + \frac{1}{2} [\beta \hat{E}_p, \hat{W}_1^2]_+ - \hat{W}_1 \beta \hat{E}_p \hat{W}_1 + [\hat{W}_1, \hat{O}] + [\hat{W}_1, \hat{\varepsilon}] + \dots \quad (2.90)$$

o termo \hat{O} é exatamente cancelado pelo termo $[\beta \hat{E}_p, \hat{W}_1]$. Esta condição é totalmente satisfeita se \hat{W}_1 obedece a equação

$$[\hat{W}_1, \hat{E}_p]_+ = \beta \hat{O} \quad (2.91)$$

porque o operador \hat{O} é linear em \hat{V}_x , um operador integral, \hat{W}_1 deve ser expresso em termos do seu *kernel*

$$\hat{W}_1(p, p') = \beta \frac{\hat{O}}{\hat{E}_{p'} + \hat{E}_p} \cdot \quad (2.92)$$

Usando a forma funcional de \hat{O} , uma expressão mais explícita para o operador anti-Hermitiano $\hat{W}_1(p, p')$, pode ser obtida

$$\hat{W}_1(p, p') = A_{p'} A_p (R_p - R_{p'}) \frac{V_x(p, p')}{\hat{E}_{p'} + \hat{E}_p} \quad (2.93)$$

Esta transformação remove todos os acoplamentos das metades superiores e inferiores da função de onda transformada para primeira ordem em V_x . Douglas e Kroll sugeriram que separação adicional, para ordens arbitrárias no potencial externo foram possíveis com a aplicação repetida da transformação de enésima ordem

$$\hat{U}_n = \left(1 + \hat{W}_n\right)^{\frac{1}{2}} \hat{W}_n, \quad (2.94)$$

onde \hat{W}_n é, novamente, um operador anti-Hermitiano linear no potencial externo. Separação de segunda ordem no potencial externo representa na prática um procedimento final, uma vez que transformações de ordem superior tornam-se extremamente complicadas. Além disso, contribuições de ordem superior seriam importantes somente para o tratamento exato dos elétrons associados a estados de energia mais baixa, e então o tratamento de ordem superior não afetaria substancialmente a descrição da estrutura eletrônica de valência. O bloco grande do Hamiltoniano de uma partícula que tem sido desacoplado para segunda ordem em V_x é dada por (Kellog 1996)

$$\hat{h}''_D = \hat{E}_p + \hat{\varepsilon}_1 + \frac{1}{2} \left([\hat{E}_p, \hat{W}_1^2]_+ + \hat{W}_1 \hat{E}_p \hat{W}_1 \right). \quad (2.95)$$

O Hamiltoniano de uma partícula resultante pode ser empregado em conjunção com o operador de repulsão intereletrônica de Coulomb para definir o Hamiltoniano multieletrônico:

$$\hat{H} = \sum_i^{N_e} \hat{h}''_D + \frac{1}{2} \sum_{i,j}^{N-e} \frac{1}{r_{ij}} \quad (2.96)$$

que é frequentemente conhecido como Hamiltoniano Douglas-Kroll (DK) e extensivamente discutido e testado por Hess e colaboradores (Hess 1985; Jansen e Hess 1989; Kellö e colaboradores 1990). Funções de onda moleculares podem ser obtidas com o Hamiltoniano DK da mesma forma que soluções são obtidas no caso não relativístico, e investigações de sistemas contendo átomos pesados por meio de métodos de estruturas eletrônicas DK têm dado resultados encorajadores quando comparados com resultados totalmente relativísticos (Collins e colaboradores 1995).

No próximo Capítulo as funções de base e bases mais usadas na literatura são apresentadas.

Capítulo 3

Funções de Base e Bases

3.1 – Introdução

Originalmente, utilizava-se em cálculos atômicos métodos de integração numérica para resolver as equações HF. As funções radiais resultantes dessas equações eram tabeladas para vários valores de r . Em 1951, Roothaan propôs representar os orbitais HF como uma combinação linear de um conjunto completo de funções conhecidas, chamadas funções de base. A partir de então, com o desenvolvimento do método HFR e com o crescente número de aplicações desse método, tem havido uma grande procura por funções de base que melhor descrevam as propriedades físicas e químicas de sistemas moleculares. A escolha da base é fundamental em cálculos HFR. As bases são denominadas de acordo com o tipo de função de base, com o número de funções usadas na expansão e com as características destas funções, sendo estas características associadas aos parâmetros a serem otimizados.

Neste Capítulo, apresentam-se as funções de bases e bases mais encontradas na literatura. São discutidas as funções do tipo Slater e Gaussianas e suas vantagens e desvantagens. É feita uma discussão a respeito do número de funções utilizadas para a representação dos orbitais atômicos. As funções de polarização e difusa, presentes em alguns conjuntos de bases, são discutidas devido sua importância na descrição dos elétrons que participam efetivamente da ligação química. O método ICGHF é apresentado pois tem sido usado para gerar conjuntos de bases de GTFs para vários sistemas atômicos e moleculares.

3.2 - Orbitais Hidrogenóides

Inicialmente, utilizaram-se como funções de átomos multieletrônicos as soluções exatas da equação de Schrödinger não relativística do átomo de hidrogênio. A forma geral desses orbitais é

$$g_{n,l,m}(r, \theta, \phi) = R_{n,l}(r)Y_l^m(\theta, \phi), \quad (3.1)$$

onde $R_{nl}(r)$ é uma função radial e $Y_l^m(\theta, \phi)$ são os harmônicos esféricos. A função radial tem a seguinte forma

$$R_{nl}(r) = \left[\left(\frac{2Z}{na_0} \right)^3 \frac{(n-l-1)!}{2n(n+l)!} \right]^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{\alpha r}{2}} (\alpha r)^l L_{n-l-1}^{2l+1}(\alpha r), \quad (3.2)$$

onde Z é o número atômico; $a_0 = h^2/me^2$ é o raio de Bohr; n, l, m são os números quânticos principal, angular e magnético, respectivamente; $L_{n-l-1}^{2l+1}(\alpha r)$ são os polinômios associados de Laguerre, $Y_l^m(\theta, \phi) = N_{l,m} P_l^m(\cos \theta) e^{im\phi}$, onde $P_l^m(\cos \theta)$ são os polinômios associados de Legendre e α é uma constante que vale $(2Z/na_0)$.

No modelo de partículas independentes, os orbitais hidrogenóides são funções de um elétron e possuem dependem de n, l e m e de r, θ e ϕ . Cálculos atômicos utilizando esses orbitais geram integrais que são difíceis de serem calculadas devido à complexidade dos polinômios de Laguerre, isto é, apesar das bases serem ortogonais a convergência é lenta em cálculos SCF e a situação computacional piora a medida que o número quântico aumenta.

3.3 - Funções Tipo Slater

Por causa da dificuldade em expressar os orbitais atômicos em termos de funções radiais hidrogenóides, Slater (1932) propôs o uso de funções exponenciais sem nós

$$r^{n^*-l} \exp\left\{-\left[(Z-s)/n^*\right]r\right\} \quad (3.3)$$

para representar um orbital atômico. Z é o número atômico. As regras para atribuir valores aos parâmetros n^* e s são válidas para quase toda a tabela periódica. Estas regras são denominadas regras de Slater. n^* é o número quântico efetivo, que é tabelado em termos do número quântico principal n .

$$\text{Para } n = 1, 2, 3, 4, 5, 6, \dots, \quad n^* = 1, 2, 3, 3.7, 4.0, 4.2, \dots$$

Aplicando as regras de Slater, tem-se

$$R_{1s}(r) \approx \exp(-\xi_{1s} r)$$

$$R_{2s}(r) \approx r \exp(-\xi_{2s} r)$$

$$R_{3s}(r) \approx r^2 \exp(-\xi_{3s} r)$$

$$R_{4s}(r) \approx r^{2.7} \exp(-\xi_{4s} r),$$

onde $\xi_{ns} = [(Z - s) / n^*]$ é um parâmetro variacional.

Bagus e colaboradores (1972) desenvolveram um programa SCF atômico geral e eficiente, que se baseia no método de expansão analítica. Utilizando este programa Clementi e Roetti (1974) calculou um número grande de orbitais atômicos analíticos para os átomos de He até Kr. As funções de base utilizadas por Clementi e Roetti tem a seguinte forma

$$X_{nlm}(r, \theta, \phi) = R_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \phi), \quad (3.4)$$

onde

$$R_{nl}(r) = (2\xi)^{n+(1/2)} [(2!)]^{-1/2} r^{n-1} e^{-\xi r}. \quad (3.5)$$

O expoente orbital ξ é determinado através da minimização da energia eletrônica total do átomo e n só pode assumir valores inteiros. Estas funções são conhecidas como STFs.

3.4 - Funções Tipo Gaussianas

Boys (1950) propôs o uso de GTFs em cálculos moleculares, para facilitar a solução de integrais envolvendo mais de um núcleo, uma vez que o uso de STFs torna-se muito complicado nestes casos. Ao nível atômico, STFs dão maior precisão que GTFs. Sabe-se que integrais envolvendo GTFs centradas em núcleos diferentes podem reduzir-se a integrais centradas em um único ponto (Shavit 1963). As GTFs são definidas como

$$X_{nlm}(r, \theta, \phi) = R_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \phi), \quad (3.6)$$

$$R_{nl}(r) = N(n, \alpha) r^{n-l} e^{-\alpha r^2} \quad (3.7)$$

e

$$N(n, \alpha) = 2^{n+1} [(2n-1)!]^{-1/2} (2\pi)^{-1/4} \alpha^{(2n+1)/2}, \quad n = l+1, l+3, l+5, \dots$$

α é um parâmetro variacional.

As GTFs apresentam certa deficiência na descrição de regiões próximas e afastadas do núcleo. Conseqüentemente, o número de GTFs para descrever os orbitais atômicos é superior ao número de STFs, que descrevem satisfatoriamente estas regiões. Em Física Molecular o tempo computacional cresce com o número de parâmetros a serem otimizados, portanto, em geral usam-se GTFs contraídas com o intuito de diminuir o número de coeficientes a serem otimizados.

Como mencionado anteriormente, em cálculos de estruturas moleculares torna-se inviável o uso de STFs devido às dificuldades dos cálculos. Para contornar este problema, faz-se uso de GTFs, uma vez que duas GTFs de centros diferentes equivalem a uma GTF centrada em um único ponto.

3.5 - Conjunto de Bases Mínimo

O conjunto de bases mínimo, também conhecido como *single-zeta*, usa uma única função para representar cada orbital atômico ocupado com números quânticos n e l . Por exemplo, para o H e He tem-se apenas uma única função para representar o orbital 1s, do Li até Ne tem-se 5 funções para representar os orbitais 1s, 2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z. Como esse conjunto é pequeno, ele não proporciona bons resultados quantitativos, mas fornece informações interessantes a respeito da ligação química.

Para um conjunto de bases mínimo, deve-se ter uma função de base precisa, de modo que possa compensar o número reduzido de funções utilizadas em cálculos atômicos e moleculares. Como os resultados de inúmeras propriedades físicas obtidas com bases mínimas não são satisfatórios, conjuntos maiores foram propostos.

3.6 – Conjuntos de Bases Dupla Zeta e Estendido

Com o intuito de melhorar a precisão dos resultados gerados por uma base mínima, utilizam-se duas funções para descrever cada orbital atômico correspondente. A este conjunto dá-se o nome de dupla zeta, onde se representa cada orbital por uma combinação linear de duas funções de base de expoentes diferentes. Este conjunto de base pode ser utilizado em cálculos de moléculas de tamanho médio.

Pretendendo melhorar a precisão da função de onda total, faz-se necessário aumentar o número de funções de base. A qualquer conjunto maior que o dupla zeta dá-se o nome de conjunto estendido. Este último, em geral, é utilizado em cálculos de propriedades de moléculas pequenas.

3.7 - Bases de Valência

Em cálculos moleculares pode-se também utilizar conjunto de bases de valência. Bases de valência são aquelas formadas somente pelos orbitais externos (orbitais de valência) dos átomos que participam das ligações químicas. Geralmente, utilizam-se as bases de valência em cálculos semi-empíricos de moléculas grandes.

3.8 - Base de Valência Separada

As bases de valência separada nada mais são que uma extensão das bases de valência. Nesta base, as funções de valência são duplicadas. As bases de valência separada 3-21G, 4-31G, 6-31G, tem duas funções de base para cada orbital de valência e uma única função é usada para descrever cada orbital da camada interna, uma vez que as camadas internas atômicas contribuem pouco para a maioria das propriedades físicas e químicas de moléculas.

A forma da base 6-31G é idêntica a 4-31G, exceto que os orbitais das camadas internas são substituídos por uma combinação linear de 6 Gaussianas. A diferença da base 6-

311G para a base 6-31G é que adiciona-se mais uma função Gaussiana primitiva para descrever a camada externa.

3.9 - Funções de Polarização

A adição de funções de polarização aos conjuntos de bases atômicas, permite uma melhor descrição dos elétrons no orbital, uma vez que se consegue uma descrição das deformações sofridas por estes orbitais que participam de uma ligação química. O orbital atômico é a região do espaço onde há maior densidade de probabilidade de encontrar o elétron. Mesmo sabendo que para regiões afastadas do núcleo, a probabilidade de encontrar o elétron é pequena (mesmo para átomos no estado fundamental), em cálculos atômicos precisos, deve-se considerar a probabilidade de encontrar o elétron em orbitais desocupados.

É possível obter bons resultados de propriedades químicas de moléculas como energia de dissociação, momentos dipolares, etc..., através da inclusão de funções de polarização ao conjunto de bases. Dentre os conjuntos de bases com funções de polarização mais usados em cálculos moleculares destacam-se: STO-3G*, 3-21G*, 6-31G*, 6-31G**, 6-3111**. Os conjuntos de base 6-31G* e 6-31G** são formados pela adição de funções de polarização à base 6-31G. Um asterisco (*) indica que funções de polarização de simetria d foram adicionadas aos átomos pesados, e a presença de dois asteriscos (**) indica que além de adicionar funções de polarização de simetria d aos átomos pesados, adiciona-se uma função de polarização de simetria p ao átomo de hidrogênio.

3.10 - Funções Difusas

As funções difusas permitem descrever uma região maior do espaço dos orbitais ocupados. Utilizam-se estas funções para melhorar a representação de sistemas que tenham densidades eletrônicas significativas a longas distâncias. As funções difusas são mais usadas para átomos metálicos em seu estado neutro, com o propósito de descrever satisfatoriamente

os complexos metálicos, uma vez que átomos metálicos possuem orbitais de simetria d, que têm característica difusa, ou seja, possuem regiões de densidades eletrônicas significativas afastadas do núcleo.

Os conjuntos 3-21+G; 6-31+G* são formados a partir dos conjuntos 3-21G e 6-31G* pela adição de quatro funções altamente difusas (s, p_x, p_y, p_z) a cada átomo pesado. Os conjuntos 3-21++G e 6-31++G* também incluem uma função s altamente difusa em cada átomo de hidrogênio.

Nosso conjunto de bases ADZP (de Oliveira e colaboradores 2010), que inclui funções difusas, foi usado para calcular propriedades elétricas de várias moléculas nesta tese.

3.11 - Bases Igualmente Temperadas

Ruedenberg e colaboradores (1973) utilizaram bases igualmente temperadas com o intuito de trabalharem com uma base mais extensa (mais flexível). A expressão geral para uma função de base igualmente temperada é

$$X_{k,l,m}(r, \theta, \phi) = N_l(\alpha_k) r^l Y_{l,m}(\theta, \phi) \exp(-\alpha_k r^p), \quad (3.19)$$

onde N_l é o fator de normalização, $p=1$ para STFs e $p=2$ para GTFs. Obtém-se os expoentes das funções de base igualmente temperadas a partir da série geométrica α_k

$$\alpha_k = ab^{k-1}, \quad k = 1, 2, \dots, N, \quad (3.20)$$

onde N é o número de funções de base de cada simetria atômica, e os parâmetros variacionais devem satisfazer as seguintes condições: $a, b < 0$ e $b \neq 1$. O emprego de expoentes orbitais que formam uma série geométrica foi originalmente proposto por Reeves (1963) e extensivamente usados por Ruedenberg e colaboradores (Ruedenberg e colaboradores 1973; Raffenetti e Ruedenberg 1973; Raffenetti 1973a e b; Bardo e Ruedenberg 1973 e 1974).

As vantagens de trabalhar com bases igualmente temperadas são (Dierckson e Wilson 1983)

- i) Otimiza-se apenas dois parâmetros (a, b) para cada simetria atômica.
- ii) Para $a \rightarrow 0, b \rightarrow 1$ e $N \rightarrow \infty$, o conjunto igualmente temperado aproxima-se de um conjunto completo.
- iii) As funções de base para $b > 1$ são linearmente independentes.

Posteriormente, Silver e colaboradores (1978) geraram bases universais igualmente temperadas. Bases universais permitem que o mesmo conjunto de expoentes de uma dada simetria seja utilizado em átomos diferentes. A principal vantagem destas bases é permitir a transferência de integrais bieletrônicas de um cálculo molecular para outro.

3.12 - Bases Bem Temperadas

Com o propósito de manter a precisão das propriedades físicas e químicas de átomos e moléculas e utilizar bases menores que as igualmente temperadas, Huzinaga e Klobukowski (1985) introduziram a fórmula bem temperada. A expressão de um expoente de uma função de base bem temperada é

$$\alpha_k = ab^{k-1} \left[1 + \gamma \left(\frac{k}{M} \right)^\delta \right], \quad k = 1, 2, \dots, N, \quad (3.21)$$

onde $a, b, \gamma, \delta > 0$ e $b \neq 1$.

A energia total E é agora função de quatro parâmetros a, b, γ e δ , sendo estes parâmetros otimizados através de cálculos atômicos SCF. Huzinaga e Klobukowski (1985) verificaram que o uso da fórmula (3.21) ameniza o problema de dependência linear e a convergência da energia total é rápida.

3.13 - Método Coordenada Geradora Hartree-Fock Melhorado

Mohallem e colaboradores (1986) desenvolveram o método GCHF, que tem sido usado com sucesso para gerar conjuntos de bases de GTFs e STFs para vários sistemas atômicos e moleculares (da Silva e Trsic 1996; Jorge e Martins 1998; Jorge e Fantin 1999; Jorge e Franco 2000; Mohallem e colaboradores 1986; Jorge e Muniz 1999; Jorge e Aboud Hosn 2001).

Jorge e de Castro (1999) introduziram uma modificação ao método GCHF, que produziu melhoramento da energia HF atômica sem adição de novas funções de base. Nesta aproximação, o novo espaço da coordenada geradora, Ω_k , é discretizado para cada simetria s, p, d e f em três seqüências aritméticas independentes,

$$\Omega_k = \begin{cases} \Omega_{\min} + (k-1)\Delta\Omega, & k = 1, \dots, I \\ \Omega'_{\min} + (k-1)\Delta\Omega', & k = I+1, \dots, L \\ \Omega''_{\min} + (k-1)\Delta\Omega'', & k = L+1, \dots, K \end{cases} \quad (3.22)$$

Tal procedimento foi denominado método IGCHF. Agora, para um dado valor de K, o número de parâmetros a serem otimizados para cada simetria com o uso da Eq. (3.22) é três vezes maior que do método GCHF original. Jorge e de Castro (1999) denominaram os conjuntos de bases gerados pelo método IGCHF de triplamente otimizados.

Deve-se observar que o uso da Eq. (3.22) faz com que uma malha de pontos de discretização $\{\Omega_k\}$ não seja mais igualmente espaçada, visto que agora usa-se três seqüências aritméticas independentes para gerar os expoentes das funções de base de cada simetria.

No Capítulo 4, apresenta-se o conjunto de bases DZP para os átomos de Rb-Xe, que foi gerado a partir do método IGCHF. Resultados de cálculos não relativísticos e relativísticos de algumas propriedades atômicas e moleculares calculadas a partir dos conjuntos DZP e DZP-DKH (Barros e colaboradores 2010) são também reportados.

Capítulo 4

Conjuntos de Bases Gaussianas de Qualidade Dupla Zeta de Valência para os Átomos de Rb até Xe: Aplicações em Cálculos não Relativísticos e Relativísticos de Propriedades Atômicas e Moleculares.

4.1 - Introdução

Um dos objetivos deste trabalho é estender os conjuntos de bases DZP e ADZP (Canal Neto e colaboradores 2005; Camiletti e colaboradores 2008, 2009) para os átomos da quarta linha (Rb-Xe). Combinado com átomos mais leves usando os mesmos conjuntos de bases, isso aumenta o número de compostos inorgânicos e organometálicos que podem ser manuseados eficientemente pelos métodos de Química Quântica modernos. A partir desses conjuntos, energia de dissociação do estado vibracional fundamental, parâmetros geométricos, frequência vibracional harmônica e propriedades elétricas foram calculadas.

Para incorporar sistematicamente os efeitos relativísticos escalares a partir do Hamiltoniano DKH, nós recontraímos o conjunto de bases DZP (Barros e colaboradores 2010) para Rb até Xe. A partir do conjunto de bases recontraído, efeitos relativísticos escalares de segunda ordem (DKH *Second Order Approximation*, DKH2) (Jansen e Hess 1989) ao nível de teoria CCSD(T) (Raghavachari e colaboradores 1989; Purvis e Bartlett 1982; Watts e colaboradores 1993) energia de ionização de alguns átomos e energia de dissociação, parâmetros geométricos e frequência vibracional harmônica de algumas moléculas foram calculados.

4.2 - Determinação do Conjunto de Bases

O conjunto de bases DZP para o Rb até o Xe foi obtido de maneira semelhante ao conjunto de bases DZP (Canal Neto e colaboradores 2005; Camiletti e colaboradores 2008) construído previamente para H-Kr. Inicialmente, os expoentes s, p e d dos átomos (Rb-Xe) foram gerados com o método IGCHF (Jorge e de Castro 1999) e, então, com o objetivo de melhorar a energia HF total eles foram totalmente otimizados. Posteriormente, utilizando o esquema de contração segmentado foram construídos os CGBSs. Finalmente, as funções de polarização foram determinadas a partir de cálculos com correlação eletrônica (MP2 restrito de camada aberta, ROMP2).

4.2.1 - Conjunto de Bases Gaussianas Contraídas para os Átomos de Rb-Xe

Antes de descrever a sistemática usada para obter os parâmetros do conjunto de bases, é necessário discutir os orbitais atômicos de valência da quarta linha da Tabela Periódica. Os orbitais internos são: 1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 3d, 4s e 4p. Para o rubídio e o estrôncio, somente 5s está ocupado no estado fundamental. No entanto, como já é conhecido para o lítio, berílio, sódio, magnésio, potássio e cálcio, os orbitais de valência p desempenham um papel importante em suas químicas, assim escolhemos classificar 5p como orbital de valência. Para os metais de transição ítrio até o cádmio e o grupo principal de átomos da quarta linha, índio até xenônio, por outro lado, os orbitais 4d estão ocupados nos estados fundamentais atômicos e esses obviamente devem ser tratados também como orbitais de valência. Eles foram incorporados no conjunto de bases. Isso está em concordância com os conjuntos de bases 6-31G (Binkley e colaboradores 1980) e DZP (Camiletti e colaboradores 2008) para Sc-Kr, onde o espaço de valência foi escolhido como 4s, 4p e 3d. Além disso, Schäfer e colaboradores (1992) na geração dos conjuntos TZV e QZV para Ga até Kr aumentaram a flexibilidade dos orbitais atômicos 3d com o objetivo de descrever diferentes estados de oxidação. Finalmente, para Y-Cd, enquanto que alguma valência pode sem dúvida ser descrita usando somente funções 5s e 4d, parece apropriado que funções 5p também são necessárias, especialmente para números de coordenação altos. Portanto, mantivemos as funções 5p para todos os átomos no intervalo Y-Cd.

A minimização da energia HF total dos estados selecionados foi feita através de duas sub-rotinas desenvolvidas por nosso grupo de pesquisa e que foram incluídas no programa ATOM-SCF (Chakravorty e colaboradores 1989), a saber: Uma contendo o método IGCHF (Jorge e de Castro 1999) e a outra para otimizar cada expoente das simetrias s, p e d. Esse programa usa um procedimento restrito de camada aberta RO SCF e funções d puras (baseadas em harmônicos esféricos). Para Rb-Xe, os expoentes para os orbitais atômicos interno e de valência foram otimizados para dar a energia ROHF menor para os estados

fundamentais, a saber: Rb (2S), Sr (1S), Y (2D), Zr (3F), Nb (6D), Mo (7S), Tc (6S), Ru (5F), Rh (4F), Pd (1S), Ag (2S), Cd (1S), In (2P), Sn (3P), Sb (4S), Te (3P), I (2P) e Xe (1S). Então, os coeficientes de contração otimizados para os esquemas apresentados abaixo foram calculados com o código ATOM-SCF (Chakravorty e colaboradores 1989).

Para cada átomo da quarta linha, foram realizados vários testes para verificar qual esquema de contração segmentada conduz a uma menor perda da energia HF total quando comparada com o resultado do conjunto não contraído correspondente, então, decidimos por: Conjunto de bases DZ: (a) Rb e Sr – nosso conjunto de bases totalmente otimizado (19s13p5d) foi contraído para [8s4p1d] através do seguinte esquema de contração {82122211/7123/5}; (b) para Y até Cd – nosso conjunto de bases totalmente otimizado (19s13p8d) foi contraído para [8s4p3d] através dos seguintes esquemas de contração {82122211/7123/611} para Y-Rh, Ag e Cd; {92121211/7123/611} para Pd; (c) para In até Xe – nosso conjunto de bases totalmente otimizado (19s15p8d) foi contraído para [8s6p3d] através dos seguintes esquemas de contração {82122211/612411/611} para Sb e {82122211/712311/611} para In, Sn e Te-Xe.

4.2.2 - Funções de Polarização para Rb-Xe

A inclusão de funções de polarização na descrição de conjuntos de base DZ do H e de elementos da primeira, segunda e terceira linhas geralmente conduz a uma melhora significativa no cálculo de propriedades moleculares; não existe razão para crer que melhorias semelhantes nos resultados das propriedades obtidas com o conjunto de bases DZ para o Rb-Xe não sejam notadas. Com isso em mente construímos um conjunto de bases DZP para os átomos da quarta linha.

O conjunto DZP foi obtido a partir da representação DZ descrita anteriormente pela adição de funções com número quântico angular maior que aqueles requeridos para descrever o átomo no estado fundamental. Então, escolhemos 1d para Rb e Sr e 1f para Y-Xe. O

expoente radial associado com a função de polarização adicionada a cada átomo foi determinado usando o critério de energia ROMP2 mínima. Nossos cálculos foram realizados usando o caroço congelado (as camadas internas para Rb-Xe são: 1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 3d, 4s, 4p) para a aproximação de correlação eletrônica e o código Gaussian 03 (Frich e colaboradores 2003). É necessário um tratamento especial para o Rb, desde que a aproximação de caroço congelado implica em nenhuma correlação eletrônica no estado fundamental atômico, então, o expoente d foi escolhido a partir da otimização da energia ROMP2 da molécula Rb_2 com $r_e = 4,2063 \text{ \AA}$. Através de todos os cálculos, empregamos GTFs harmônicas esféricas.

Finalmente, para cada elemento de rubídio até cádmio, dois expoentes de GTFs para descrever o orbital de valência 5p foram otimizados simultaneamente com as funções de polarização ao nível ROMP2 com o propósito de construir conjuntos de bases apropriados para realizar cálculos correlacionados.

O conjunto de bases DZP, [8s6p2d] para o Rb e Sr e [8s6p3d1f] para Y-Xe (Barros e colaboradores 2010), deve ser usado em conjunção com as representações DZP correspondentes do H e átomos da primeira, segunda e terceira linhas.

4.2.3 - Funções Difusas para Rb e Y-Xe

Neste trabalho, foi utilizada uma metodologia semelhante àquela apresentada por Camiletti e colaboradores (2009), a saber: funções de simetrias s, p e d (para Rb-Xe) foram adicionadas ao conjunto de bases DZP gerado para o átomo neutro e, então, otimizadas para a energia HF do estado fundamental do ânion. Em seguida, uma função de polarização de simetria f (d para Rb) foi adicionada ao último conjunto e este expoente foi otimizado para a energia ROMP2 do ânion no estado fundamental. Faz-se necessário um tratamento especial para alguns átomos cujos ânions não existem. Para o Cd e Xe, todos expoentes difusos foram obtidos por interpolação e extrapolação polinomial dos expoentes correspondentes de Y^- até Ag^- e In^- até I^- . Por outro lado, para Sr, não foi possível construir uma base ADZP por

extrapolação, pois sua configuração eletrônica ($\text{Kr } 5s^2$) é completamente diferente dos outros elementos da quarta linha.

Nos cálculos acima foram usados a aproximação de caroço congelado para a correlação eletrônica e o programa Gaussian 03 (Frisch e colaboradores 2003).

Este procedimento conduz ao conjunto de bases referido como ADZP (de Oliveira e colaboradores 2010) [8s6p3d] para Rb, [8s7p4d2f] para Y, Nb, Rh e Ag, e [9s7p4d2f] para Zr, Mo-Ru, Pd e Cd-Xe. Para o Y, Nb, Rh e Ag, o conjunto DZP tem uma função altamente difusa de simetria s, então, não foi necessário adicionar outra para gerar o conjunto aumentado. Por razões semelhantes, funções s e p não foram adicionadas à base DZP do Rb.

4.2.4 - Conjunto de Bases Douglas-Kroll-Hess

Para reotimizar os coeficientes de contração do conjunto de bases DZP, desenvolvemos uma sub-rotina para otimizar os coeficientes de contração e, então, acoplamos esta ao programa Gaussian 03 (Frisch e colaboradores 2003). Nestes cálculos DKH2 (Jansen; Hess 1989), uma velocidade da luz igual a $2,99792458 \times 10^{10} \text{ cm} \cdot \text{seg}^{-1}$ e um modelo nuclear Gaussiano (Visscher e Dyllal 1997) foram usados.

As funções de onda obtidas usando o Hamiltoniano DKH, ou qualquer Hamiltoniano relativístico (correto) para essa finalidade, terão um comportamento radial diferente em relação às funções de onda obtidas a partir do Hamiltoniano de Schrödinger (Hess 1985; Pitzer 1979). Esta diferença pode ter um efeito profundo sobre o resultado calculado quando conjuntos de bases contraídos não relativísticos são usados (de Jong e colaboradores 2001). Como conjuntos contraídos não têm flexibilidade suficiente na região do caroço para acomodar trocas radiais significativas na função de onda, cálculos DKH que introduzem trocas radiais consideráveis (comparado aos raios não relativísticos) usando conjuntos de bases contraídos não relativísticos são esperados darem resultados pobres.

Com isto em mente, desenvolvemos o conjunto de bases DZP contraído DKH para os elementos de Rb até Xe, que incorpora as trocas radiais na função de onda devido à contração e expansão relativística dos orbitais do caroço e de valência, respectivamente. Os expoentes são aqueles do conjunto de bases DZP não relativístico. Usamos o mesmo esquema de contração como no conjunto de bases contraído original, isto é, apenas os valores dos coeficientes de contração foram reotimizados usando o critério de energia do estado fundamental DKH2 [a estabilidade variacional deste Hamiltoniano para todos os elementos conhecidos foi comprovada por Brummelhuis e colaboradores (2002)] mínima para os átomos de Rb até Xe. A partir desse ponto, esse conjunto será denotado DZP-DKH. Um procedimento similar foi usado pela primeira vez por de Jong e colaboradores (2001) para construir os conjuntos de bases cc-pVXZ-DKH ($X = D, T, Q$ e 5) para H, He, B-Ne, Al-Ar e Ga-Kr.

Para melhor exemplificar os conjuntos de bases gerados neste trabalho apresentamos na Tabela 1 as bases DZP, ADZP e DZP-DKH geradas para o átomo de Antimônio: na coluna da esquerda temos os expoentes e na coluna da direita temos os respectivos coeficientes de contração.

Para a construção da base DZP usamos oito funções contraídas em uma e duas funções contraídas em uma para descrever o orbital 1s; uma função não contraída e duas contraídas para descrever o orbital 2s; duas funções contraídas para descrever o orbital 3s; duas funções contraídas para descrever o orbital 4s; e duas funções não contraídas para descrever o orbital de valência 5s. Três funções (esquema de contração 6/1/4) para descrever os orbitais internos p e duas funções não contraídas para descrever o orbital de valência 5p. Finalmente, para descrever os orbitais d usamos seis funções contraídas para descrever o orbital interno 3d e mais uma vez usamos 2 funções não contraídas para descrever o orbital de valência, que nesse caso específico é o orbital 4d. Ainda na geração da nossa base DZP do Sb usamos uma função de polarização de simetria f. Devido ao fato de termos usado duas funções não contraídas para

descrever os orbitais de valência 5s, 5p e 4d é que essa base é chamada de base DZ e a adição de função de polarização faz com que a bases seja denominada de DZP. Ainda nessa tabela, temos a base ADZP do Sb. Exceto pela adição de funções difusas de simetrias s, p, d e f em vermelho esta base é idêntica a base DZP. Finalmente, exibimos a base DZP-DKH cujos expoentes são idênticos aos respectivos da DZP, porém, os seus coeficientes de contração (em vermelho) foram reotimizados utilizando o Hamiltoniano DKH2.

Tabela 1. Bases DZP, ADZP e DZP-DKH geradas neste trabalho para o átomo de Antimônio

Base DZP [8s6p3d1f]		Base ADZP [9s7p4d2f]		Base DZP-DKH [8s6p3d1f]	
S 8 1.00		S 8 1.00		S 8 1.00	
4576912.39461047	-0.0001233	4576912.39461047	-0.0001233	4576912.39461047	-0.0022886
722274.85585881	-0.0008704	722274.85585881	-0.0008704	722274.85585881	-0.0057420
180461.44189899	-0.0038945	180461.44189899	-0.0038945	180461.44189899	-0.0139556
58510.85396354	-0.0131140	58510.85396354	-0.0131140	58510.85396354	-0.0268979
22407.98050811	-0.0375549	22407.98050811	-0.0375549	22407.98050811	-0.0569897
9397.19468637	-0.1003697	9397.19468637	-0.1003697	9397.19468637	-0.1094959
3988.08004008	-0.2728250	3988.08004008	-0.2728250	3988.08004008	-0.2571553
S 2 1.00		S 2 1.00		S 2 1.00	
689.53631958	-0.5632845	689.53631958	-0.5632845	689.53631958	-0.5571336
290.33252531	-0.4698482	290.33252531	-0.4698482	290.33252531	-0.4428663
S 1 1.00		S 1 1.00		S 1 1.00	
103.03896014	-1.	103.03896014	-1.	103.03896014	-1.
S 2 1.00		S 2 1.00		S 2 1.00	
51.76115244	-0.7577797	51.76115244	-0.7577797	51.76115244	-0.6955033
25.43660363	-0.2594820	25.43660363	-0.2594820	25.43660363	-0.3044966
S 2 1.00		S 2 1.00		S 2 1.00	
10.68711246	-0.5687076	10.68711246	-0.5687076	10.68711246	-0.6762834
5.35097749	-0.4527500	5.35097749	-0.4527500	5.35097749	-0.3237165
S 2 1.00		S 2 1.00		S 2 1.00	
2.08203748	0.5691223	2.08203748	0.5691223	2.08203748	0.6759606
0.94593102	0.4585654	0.94593102	0.4585654	0.94593102	0.3240393
S 1 1.00		S 1 1.00		S 1 1.00	
0.23237717	-1.	0.23237717	-1.	0.23237717	-1.
S 1 1.00		S 1 1.00		S 1 1.00	
0.08908140	-1.	0.08908140	-1.	0.08908140	-1.
P 6 1.00		S 1 1.00		P 6 1.00	
17526.99848246	0.0008306	0.035	1.	17526.99848246	0.0025362
4338.38561674	0.0064535	P 6 1.00		4338.38561674	0.0093262
1521.20209475	0.0297856	17526.99848246	0.0008306	1521.20209475	0.0363130
625.08384057	0.1074763	4338.38561674	0.0064535	625.08384057	0.1016745
269.92029289	0.3200230	1521.20209475	0.0297856	269.92029289	0.3195598
119.21923344	0.6397906	625.08384057	0.1074763	119.21923344	0.5305899
P 1 1.00		269.92029289	0.3200230	P 1 1.00	
54.10285183	1.	119.21923344	0.6397906	54.10285183	1.
P 2 1.00		P 1 1.00		P 2 1.00	
24.01714113	-0.3162973	54.10285183	1.	24.01714113	-0.1833073
11.38682967	-0.7186590	P 2 1.00		11.38682967	-0.8166926
5.48204731	-0.1147836	11.38682967	-0.7186590	5.48204731	0.0651330
2.57971786	0.5859859	P 4 1.00		2.57971786	0.5272597
1.16867338	0.4849648	5.48204731	-0.1147836	1.16867338	0.3910977
0.46335800	0.0833342	2.57971786	0.5859859	0.46335800	0.0165093
P 1 1.00		1.16867338	0.4849648	P 1 1.00	

0.18646747	1.	0.46335800	0.0833342	0.18646747	1.
P 1 1.00		P 1 1.00		P 1 1.00	
0.06892036	1.	0.18646747	1.	0.06892036	1.
D 6 1.00		P 1 1.00		D 6 1.00	
482.52442053	0.0076276	0.06892036	1.	482.52442053	0.0073123
144.20982987	0.0579483	P 1 1.00		144.20982987	0.0505971
54.02687331	0.2179002	0.03344542	1.	54.02687331	0.1845474
22.27295388	0.4330145	D 6 1.00		22.27295388	0.3619695
9.53470440	0.4102915	482.52442053	0.0076276	9.53470440	0.3297735
3.84640851	0.1077162	144.20982987	0.0579483	3.84640851	0.0657999
D 1 1.00		54.0268331	0.2179002	D 1 1.00	
1.54677239	1.	22.27295388	0.4330145	1.54677239	1.
D 1 1.00		9.53470440	0.4102915	D 1 1.00	
0.56155038	1.	3.84640851	0.1077162	0.56155038	1.
F 1 1.00		D 1 1.00		F 1 1.00	
1.746801	1.	1.54677239	1.	1.746801	1.
		D 1 1.00			
		0.56155038	1.		
		D 1 1.00			
		0.0630000	1.		
		F 1 1.00			
		1.746801	1.		
		F 1 1.00			
		0.50448	1.		

4.3 - Resultados e Discussão

Todos cálculos atômicos e moleculares foram realizados com o programa Gaussian 03 (Frisch e colaboradores 2003). Ambos os Hamiltonianos não relativístico e DKH2 como implementado no código Gaussian 03 foram usados.

Duas famílias de conjuntos de bases correlacionados para todos elétrons foram usadas juntamente com métodos *ab initio* ou DFT. Os conjuntos de bases DZP e ADZP, que foram desenvolvidos para serem usados explicitamente com o Hamiltoniano não relativístico, contêm os coeficientes de contração originais. Por outro lado, o conjunto de bases contraído DZP-DKH foi designado para ser usado com o Hamiltoniano relativístico DKH2.

Nos cálculos CCSD(T) (Raghavachari e colaboradores 1989), a correção de energia de correlação completa não foi incluída, mas limitamos estes aos orbitais atômicos de valência. Nos cálculos DFT, o funcional híbrido de três parâmetros de Becke (Becke 1993) juntamente com o funcional de correlação LYP (B3LYP) (Lee e colaboradores 1988), e o funcional híbrido PBE1PBE (Perdew e colaboradores 1996) foram empregados.

Para qualquer molécula diatômica estudada neste trabalho (ver Tabela 2), inicialmente, cada modelo [CCSD(T)/conjunto de bases] foi usado para determinar a geometria de equilíbrio e, então, a partir deste parâmetro, energia de dissociação de equilíbrio e ω_e foram calculadas. Os efeitos spin-órbita não foram incluídos nos resultados teóricos de qualquer propriedade.

Sabe-se que para cálculos confiáveis de blindagens nucleares, há uma necessidade de flexibilidade nas regiões externa do caroço e interna da valência (Helgaker e colaboradores 1999). A sequência hierárquica de conjuntos de bases XZP (X = D, T, Q e 5) (Canal Neto e colaboradores 2005; Barbieri e colaboradores 2006; Jorge e colaboradores 2006; Camiletti e colaboradores 2008; Machado e colaboradores 2009) para H-Kr, que satisfazem estes critérios, têm sido usada com sucesso para estimar limites do conjunto de bases completo de propriedades magnéticas (de Oliveira e colaboradores 2008). Nosso conjunto de bases DZP para Rb-Xe também satisfaz o critério acima, portanto, ele é levemente maior que o conjunto DZVP de Godbout e colaboradores (1992).

4.3.1 - Energia de Ionização

Na Tabela 2 (Barros e colaboradores 2010), além das energias de ionização não relativísticas e relativísticas CCSD(T) de alguns átomos da quarta linha da Tabela Periódica, os sinais e magnitudes dos efeitos relativísticos escalares são exibidos. Uma breve olhada na Tabela 2 mostra algumas tendências gerais. A correção relativística escalar é positiva quando um elétron s é ionizado, enquanto que é negativa quando um elétron p é ionizado. As ionizações em átomos alcalinos, alcalino-terrosos e metais de transição, enquadram-se na primeira categoria. Embora, não tenhamos mostrado as energias relativísticas dos neutros e cátions, o valor absoluto da correção relativística escalar para cátions decresce em comparação àquela dos neutros, levando a uma correção relativística positiva para a energia de ionização nesses átomos. Por outro lado, quando um elétron p é ionizado nos átomos In-I,

introduz-se a contração da densidade eletrônica nos cátions que, por sua vez, aumenta o valor absoluto da correção relativística escalar, dando uma correção relativística negativa para a energia de ionização. Koga e colaboradores (1997) examinaram as correções relativísticas das energias de ionização dos átomos com números atômicos $Z \leq 54$. Os sinais das correções *LS-non-splitting* (Koga e colaboradores 1997) são os mesmos que os citados acima e, geralmente, suas magnitudes estão em concordância satisfatória com as correções relativísticas escalares obtidas neste trabalho. As energias de ionização apresentadas na Tabela 1 são subestimadas, por conseguinte, um cálculo relativístico melhora a concordância com o experimento (Moore 1949) somente para elementos cujas correções relativísticas escalares são positivas.

Jorge e colaboradores (2009) verificaram que as correções relativísticas escalares para os átomos da primeira linha são pequenas e cerca da metade daquelas obtidas para os elementos da segunda linha, e que as correções para terceira linha são de aproximadamente duas a quarenta vezes maiores que as correções relativísticas escalares das energias de ionização para Mg-Cl. Quando se vai dos elementos da terceira para a quarta linha, pode-se verificar que, em geral, há um aumento moderado na correção relativística escalar. Nós também encontramos que uma queda brusca na correção relativística escalar aparece nos átomos Y e Pd. Isto pode ser explicado pelo fato que nesses dois átomos, um elétron 4d é ionizado, em vez de um elétron 5s; isto introduz a contração da densidade de elétrons no cátion que, por sua vez, aumenta a energia, dando uma correção relativística negativa, e diminuindo a energia de ionização relativística. Para estes elementos, resultados similares foram obtidos por Koga e colaboradores (1997).

No todo, os desvios absolutos médios (*Mean Absolute Deviations*, MADs) em relação aos valores experimentais das energias de ionização CCSD(T)/DZP e DZP-DKH são 0,774 e 0,804 eV, respectivamente. O menor desvio foi obtido com o conjunto não relativístico. A concordância entre teoria e experiência não é ruim, mas para melhorar essa concordância é necessário usar conjuntos de bases maiores (TZ, QZ, 5Z, etc.). Para elementos mais leves, os

MADs avaliados por Jorge e colaboradores (2009), que mostraram uma redução de pelo menos 20% para cada aumento no número cardinal X, juntamente com as energias de ionização DKH-CASSCF/CASPT2 (funções de onda multiconfiguracional com inclusão de correlação dinâmica usando teoria de perturbação de segunda ordem) precisas para Y-Cd obtidas por Roos e colaboradores (2005), com um conjunto ANO relativístico muito grande (21s18p13d6f4g2h) adiciona credencial a isso. Mesmo a correlação dos elétrons da parte externa do caroço (4s4p) e os efeitos spin-órbita sendo menores que o do conjunto de bases, eles não podem ser negligenciados nas energias de ionização atômica (Roos e colaboradores 2005).

Tabela 2. Energia de Ionização (em eV) usando CCSD(T) em combinação com os conjuntos de bases DZP e DZP-DKH. Os efeitos relativísticos escalares [CCSDT/DZP-DKH-CCSDT/DZP] estão entre parênteses

	DZP ^a	DZP-DKH ^a	Exp. ^b
Rb (² S) → Rb ⁺ (¹ S)	3,714	3,769 (0,055)	4,177
Sr (¹ S) → Sr ⁺ (² S)	5,403	5,485 (0,082)	5,695
Y (² D) → Y ⁺ (¹ S)	5,397	5,044 (-0,353)	6,217
Tc (⁶ S) → Tc ⁺ (⁷ S)	6,905	7,136 (0,231)	7,28
Pd (¹ S) → Pd ⁺ (² D)	6,422	6,291 (-0,131)	8,337
In (² P) → In ⁺ (¹ S)	4,789	4,746 (-0,043)	5,786
Sn (³ P) → Sn ⁺ (² P)	6,720	6,646 (-0,074)	7,344
I (² P) → I ⁺ (³ P)	9,748	9,738 (-0,010)	10,451
MAD ^c	0,774	0,804	

^aInvestigação presente, conjunto de bases gerado por Barros e colaboradores (2010) .

^bRetirado de Moore (1949).

^cDesvio absoluto médio em relação aos resultados experimentais

4.3.2- Parâmetros Geométricos

Comprimentos de ligações não relativístico e relativístico computados ao nível CCSD(T) para algumas moléculas são apresentados na Tabela 3 (Barros e colaboradores 2010).

Em geral, os comprimentos de ligações teóricos são demasiados longos e este resultado foi obtido previamente no estudo de estruturas eletrônicas de complexos de metais de transição da terceira linha (Jorge e colaboradores 2009) ao nível CCSD(T). A razão para isso pode simplesmente ser pensada como a participação de configurações de estados excitados, que são muitas vezes significativamente antiligantes.

Os maiores erros ($\sim 0,1$ e $0,07 \text{ \AA}$) obtidos com os conjuntos de bases DZP e DZP-DKH ocorrem para I_2 e ICl. Para sete diatômicas, os comprimentos de ligações decrescem com a inclusão do efeito relativístico escalar, sendo o maior decréscimo igual a $0,019 \text{ \AA}$ para I_2 . Para ZrO, NbO, InCl e IF, não há essencialmente qualquer alteração na geometria (trocas iguais a ou menores que $0,001 \text{ \AA}$). Contudo, existem compostos (YCl, SbF e ICl) em que as distâncias de ligação são alongadas, mas os aumentos são pequenos (entre $0,004$ - $0,006 \text{ \AA}$).

No todo, os MADs entre os resultados obtidos com os modelos CCSD(T)/DZVP (Godbout e colaboradores 1992), DZP e DZP-DKH em relação aos comprimentos de ligação experimentais (Lide e colaboradores 1994; Huber e colaboradores 1979) são $0,075$, $0,044$ e $0,044 \text{ \AA}$, respectivamente. Como discutido anteriormente e como indicado pelos desvios, o impacto da correção relativística escalar sobre a geometria é pequeno e nem sempre a correção relativística melhora a concordância com o experimento, conseqüentemente, os MADs obtidos pelas duas aproximações são idênticos. Por outro lado, o MAD DZVP (Godbout e colaboradores 1992) é 70% maior que o DZP. Em geral, a concordância entre teoria e experimento é boa.

Os comprimentos de ligação HF/DZP e DZP-DKH e experimental (Lide e colaboradores 1994; Huber e colaboradores 1979) de algumas moléculas poliatômicas são

exibidos na Tabela 3. Mais uma vez, para qualquer conjunto de bases, a concordância entre os comprimentos de ligações teórico e experimental é boa. Além disso, as correções relativísticas escalares são sempre menores que 0,02 Å.

Tabela 3. Energia de dissociação (D_0 em kJ/mol), comprimento de ligação (r_e em Å) e frequência vibracional harmônica (ω_e em cm^{-1}) CCSD(T)/conjunto de bases e experimental para os estados fundamentais de algumas moléculas diatômicas. Os efeitos relativísticos escalares [CCSDT/DZP-DKH-CCSDT/DZP] são dados entre parênteses

		DZVP ^a	DZP ^b	DZP-DKH ^c	Expt. ^d
YCl ($^1\Sigma^+$)	r_e	2,480	2,408	2,412 (0,004)	2,406
	D_0	447,676	509,141	523,051 (13,910)	527±84
	ω_e	352,17	400,37	395,75 (-4,62)	380,7
ZrO ($^1\Sigma^+$)	r_e	1,802	1,747	1,747 (0,000)	1,7116
	D_0	620,202	735,838	765,142 (29,304)	776,1±13,4
	ω_e	897,63	989,65	996,20 (6,55)	969,8
NbO ($^4\Sigma^-$)	r_e	1,742	1,730	1,730 (0,000)	1,691
	D_0	602,938	810,728	830,730 (20,002)	771,5±25,1
	ω_e	1010,69	1069,99	1065,71 (-4,28)	989,0
InCl ($^1\Sigma^+$)	r_e	2,467	2,337	2,338 (0,001)	2,4012
	D_0	392,987	463,963	458,920 (-5,043)	439±8
	ω_e	307,22	326,39	318,79 (-7,60)	317,39
BrIn ($^1\Sigma^+$)	r_e	2,611	2,545	2,539 (-0,006)	2,5432
	D_0	374,199	381,639	378,058 (-3,581)	414±21
	ω_e	216,31	218,08	217,31 (-0,77)	221,0
SnO ($^1\Sigma^+$)	r_e	1,889	1,801	1,798 (-0,003)	1,8325
	D_0	470,928	557,808	549,533 (-8,275)	531,8±12,6
	ω_e	770,78	855,02	840,32 (-14,70)	822,13
SnTe ($^1\Sigma^+$)	r_e	2,609	2,501	2,495 (-0,006)	2,5228
	D_0	350,452	364,875	358,550 (-6,325)	359,8
	ω_e	250,70	248,12	244,29 (-3,83)	259,5
SbN ($^1\Sigma^+$)	r_e	1,887	1,843	1,828 (-0,015)	-
	D_0	253,071	304,282	294,832 (-9,450)	301±50
	ω_e	808,79	842,10	837,80 (-4,30)	-
SbF ($^3\Sigma^-$)	r_e	1,998	1,956	1,960 (0,004)	1,914
	D_0	327,623	341,972	323,257 (-18,715)	439±96
	ω_e	565,83	615,11	600,65 (-14,46)	605,0
SiTe ($^1\Sigma^+$)	r_e	2,329	2,268	2,260 (-0,008)	-
	D_0	399,805	433,951	429,460 (-4,491)	452±8
	ω_e	465,22	490,20	488,13 (-2,07)	-

HI ($^1\Sigma^+$)	r_e	1,657	1,576	1,567 (-0,009)	1,6090
	D_0	263,250	309,979	306,620 (-3,359)	298,407
	ω_e	2189,55	2339,16	2330,41 (-8,75)	2309,01
IF ($^1\Sigma^+$)	r_e	1,998	1,986	1,986 (0,000)	1,910
	D_0	221,114	215,765	210,543 (-5,222)	<271,5
	ω_e	567,38	563,12	560,91 (-2,21)	610,24
ICl ($^1\Sigma^+$)	r_e	2,412	2,397	2,391 (-0,006)	2,3210
	D_0	159,865	176,874	174,653(-2,221)	211,3±0,4
	ω_e	348,94	353,49	353,20 (-0,29)	384,29
I ₂ ($^1\Sigma_g^+$)	r_e	2,766	2,773	2,754 (-0,019)	2,6663
	D_0	148,809	145,392	143,557 (-1,835)	151,088
	ω_e	205,53	194,69	196,22 (1,53)	214,5
MAD ^e	r_e	0,075	0,044	0,044	-
	D_0	13,97	6,51	6,55	-
MAPD ^f	r_e	5,35	4,66	4,25	-

^aInvestigação presente, conjunto de bases não relativístico gerado por Godbout e colaboradores (1992).

^bInvestigação presente, conjunto de bases não relativístico gerado por Canal Neto e colaboradores (2005) e por Barros e colaboradores (2010)

^cInvestigação presente, conjunto de bases DKH gerado por Jorge e colaboradores (2009) e por Barros e colaboradores (2010).

^dRetirado de Lide (1994) e Huber e Herzberg (1979)

^eDesvio absoluto médio em relação aos resultados experimentais.

^fDesvio percentual absoluto médio em relação aos resultados experimentais.

Tabela 4. Comprimentos de ligações HF (em Å) para os estados fundamentais de algumas moléculas poliatômicas.

Molécula	Estrutura	DZP ^a	DZP-DKH ^b	Expt. ^c
MoF ₆ (O _h)	$r_e(\text{MoF})$	1,7941	1,7918	1,820
XeF ₄ (D _{4h})	$r_e(\text{XeF})$	1,9654	1,9651	1,9348
XeF ₆ (O _h)	$r_e(\text{XeF})$	1,9548	1,9436	1,890

^aInvestigação presente, conjunto de bases gerado por Canal Neto e colaboradores (2005) e por Barros e colaboradores (2010).

^bInvestigação presente, conjunto de bases gerado por Jorge e colaboradores (2009) e por Barros e colaboradores (2010).

^cRetirado de Lide (1994) e Huber e Herzberg (1979).

4.3.3- Energia de Dissociação

Na Tabela 3 (Barros e colaboradores 2010) são apresentadas as energias de dissociações dos estados vibracionais fundamentais (D_0) calculada e experimental (Lide e colaboradores 1994; Huber e colaboradores 1979) de quatorze moléculas diatômicas contendo pelo menos um átomo da quarta linha. D_0 difere da energia de dissociação de equilíbrio pela energia vibracional de ponto zero.

Um breve olhar na Tabela 3 oferece algumas tendências gerais. Exceto para I_2 , a concordância entre as energias de dissociações teórica e experimental piora indo de DZP para DZVP (Godbout e colaboradores 1992); o maior erro é 170 kJ/mol para NbO (DZVP), mas, o pior resultado teórico (DZVP) é para a SbF, onde a concordância com o experimental é de 66%. Um erro grande também é encontrado para ZrO. Alguns valores experimentais imprecisos podem ser observados na Tabela 3 (barras de incertezas grandes). Em geral, as energias de dissociações teóricas são subestimadas.

Para determinar a magnitude da correção relativística escalar, a diferença entre as energias de dissociações não relativística e relativística foi feita. Geralmente, a correção relativística escalar diminui a energia de dissociação em relação à energia obtida de um cálculo não relativístico. Além disso, a correção é tipicamente inferior a 9 kJ/mol, embora existam várias exceções.

Os maiores efeitos relativísticos escalares CCSD(T)/DZP-DKH ocorrem para ZrO (29,304 kJ/mol), NbO (20,002 kJ/mol), SbF (-18,715 kJ/mol) e YCl (13,910 kJ/mol). Embora, tenha sido demonstrado que a magnitude das correções relativísticas escalares possa ser significativa mesmo para moléculas da primeira linha, particularmente para espécies que contêm múltiplos átomos de halogênios (Feller e Peterson 1999; de Jong e colaboradores 2001). Para CO_2 , SO_2 e GeH_4 , efeitos relativísticos escalares de -1,80, -3,0 e -15,5 kJ/mol respectivamente, foram obtidos por Jorge e colaboradores (2009) usando conjuntos de bases

DKH, respectivamente. Como esperado, o efeito relativístico escalar em espécies da quarta linha geralmente tornam-se ainda mais importante.

No todo, os desvios percentuais absolutos médios (*Mean Absolute Percentage Deviations*, MAPDs) em relação aos resultados experimentais para D_0 são mostrados na parte inferior da Tabela 2. O MAPD DZP é cerca da metade daquele obtido com DZVP (Godbout e colaboradores 1992). Como observado em estudos anteriores (Jorge e colaboradores 2009; Yockel e Wilson 2005), as correções relativísticas escalares não resultam em uma grande troca no MAPD das energias de dissociações em relação ao experimento. Resultados na Tabela 3 adicionam credencial a isso. Para ambas seqüências hierárquicas não relativística e relativística de conjuntos de bases usados por Jorge e colaboradores (2009) e Yockel e Wilson (2005) para calcular constantes espectroscópicas de moléculas contendo elementos da primeira, segunda e terceira linhas, pode-se observar que em geral a concordância entre energias de dissociações teórica e experimental melhora com o aumento do tamanho do conjunto de bases. Portanto, para melhorar nossos resultados de D_0 é necessário usar conjuntos de bases maiores. Para os elementos da quarta linha é também importante incluir os efeitos do acoplamento spin-órbita (Roos e colaboradores 2004) nos cálculos.

4.3.4- Frequência Vibracional Harmônica

A Tabela 2 (Barros e colaboradores 2010) compara frequências vibracionais harmônicas teórica e experimental (Lide 1994; Huber e Herzberg 1979) para algumas moléculas diatômicas. Três modelos teóricos foram investigados, a saber: CCSD(T)/DZVP (Godbout e colaboradores 1992), DZP e DZP-DKH. Para os compostos considerados, dados espectroscópicos suficientes estão disponíveis para a determinação de frequências puramente harmônicas.

Com raras exceções, o efeito relativístico escalar reduz a magnitude da frequência vibracional e, em geral, melhora a concordância com o experimento. Embora, as correções

são tipicamente inferiores a 5 cm^{-1} , grandes efeitos relativísticos escalares ocorrem para SnO ($-14,70 \text{ cm}^{-1}$), SbF ($-14,46 \text{ cm}^{-1}$) e HI ($-8,75 \text{ cm}^{-1}$). Altos efeitos relativísticos escalares também foram obtidos para a energia de dissociação dos compostos de Sb (ver. Tabela 2).

No todo, os MAPDs em relação aos resultados experimentais das frequências vibracionais harmônicas DZVP (Godbout e colaboradores 1992), DZP e DZP-DKH são, respectivamente, 5,35, 4,66 e 4,25% ao nível de teoria CCSD(T). Mais uma vez, o conjunto DZP mostrou ser um pouco mais preciso que DZVP (Godbout e colaboradores 1992).

Segundo nosso conhecimento, é a primeira vez que efeitos relativísticos escalares para r_e , D_0 e ω_e foram estimados para a maioria das moléculas diatômicas apresentadas na Tabela 2.

4.3.5- Propriedades Elétricas

Polarizabilidade elétrica é uma característica fundamental de sistemas atômicos e moleculares (Buckingham 1967). A determinação experimental de polarizabilidades e hiperpolarizabilidades elétricas representa uma tarefa difícil (Van Dijk e Dymanus 1979; Hirschfelder e colaboradores 1954; Tyler e colaboradores 1963), mas a determinação teórica dessas quantidades é atualmente um campo de pesquisa extremamente ativo (Maroulis e Thakkar 1991; Hohm e Maroulis 2006; Maroulis 2007; Maroulis 2000; Maroulis e Xenides 2003; Maroulis e Pouchan 1997; Maroulis 2008). O desempenho de métodos DFT tem atraído especial atenção (Maroulis e Pouchan 1997). Neste trabalho, analisamos o desempenho de métodos DFT largamente usados em conjunção com o conjunto de bases ADZP não relativístico para Rb-Xe em nove sistemas contendo pelo menos um elemento da quarta linha. Experiências anteriores mostraram que as propriedades elétricas desses sistemas importantes representam um bom teste para modelos de Química Quântica (Maroulis e Thakkar 1991; Hohm e Maroulis 2006; Maroulis 2007; Maroulis 2000; Maroulis e Xenides 2003; Maroulis e Pouchan 1997; Maroulis 2008).

Para facilitar a comparação com outras propriedades elétricas relatadas na literatura, os cálculos foram realizados com as seguintes geometrias de equilíbrio: ZrCl_4 ($R_{\text{Zr-Cl}} = 2,32 \text{ \AA}$, simetria T_d), Sb_2 ($R_{\text{Sb-Sb}} = 2,476 \text{ \AA}$), Sb_4 ($R_{\text{Sb-Sb}} = 3,078836 \text{ \AA}$, molécula tetraedral), HI ($R_{\text{H-I}} = 1,6092 \text{ \AA}$), ICCl ($R_{\text{C-C}} = 1,18 \text{ \AA}$ e $R_{\text{C-I}} = 2,03 \text{ \AA}$), ICN ($R_{\text{I-C}} = 1,994 \text{ \AA}$ e $R_{\text{C-N}} = 1,159 \text{ \AA}$), I_2 ($2,6663 \text{ \AA}$) e HXeI ($R_{\text{H-Xe}} = 1,7077 \text{ \AA}$ e $R_{\text{Xe-I}} = 3,0577 \text{ \AA}$).

Ao nível da teoria DFT, a polarizabilidade de dipolo estática foi calculada analiticamente. As orientações moleculares foram escolhidas de modo que os eixos cartesianos são os eixos principais de $\vec{\alpha}$. Mais especificamente, todas moléculas foram orientadas com seus momentos de dipolo permanentes sobre o eixo z e apontando no sentido de z positivo.

Os valores médios e anisotropia para a polarizabilidade de dipolo ($\alpha_{\alpha\beta}$) são definidos, respectivamente, como

$$\bar{\alpha} = (\alpha_{zz} + 2\alpha_{xx})/3 \quad \text{e} \quad \Delta\alpha = \alpha_{zz} - \alpha_{xx}. \quad (4.1)$$

Uma seleção de valores de μ , $\bar{\alpha}$ e $\Delta\alpha$ teóricos não relativísticos (estáticos) e experimentais (Hirschfelder e colaboradores 1954; Maroulis e Thakkar 1991) para algumas moléculas contendo pelo menos um elemento da quarta linha é apresentada na Tabela 4 (de Oliveira e colaboradores 2010).

Uma breve olhada na Tabela 4 mostra algumas tendências gerais. Exceto para o valor $\Delta\alpha$ de HI , a polarizabilidade de dipolo média e anisotropia B3LYP são maiores que os valores correspondentes PBE1PBE e estão, em geral, em melhor concordância com os resultados obtidos com teorias de níveis mais altos [SDQ-MP4 (MP4 com excitações simples, dupla e quádrupla) ou CCSD(T)]. Para HI , ICN e HXeI , os momentos de dipolo elétrico B3LYP/ADZP estão sempre mais próximos dos valores experimental e/ou CCSD(T) que os valores PBE1PBE/ADZP, portanto, a partir de agora, os resultados B3LYP serão usados para as análises que iremos fazer.

Poucos estudos foram relatados sobre propriedades elétricas de $ZrCl_4$. Um modelo semi-empírico foi utilizado por Sanyal e Dixit (1972), que encontraram $\bar{\alpha} = 125.96$ a.u., mais alto que o nosso valor respectivo. Por outro lado, o resultado $\bar{\alpha}$ MP2/[7s4p5d1f/5s4p3d] estático (Hohm e Maroulis 2006) mostra pequena diferença (3,7%) quando comparado com B3LYP/ADZP.

Aglomerados atômicos são agora intensamente estudados não apenas por causa de seus potenciais em aplicações tecnológicas avançadas, mas também como novidades. A Tabela 4 mostra valores da polarizabilidade elétrica estática para aglomerados pequenos de antimônio Sb_n , $n = 1, 2$ e 4 .

As polarizabilidades B3LYP/ADZP e [6s6p4d1f] (Maroulis 2007) para Sb são aproximadamente $\bar{\alpha} = 43,389$ e $42,55$ a.u. Além disso, nosso valor de polarizabilidade dipolo média é apenas 2,8% mais alto que CCSD(T)/[6s6p4d1f] ($42,26$ a.u.) (Maroulis 2007) e de um valor de referência ($42,2$ a.u.) reportado na compilação de Schwerdtfeger (2006).

Os valores exibidos na Tabela 4 mostram que Sb_2 é uma molécula altamente polarizável caracterizada pela grande anisotropia de dipolo. Os valores B3LYP/ADZP são $\bar{\alpha} = 92,390$ e $\Delta\alpha = 66,136$ a.u., apenas 0,4 e 4,0% abaixo dos B3LYP/[6s6p4d1f] respectivos (Maroulis 2007). Por último, devemos mencionar que B3LYP tem um bom desempenho em comparação ao método *ab initio* convencional CCSD(T) relatado por Maroulis (2007).

Para Sb_4 , ao nível B3LYP/ADZP, obtemos $\bar{\alpha} = 199,952$ a.u. O B3LYP/[6s6p4d1f] (Maroulis 2007) dá um valor comparável. Novamente, os resultados B3LYP são bastante próximos daqueles (Maroulis 2007) obtidos a partir de um método *ab initio* convencional (MP2).

Da Tabela 4, pode-se verificar também que para os compostos Sb_n ($n = 1, 2$ e 4) as polarizabilidades B3LYP de Maroulis (2007) estão em melhor concordância com os resultados *ab initio* (Maroulis 2007) que os B3LYP/ADZP. Isso não é surpreendente, uma vez que em ambos os cálculos reportados por Maroulis (2007) foram usados o mesmo

conjunto de bases ([6s6p4d1f]). Aqui, é importante dizer que o procedimento usado para gerar os conjuntos de bases construído por Maroulis e Thakkar (1991) e Maroulis (2008) é diferente daquele empregado por nós, especialmente para as funções difusas, que para os primeiros conjuntos foram escolhidas de modo a maximizar a polarizabilidade de dipolo média. Portanto, esses conjuntos são específicos para cálculos de propriedades elétricas, enquanto que o conjunto ADZP tem um caráter mais geral, ou seja, pode ser usado para computar qualquer propriedade que dependa de uma boa descrição da função de onda longe dos núcleos.

A Fig. 1 mostra a evolução da polarizabilidade média por átomo $\bar{\alpha}/n$ com o tamanho do aglomerado ao nível de teoria B3LYP/ADZP. A quantidade $\bar{\alpha}/n$ aumenta monotonicamente com o tamanho do aglomerado. Aqui, deve-se ressaltar que o método B3LYP produz uma imagem muito semelhante àquelas obtidas por HF, MP2 e CCSD(T) (Maroulis 2007). É bastante impressionante que todos os modelos prevêem a mesma tendência.

Cálculos anteriores do momento de dipolo e polarizabilidade do iodeto de hidrogênio foram realizados por Maroulis (2000). Exceto para μ , os valores não relativísticos obtidos por este autor para $\bar{\alpha}$ e $\Delta\alpha$ estão próximos aos nossos. Ao nível CCSD(T) ele relata $\bar{\alpha} = 36,27$ e $\Delta\alpha = 2,57$ a.u., ambos em concordância com nossos valores B3LYP/ADZP de $\bar{\alpha} = 34,836$ e $\Delta\alpha = 2,460$ a.u.

O valor experimental do momento dipolar de HI foi obtido a partir de medições do efeito Stark por Van Dijk e Dymanus (1979). Nosso valor final de $\mu = 0,245$ a.u. é maior que o resultado experimental de 0,1761 a.u. Adicionando ao nosso valor a correção relativística estimada de -0,04 a.u. (Kellö e Sadlej 1990), observamos que a discrepância não é removida.

Hohm analisou dados de refratividade antigos para extrair um valor estático do 34,25–35,30 a.u. (ver Maroulis 2000) para a polarizabilidade do HI. A correção vibracional de ponto zero (*Zero-Point Vibrational Correction*, ZPVC) CCSD(T) para $\bar{\alpha}$ é estimada em 0,20 a.u

(Maroulis 2000). Esta correção conduz nosso resultado B3LYP/ADZP + ZPVC final de 35,036 a.u. muito próximo ao limite superior do valor estático estimado por Hohm.

Existe uma clara divergência entre o valor presente de $\Delta\alpha$ e o antigo valor experimental amplamente referenciado de 11,4 a.u. Uma pesquisa de especialistas em literatura antiga (ver Maroulis 2000) não produz evidências conclusivas da fonte exata desse valor experimental (Maroulis 2000).

Diodo etino é de interesse para a ciência de polímeros. Temos disponível apenas a determinação teórica da polarizabilidade elétrica desta molécula. Um artigo anterior de Maroulis e Xenides (2003) reportou valores de polarizabilidade de dipolo MP2/[6s4p3d1f/6s5p5d3f] de $\bar{\alpha} = 93,79$ e $\Delta\alpha = 78,91$ a.u. Esses valores estão, respectivamente, em boa e satisfatória concordância com os correspondentes valores obtidos neste trabalho.

Nosso momento de dipolo para o ICN é 1,365 a.u. Esse valor é apenas 0,3% menor que o MP2/[11s9p8d4f/6s4p4d1f/6s4p4d1f] (Maroulis e Pouchan 1997). O valor medido através do efeito Stark por Tyler e Sheridan (1963) é 1,460 a.u. Se incluirmos os efeitos relativísticos, como estimado por Kellö e Sadlej (1992), a concordância melhora.

Maroulis e Pouchan (1997) relataram valores para a polarizabilidade dipolo. Listamos na Tabela 4 seus valores ao nível de teoria MP2. Como para ICCI, as concordâncias entre os valores de $\bar{\alpha}$ e $\Delta\alpha$ MP2 e B3LYP são boa e satisfatória, respectivamente. Nosso estudo não estende para a determinação de efeitos relativísticos em polarizabilidade. Confiamos nos resultados de Kellö e Sadlej (1992) para observar que com respeito a polarizabilidade dipolo, esses efeitos são de alguma importância para ICN (somente 1%).

Para I_2 , experimento e teoria são comparadas na Tabela 4. Nossos valores teóricos concordam bem com os esforços anteriores (Maroulis e Thakkar 1991). O valor experimental (Maroulis e colaboradores 1997) (limite estático) de $\bar{\alpha} = 69,7 \pm 1,8$ a. u. é bastante próximo ao valor B3LYP/ADZP de 68,043 a.u. Parece que teoria prevê $\Delta\alpha$ sistematicamente mais baixo

que o único valor experimental disponível (Maroulis e colaboradores 1997). A incerteza do último $45,1 \pm 2,3$ a.u., se considerada, reduz a discrepância com o resultado apresentado de 42,865 a.u.

Métodos altamente precisos foram previamente usados para calcular momento de dipolo elétrico e polarizabilidades para HXeI. Maroulis (2008) obteve valores estáticos CCSD(T)/[10s9p7d1f/9s8p7d1f/6s3p1d] de $\mu = 2,4584$, $\bar{\alpha} = 101,46$ e $\Delta\alpha = 119,66$ a.u. A concordância entre os resultados de μ B3LYP e CCSD(T) é boa, enquanto que o mesmo não ocorre para o $\bar{\alpha}$ e $\Delta\alpha$, que são cerca de 7,0% subestimados com o procedimento B3LYP/ADZP. Quando comparado com os valores CCSD(T), os resultados B3LYP/ADZP são mais precisos que B3LYP/[10s9p7d1f/9s8p7d1f/6s3p1d] (Maroulis 2008).

Tabela 5. Comparação dos valores teórico não relativístico (estático) e experimental para μ , $\bar{\alpha}$ e $\Delta\alpha$ (em a.u.) de ZrCl_4 , Sb, Sb_2 , Sb_4 , HI, ICCI, ICN, I_2 e HXeI.

Molécula	Método	μ	$\bar{\alpha}$	$\Delta\alpha$
ZrCl_4	B3LYP ^a	0,0	95,904	0,0
	PBE1PBE ^a	0,0	94,654	0,0
	MP2 ^b	-	99,55	-
Sb	B3LYP ^a	0,0	43,389	0,0
	PBE1PBE ^a	0,0	42,288	0,0
	CCSD(T) ^c	-	42,26	-
	B3LYP ^c	-	42,55	-
Sb_2	B3LYP ^a	0,0	92,390	66,136
	PBE1PBE ^a	0,0	91,393	64,781
	CCSD(T) ^c	-	96,33	69,28
	B3LYP ^c	-	92,74	68,85
Sb_4	B3LYP ^a	0,0	199,952	0,0
	PBE1PBE ^a	0,0	197,694	0,0
	MP2 ^c	-	206,09	-
	B3LYP ^c	-	203,77	-
HI	B3LYP ^a	0,245	34,836	2,460
	PBE1PBE ^a	0,277	33,935	2,946
	CCSD(T) ^d	0,1973	36,27	2,57
	Experimental	0,1761 ^e	34,25–35,30 ^f	11,4 ^g
ICCI	B3LYP ^a	0,0	91,916	82,487
	PBE1PBE ^a	0,0	89,980	81,798
	MP2 ^h	-	93,79	78,91
ICN	B3LYP ^a	1,365	47,133	32,039
	PBE1PBE ^a	1,335	46,266	31,839
	MP2 ⁱ	1,3688	48,00	28,96
	Experimental	1,460 ^j	-	-
I_2	B3LYP ^a	0,0	68,043	42,865

	PBE1PBE ^a	0,0	66,333	42,663
	SDQ-MP4 ^k	-	69,33	42,10
	Experimental ^l	-	69,7±1,8	45,1±2,3
HXeI	B3LYP ^a	2,478	94,847	111,224
	PBE1PBE ^a	2,586	92,935	110,078
	CCSD(T) ^m	2,4584	101,46	119,66

^aInvestigação presente, conjunto de bases ADZP gerado por de Oliveira e colaboradores (2010), Canal Neto e colaboradores (2005) e Camiletti e colaboradores (2009). ^bHohm e Maroulis (2006), conjunto de bases [7s4p5d1f/5s4p3d]. O comprimento de ligação usado nos cálculos foi 2,32 Å. ^cMaroulis (2007), conjunto de bases [6s6p4d1f]. Os comprimentos de ligações usados nos cálculos de Sb₂ e Sb₄ (molécula tetraédral) foram R_{Sb-Sb}= 2,476 e 3,078836 Å, respectivamente. ^dMaroulis (2000), conjunto de bases [11s10p10d/7s5p1d]. O comprimento de ligação usado nos cálculos foi R_{H-I}= 1,6092 Å. ^eEfeito Stark medido por Van Dijk e Dymanus (1979). ^fValor estático obtido de Maroulis (2000). ^gMedida do efeito Kerr referenciada por Hirschfelder e colaboradores (1954). ^hMaroulis e Xenides (2003), conjunto de bases [6s4p3d1f/6s5p5d3f]. Os comprimentos de ligações usados nos cálculos foram R_{C-C}= 1,18 Å e R_{C-I}= 2,03 Å. ⁱMaroulis e Pouchan (1997), conjunto de bases [11s9p8d4f/6s4p4d1f/6s4p4d1f]. Os comprimentos de ligações usados nos cálculos foram R_{I-C}= 1,994 Å e R_{C-N}= 1,159 Å. ^jTyler e Sheridan (1963). ^kMaroulis e Thakkar (1991), conjunto de bases [11s9p6d2f]. MP4 com excitações simples, dupla e quádrupla. O comprimento de ligação usado nos cálculos foi 2,6663 Å. ^lRetirado de Maroulis e colaboradores (1997). ^mMaroulis (2008), conjunto de bases [10s9p7d1f/9s8p7d1f/6s3p1d]. Os comprimentos de ligações usados nos cálculos foram R_{XeH}= 1,7077 Å e R_{Xe-I}= 3,0577 Å.

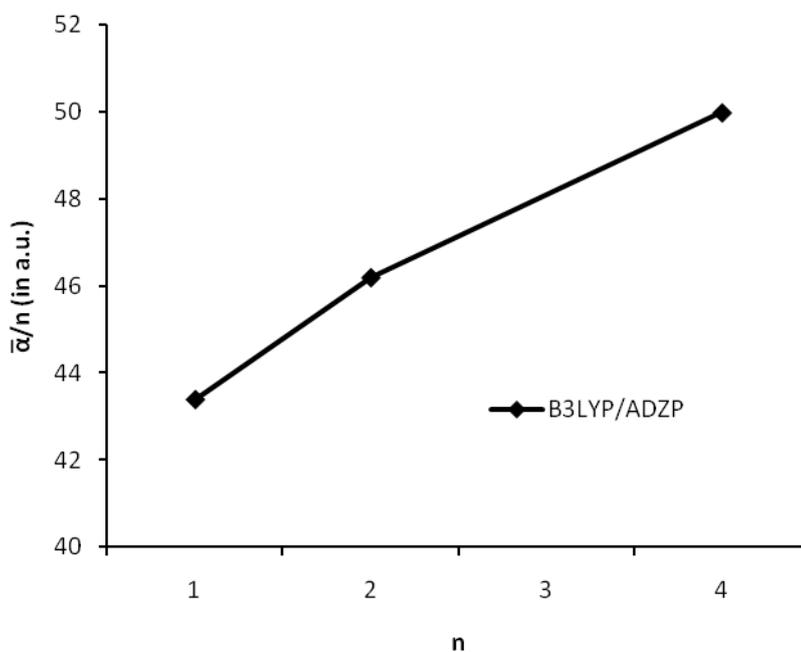


Figura 1 . Evolução de $\bar{\alpha}/n$, com o tamanho do aglomerado Sb_n, n = 1, 2 e 4.

Capítulo 5

Conclusões

Neste trabalho, os conjuntos de bases correlacionados DZP, ADZP e DZP-DKH para os átomos de H a Kr foram estendidos para incluir os elementos de Rb até Xe. Os conjuntos de bases contraídos para todos os elétrons desenvolvidos neste trabalho têm a vantagem de boa precisão e flexibilidade com poucas primitivas. A escolha das funções de polarização d e f foi feita a partir de cálculos atômicos correlacionados.

Para r_e , D_0 e ω_e , o conjunto de bases DZP produz resultados mais precisos que o conjunto DZVP (Godbout e colaboradores 1992) para cálculos CCSD(T).

Calculamos o efeito relativístico escalar DKH ao nível CCSD(T) para energia de ionização, comprimento de ligação, energia de dissociação (D_0) e frequência vibracional harmônica para um conjunto de átomos e moléculas. A correção relativística escalar na energia de ionização foi comparada com resultados teóricos previamente publicados na literatura. Verificou-se que os sinais dos resultados publicados anteriores são os mesmos que aqueles obtidos neste trabalho.

Comparando os conjuntos de bases diferentes usados no presente trabalho, o conjunto DZP-DKH normalmente prevê frequências harmônicas mais próximas aos valores experimentais que DZP, enquanto que para a energia de ionização ocorre o oposto. Em média, as correções relativísticas escalares têm uma magnitude de 0,122 eV para as energias de ionização, 9,41 kJ/mol para energias de dissociações e 5,43 cm^{-1} para as frequências harmônicas. Esses valores são pelo menos duas vezes maiores que os correspondentes computados para os elementos da terceira linha (Jorge e colaboradores 2009). As maiores correções relativísticas escalares encontradas foram, respectivamente, -0,353 e 0,231 eV para as energias de ionização de Y e Tc. Correções relativísticas grandes também foram encontradas para as energias de dissociação de ZrO (29,304 kJ/mol), NbO (20,002 kJ/mol) e SbF (-18,715 kJ/mol).

Os funcionais híbridos B3LYP e PBE1PBE juntamente com o conjunto de bases ADZP gerado neste trabalho foram usados para realizar cálculos de propriedades elétricas não

relativísticas de nove sistemas eletrônicos. A partir destes resultados, as seguintes conclusões podem ser tiradas:

O funcional B3LYP mostrou ser mais preciso que PBE1PBE em cálculos de momento de dipolo elétrico, polarizabilidade de dipolo média e anisotropia.

Mostrou-se que exceto para HXeI, cuja concordância é satisfatória, os valores $\bar{\alpha}$ e $\Delta\alpha$ B3LYP/ADZP estáticos estão em boa concordância com os resultados obtidos com níveis de teoria mais altos [SDQ-MP4 ou CCSD (T)] e com dados experimentais confiáveis reportados na literatura.

Finalmente, uma análise dos momentos de dipolo elétrico apresentados neste trabalho mostrou que o funcional híbrido B3LYP não funciona bem para descrever valores pequenos (molécula HI). Resultados similares foram observados por de Oliveira e Jorge (2008) usando um conjunto de bases maior (A5ZP) para estudar estruturas eletrônicas de compostos contendo átomos da primeira e segunda linhas.

Em resumo, o conjunto de bases ADZP parece ser tão bom quanto conjuntos específicos desenvolvidos para calcular propriedades elétricas e em conjunção com o funcional B3LYP formam um procedimento de custo computacional baixo, que pode ser usado para prever momento de dipolo elétrico e polarizabilidades confiáveis e precisas de sistemas moleculares pequenos e grandes.

No endereço eletrônico <http://www.cce.ufes.br/qcgv/pub/>, encontram-se os conjuntos de bases gerados pelo Grupo de Química Quântica de Vitória, inclusive aqueles construídos nesta tese.

Referências Bibliográficas

- Almlöf J., and Taylor P. R., *J. Chem. Phys.* **86**, 4070 (1987).
- Bagus P. S., Gilbert T. L., and Roothaan C. C. J., Argonne National Laboratory Report (1972).
- Balabanov N. B., and Peterson K. A., *J. Chem. Phys.* **123**, 064107 (2005).
- Baranowska A., Siedlecka M., and Sadlej A. J., *Theor. Chem. Acc.* **118**, 959 (2007).
- Barbieri P. L., Fantin P. A., and Jorge F. E., *Mol. Phys.* **104**, 2945 (2006).
- Barros C. L., de Oliveira P. J. P., Jorge F. E., Canal Neto A., and Campos M., *Mol. Phys.* **108**, 1965 (2010).
- Bartlett R. J., *Ann. Rev. Phys. Chem.* **32**, 359 (1981).
- Bauschlicher Jr. C. W., and Taylor P. R., *Theor. Chim. Acta* **86**, 13 (1993).
- Bauschlicher Jr. C. W., *Theor. Chim. Acta* **92**, 183 (1995).
- Benkova Z., Sadlej A. J., Oakes R. E., and Bell S. E. J., *J. Comput. Chem.* **26**, 145 (2005).
- Becke A. D., *Phys. Rev. A* **38**, 3098 (1988)
- Becke A. D., *J. Chem. Phys.* **98**, 5648 (1993).
- Binkley J. S., Pople J. A., and Hehre W. J., *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 939 (1980).
- Borman S., *Chem. Eng. News* **22**, 91 (2001).
- Boys S. F., *Proc. R. Soc. A* **200** 542 (1950)
- Buckingham A. D., *Adv. Chem. Phys.* **12**, 107 (1967).
- Brummelhuis R., Siedentop H., and Stockmeyer E., *Doc. Math.* **7**, 167 (2002).
- Camiletti G. G., Machado S. F., and Jorge F. E., *J. Comput. Chem.* **29**, 2434 (2008).
- Camiletti G. G., Canal Neto A., Jorge F. E., and Machado S. F., *J. Mol. Struct. (Theochem)* **910**, 122 (2009).
- Canal Neto A., Jorge F. E., and de Castro, *Int. J. Quantum Chem.* **82**, 126 (2002).

- Canal Neto A., Muniz E. P., Centoducatte R., and Jorge F. E., *J. Mol. Struct. (Theochem)* **718**, 219 (2005).
- Carsky P., Urban M., *Ab initio calculations: methods and applications in chemistry, Lectures Notes in chemistry (Springer-Verlag, New York) 1980.*
- Centoducatte R., Jorge F. E., and de Castro E. V. R., *Int. J. Quantum Chem.* **82**, 126 (2001).
- Chakravorty S. J., Corongiu G., Flores J. R., Sonnad V., Clementi E., Carravetta V., and I. Cacelli, *Modern Techniques in Computational Chemistry MOTTECC-89 (ESCOM, Leiden, 1989).*
- Čížek J., *J. Chem. Phys.* **45**, 4256 (1966).
- Čížek J. *Adv. Chem. Phys.* **14**, 35 (1969).
- Čížek J. PALDUSJ. *Int., J. Quantum Chem.* **5**, 359 (1971).
- Clementi E., Roetti C., *At. Data Nucl. Data Tables* **14**, 177 (1974).
- Coester F. *Nucl. Phys.* **7**, 421 (1958).
- Coester F. and Kümmel H., *Nucl. Phys.* **17**, 477 (1960).
- Collins C., Dyllal K. G., and Schafer I. H. F., *J. Chem. Phys.* **102**, 2024 (1995).
- Da Silva A. B. F., Trsic M., *Can. J. Chem.* **74**, 1526-1534 (1996).
- De Castro E. V., Jorge F. E., and Pinheiro J. C., *Chem. Phys.* **243**, 1 (1999).
- De Jong W. A., R. J. Harrison, and D. A. Dixon, *J. Chem. Phys.* **114**, 48 (2001).
- De Oliveira P. J. P. and Jorge F.E., *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **41**, 145101 (2008).
- De Oliveira P. J. P., and Jorge F. E., *Chem. Phys. Lett.* **463**, 235 (2008).
- De Oliveira P. J. P., Barros C. L.; Jorge F. E., Canal Neto A., and Campos M., *J. Mol. Struct. (Theochem)* **948**, 43 (2010).
- Diercksen G. H. F., Wilson S., *Methods in Computacional Molecular Physics (Reidel Publishing Company 1983).*
- Douglas M., and Kroll N. M., *Ann. Phys. (N.Y.)* **82**, 89 (1974).

- Dunning Jr. T. H., J. Chem. Phys. **90**, 1007 (1989).
- Fantin P. A., Barbieri P. L., Canal Neto A., and Jorge F. E., J. Mol. Struct. (Theochem) **810**, 103 (2007).
- Feller D., and Peterson K. A., J. Chem. Phys. **110**, 8384 (1999).
- Fermi E., Accad. Naz. Linei. **6**, 602 (1927).
- Fock V., Z. Physik **61** 126 (1930).
- Frisch M. J., Trucks G. W., Schlegel H. B. *et al.*, Gaussian 03, Revision A.1, (Gaussian Inc., Pittsburgh, 2003).
- Godbout N., Salahub D. R., Andzelm J., and Wimmer E., Can. J. Chem. **70**, 560 (1992).
- Griffin J. J. e Wheeler J. A., Phys. Rev. **108**, 328 (1957).
- Hartree D. R., Proc. Cambridge Phil. Soc. **24**, 89 (1928).
- Hehre W. H., Radom L., Schleyer P. V. R., and Podle J. A., Ab initio molecular orbital theory (Wiley, New York, 1986).
- Hess B. A., Phys. Rev. A **32**, 756 (1985).
- Hess B. A., Phys. Rev. A **33**, 3742 (1986).
- Helgaker T., Jaszunski M., and Ruud K., Chem. Rev. **99**, 293 (1999).
- Hill D. L., and Wheeler J. A., Phys. Rev. **89**, 1102 (1953).
- Hirschfelder J. O., Curtiss C. F., and Bird R. B., Molecular Theory of Gases and Liquids (Wiley, New York, 1954).
- Hohm U., and Maroulis G., J. Chem. Phys. **124**, 124312 (2006).
- Hohenberg P, and Kohn W., Phys. Rev. B **136**, 864 (1964).
- Huber K.P. and Herzberg G., Molecular Spectra and Molecular Structure. IV. Constants of Diatomic Molecules (Van Nostrand Reinhold, New York, 1979).
- Huzinaga S., Klobukowski M., Chem. Phys. Lett. **120**, 159 (1985).
- Jansen G., and Hess B. A., Phys. Rev. A **39**, 6016 (1989).

- Jensen F., J. Chem. Phys. **115**, 9113 (2001).
- Jensen F., J. Chem. Phys. **116**, 7372 (2002).
- Jorge F. E., Martins R. F. Chem. Phys. **233**, 1 (1998).
- Jorge F. E., Sagrillo P. S., and Oliveira A. R., Chem. Phys. Lett. **432**, 558 (2006).
- Jorge F. E., Neto A. C., Camiletti G. G., and Machado S. F., J. Chem. Phys. **130**, 064108 (2009).
- Jorge F. E., Centoducatte R., De Castro E. V. R., Theor. Chem. Acc. **103**, 477 (2000).
- Jorge F. E., Fantin P. A., Chem. Phys. **249**, 105 (1999).
- Jorge F. E., and de Castro E. V. R., Chem. Phys. Lett. **302**, 454 (1999).
- Kellö V., and Sadlej A. J., J. Chem. Phys. **93**, 8122 (1990).
- Kellö V., and Sadlej A. J., Mol. Phys. **75**, 209 (1992).
- Kellog B.C., An Introduction to Relativistic Electronic Structure Theory in Quantum Chemistry (University of Georgia, Athens) 1996.
- Koga T., Aoki H., Garcia de la Veja J. M., and Tatewaki H., Theor. Chem. Acc. **96**, 248 (1997).
- Kupka T., Magn. Reson. Chem. **47**, 674 (2009); Kupka T., Magn. Reson. Chem. **47**, 959 (2009).
- Lee C., Yang W., and Parr R. G., Phys. Rev. B **37**, 785 (1988).
- Levine I. N., Quantum Chemistry (Prentice-Hall Inc., London, 1991).
- Librelon P. R., Jorge F. E., Int. J. Quantum Chem. **95**, 190 (2003).
- Lide D. R., CRC Handbook of Chemistry and Physics, edited by (CRC Press, London, 1994).
- Lowe J. P. Quantum Chemistry (2^aEd. Academic Press, Pennsylvania, 1993).
- Machado S. F., Camiletti G. G., Canal Neto A., Jorge F. E., and Raquel S. Jorge, Mol. Phys. **107**, 1713 (2009).
- Maroulis G., and Thakkar A. J., Mol. Phys. **73**, 1235 (1991).

- Maroulis G., Chem. Phys. Lett. **444**, 44 (2007).
- Maroulis G., Chem. Phys. Lett. **318**, 181 (2000).
- Maroulis G., and Xenides D., Int. J. Mol. Sci. **4**, 263 (2003).
- Maroulis G., and Pouchan C., Chem. Phys. **215**, 67 (1997).
- Maroulis G., J. Chem. Phys. **129**, 044314 (2008).
- Maroulis G., Makris C., Hohm U, and Goebel D, J. Phys. Chem. A **101**, 953 (1997).
- Moore C. E., Atomic Energy Levels, Natl. Bur. Stand. (U.S.) Circ. No. 467 (U.S. GPO, Washington, 1949), Vol. I.
- Mohallem J. R., Z. Phys. D **3**, 339 (1986).
- Mohallem J. R., Dreizler R. M., Trsic M., Int. J. Quant. Chem. Symp. **20**, 45 (1986).
- Møller C., and Plesset M. S., Phys. Rev. **46**, 618 (1934)
- Muniz E. P., and Jorge F. E., Int. J. Quantum Chem. **106**, 943 (2006).
- Noro T., Sekiya M., Koga T., and Matsuyama H., Theor. Chem. Acc. **104**, 146 (2000).
- Parr R. G., Yang W., Density-function theory of atoms and molecules (Oxford University) 1989.
- Perdew J.P., Burke K., and Ernzerhof M., Phys. Rev. Lett. **77**, 3865 (1996).
- Perdew J. P., Wang Y, Pys. Rev. **33**, 8800 (1986).
- Peterson K. A., Figgen D., Dolg M., and Stoll H., J. Chem. Phys. **126**, 124101 (2007).
- Pinheiro J. C., Jorge F. E., and de Castro E. V. R., J. Mol. Structure (Theochem) **491**, 81 (1999).
- Pinheiro J. C., Jorge F. E., and de Castro E. V. R., Int. J. Quantum Chem. **78**, 15 (2000).
- Pires J. M., Jorge F. E., Int. J. Quantum Chem. **95**, 144 (2003).
- Pitzer K. S., Acc. Chem. Res. **12**, 271 (1979).
- Prasad R. K. Quantum Chemistry (1^a Ed., John Wiley & Sons, 1992).
- Purvis G. D. I., and Bartlett R. J., J. Chem. Phys. **76**, 1910 (1982).

- Pyykko P. (1988)
 - a Chem. Rev. **88**, 563.
 - b Methods in Computational Chemistry, Vol. 2, Ed. Wilson S. (Plenum Press, London).
- Rafenetti R. C., J. Chem. Phys. **58**, 4452 (1973).
- Rafenetti R. C., Ruedenberg K., J. Chem. Phys. **59**, 5978 (1973).
- Raghavachari K., Trucks G. W., Pople J. A., and Head-Gordon M., Chem. Phys. Lett. **157**, 479 (1989).
- Rassolov V. A., Pople J. A., Ratner M. A., and Windus T. L., J. Chem. Phys. **109**, 1223 (1998).
- Rassolov V. A., Ratner M. A., Pople J. A., Redfern P. C., and Curtiss L. A., J. Comput. Chem. **22**, 976 (2001).
- Reeves R. C., J. Chem. Phys. **39**, 1 (1963).
- Roos B. O., Lindh R., Malmqvist P.-Å., Veryazov V., and Widmark P. O., J. Phys. Chem. A **108**, 2851 (2004).
- Roos B. O., Lindh R., Malmqvist P.-Å., Veryazov V., and Widmark P. O., J. Phys. Chem. A **109**, 6575 (2005).
- Roothaan C. C. J., Rev. Mod. Phys. **23**, 69 (1951).
- Ruedenberg K., Rafanetti R. C., Bardo R. D., Energy Structure and Reactivity. Proceedings of the 1972 Boulder Summer Research Conference on Theoretical Chemistry, Smith D. E. (Wiley, New York, 1973).
- Sanyal N. K., and Dixit L., Proc. Natl. Acad. Sci. India A **42**, 75 (1972).
- Silver D. M., Wilson S. E., Nieuwpoort W.C., Int. J. Quant. Chem. **14**, 635 (1978).
- Schäfer A., Horn H., and Ahlrichs R., J. Chem. Phys. **97**, 2571 (1992).
- Schäfer A., Huber C., and Ahlrichs R., J. Chem. Phys. **100**, 5829 (1994).

- Schaefer H. F., Applications of Electronic Structure Theory of Modern Theoretical Chemistry, Vol 4., Eds Miller W. *et al.* (New York, Plenum 1997).
- Schwerdtfeger P. A., Atoms, Molecules and Clusters in Electric Fields, Ed. Maroulis G. (Imperial College Press, London, 2006).
- Shavitt I., Math. Comp. Phys. **2**, 1 (1963).
- Slater J. C., Phys. Rev. **35**, 210 (1930) .
- Springborg M., Density functional theory, in Chemical Modeling: Applications and Theory, Vol. 3, Ed. Hinchliffe A. (The Royal Society of Chemistry, London, 2004).
- Schrödinger E. 1926
 - a Ann. Physik **79**, 361.
 - b Ann. Physik **79**, 489.
 - c Ann. Physik **80**, 437.
 - d Ann. Physik **81**, 109.
- Szabo A., and Ostlund N. S., Modern Quantum Chemistry, Introduction to Advanced Electronic Structure Theory (McGraw-Hill, New York, 1996).
- Thomas L. H., Proc. Cambridge Phil. Roy. Soc. **23**, 542 (1927).
- Tyler J. K., and Sheridan J., Trans. Faraday Soc. **59**, 2661 (1963).
- Van Dijk F. A., and Dymanus A., Chem. Phys. Lett. **5**, 387 (1979).
- Visscher L., and Dylla K. G., Atomic Data and Nuclear Data Tables **67**, 207 (1997).
- Vosko S.H., Wilk L., Nusair M., Can. J. Phys. **58**, 1200 (1980).
- Yockel S., and Wilson A. K., J. Chem. Phys. **122**, 174310 (2005).
- Weigend F., Furche F., and Ahlrichs R., J. Chem. Phys. **119**, 12753 (2003).
- Weigend F., and Ahlrichs R., Phys. Chem. Chem. Phys. **7**, 3297 (2005).
- Wilson A. K., Van Mourik T., and Dunning Jr. T. H., J. Mol. Struct. (Theochem) **388**, 339 (1996).
- Watts J. D., Gauss J., and Bartlett R. J., J. Chem. Phys. **98**, 8718 (1993).

- Wonn D.E. and Dunning Jr. Th., J. Chem. Phys. **98**, 1358 (1993).
- Ziegler T., Chem. Rev. **91**, 651 (1990).