

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

FERNANDO NÉSPOLI NASSAR PANSINI

CONJUNTO DE BASES GAUSSIANAS UNIVERSAL PARA
ÁTOMOS DE K ATÉ Kr

VITÓRIA, 2013

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

FERNANDO NÉSPOLI NASSAR PANSINI

CONJUNTO DE BASES GAUSSIANAS UNIVERSAL PARA
ÁTOMOS DE K ATÉ Kr

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Centro de Ciências Exatas da Universidade Federal do Espírito Santo, como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Física, na área de concentração em Física Atômica e Molecular.

Orientador: Antônio Canal Neto

VITÓRIA, 2013

Agradecimentos

À CAPES e FAPES pelo apoio financeiro.

Ao professor Antônio Canal Neto pela orientação, paciência e todo conhecimento transmitido.

Ao Laboratório de Química Quântico Computacional (LQQC-DFIS-UFES).

Aos colegas do PPGFIS.

A minha família, Cezar, Fátima e Laura, por todo o apoio.

À Livia pela paciência e companheirismo em todos os momentos.

Sumário

| | |
|---|----------|
| Lista de Tabelas | v |
| Lista de Figuras | vi |
| Lista de Abreviaturas | vii |
| Resumo | ix |
| Abstract | x |
| 1 Introdução | 1 |
| 2 Métodos | 3 |
| 2.1 Introdução | 3 |
| 2.2 A Aproximação Born-Oppenheimer | 3 |
| 2.3 O Método de Hartree-Fock | 5 |
| 2.3.1 Determinante de Slater e Operadores de Um e Dois Elétrons | 5 |
| 2.3.2 As Equações de Hartree-Fock | 10 |
| 2.4 As Equações de Hartree-Fock-Roothaan | 16 |
| 2.4.1 Hartree-Fock Restrito de Camada Fechada | 16 |
| 2.4.2 Expansão em Funções de Base | 18 |
| 2.5 Método de Hartree-Fock não Restrito: Equações de Pople-Nesbet | 22 |
| 2.6 Método de Hartree-Fock Restrito de Camada Aberta | 24 |
| 2.7 O Método de Møller-Plesset | 29 |
| 2.7.1 Introdução | 29 |
| 2.7.2 Teoria de Perturbação de Rayleigh-Schrödinger | 29 |

| | | |
|----------|---|-----------|
| 2.7.3 | Teoria de Perturbação de Møller-Plesset | 32 |
| 2.8 | Cálculos de Tensores Resposta | 34 |
| 3 | Funções de Base e Bases | 36 |
| 3.1 | Introdução | 36 |
| 3.2 | Funções de Base | 36 |
| 3.3 | Classificação de Conjunto de Bases | 37 |
| 3.4 | Funções de Polarização e Difusas | 38 |
| 3.5 | Bases Iguamente e Bem Temperadas | 39 |
| 3.6 | Método de Coordenada Geradora Hartree-Fock | 39 |
| 3.7 | Conjunto de Base Universal | 44 |
| 3.8 | Bases Gaussianas Contraídas | 45 |
| 4 | Resultados e Discussões | 48 |
| 4.1 | Introdução | 48 |
| 4.2 | Geração do Conjunto de Bases Universal | 49 |
| 4.3 | Resultados e Discussões Sobre as Propriedades Moleculares . | 54 |
| 4.3.1 | Geometria de Equilíbrio | 54 |
| 4.3.2 | Momento de Dipolo Elétrico | 55 |
| 4.3.3 | Polarizabilidade | 55 |
| 5 | Conclusões | 60 |
| | Referências Bibliográficas | 61 |

Lista de Tabelas

| | | |
|-----|--|----|
| 4.1 | Sequência única de expoentes de gaussianas usada na construção do U20, para átomos de K até Kr | 51 |
| 4.2 | Expoentes escolhidos para as bases Gaussianas do conjunto U20 | 52 |
| 4.3 | Esquema de contração do U20 (exceto funções de polarização e difusas) e tamanho das bases originais (não contraídas) e contraídas. | 53 |
| 4.4 | Distâncias e ângulos de ligação para alguns sistemas moleculares. | 57 |
| 4.5 | Momento de dipolo elétrico (em Debye) calculado com as geometrias experimentais para alguns sistemas moleculares | 58 |
| 4.6 | Polarizabilidade de dipolo calculadas com as geometrias experimentais (em $Bohr^3$) para alguns sistemas moleculares | 59 |

Lista de Figuras

| | | |
|-----|--|----|
| 2.1 | Diagrama SCF para o caso RHF | 21 |
|-----|--|----|

Lista de Abreviaturas

| | |
|-----------------|---|
| AUG-cc-pVDZ | <i>Augmented Correlation Consistent Polarized Valence Basis Sets of Double Zeta Qualities</i> |
| ADZP | <i>Augmented Basis Sets of Double Zeta Valence Qualities plus Polarizations Functions</i> |
| CGTF | <i>Contract Gaussian Type Function</i> |
| DAM | <i>Desvio Absoluto Médio</i> |
| DPM | <i>Desvio Percentual Médio</i> |
| DZP | <i>Basis Sets of Double Zeta Valence Qualities plus Polarizations Functions</i> |
| GCHF | <i>Generator Coordinate Hartree-Fock</i> |
| GHW-HF | <i>Griffin-Hill-Wheeler-Hartee-Fock</i> |
| GTF | <i>Gaussian Type Function</i> |
| HF | <i>Hartree-Fock</i> |
| ID | <i>Integral Discretization</i> |
| IGCHF | <i>Improved Generator Coordinate Hartree-Fock</i> |
| MIGCHF | <i>Molecular Improved Generator Coordinate Hartree-Fock</i> |
| MP | <i>Møller-Plesset</i> |
| MP _n | <i>Møller-Plesset de Ordem n</i> |
| PGTF | <i>Primitive Gaussian Type Function</i> |
| QZ | <i>Quadruple Zeta</i> |

| | |
|------|--|
| RHF | <i>Restricted Hartree-Fock</i> |
| ROHF | <i>Restricted Open-Shell Hartree-Fock</i> |
| SCF | <i>Self Consistent Field</i> |
| STF | <i>Slater Type Function</i> |
| SUE | <i>Sequência Única de 20 Expoentes de Gaussianas</i> |
| TZ | <i>Triple Zeta</i> |
| UGBS | <i>Universal Gaussian Basis Set</i> |
| UHF | <i>Unrestricted Hartree-Fock</i> |
| VDZ | <i>Valence Double Zeta</i> |
| VTZ | <i>Valence Triple Zeta</i> |
| 5Z | <i>Quintuple Zeta</i> |
| 6Z | <i>Sextuple Zeta</i> |

Resumo

Um Conjunto de Bases Gaussianas Universal de tamanho pequeno para os átomos de K até Kr é apresentado. Esse conjunto foi construído a partir de uma sequência única contendo 20 expoentes gerada através do conjunto de bases DZP [1, 2, 3]. As funções Gaussianas de todas as simetrias de cada átomo são extraídas a partir da sequência única. Essas funções foram escolhidas de acordo com sua influência na energia Hartree-Fock total. Para cada átomo estudado um esquema de contração segmentado foi proposto e, então, funções de polarização e difusas foram acrescentadas. O conjunto Universal gerado neste trabalho mostrou ser competitivo com outros conjuntos de bases adaptados de tamanho similar nos cálculos de geometria de equilíbrio, momento de dipolo elétrico e polarizabilidade de alguns sistemas moleculares.

Abstract

A small sized Universal Gaussian Basis Set for the atoms from K to Kr is presented. This set has been built from a single sequence containing 20 exponents generated from the DZP [1, 2, 3] basis sets. The Gaussians functions of all symmetries of each atom are extracted from the single sequence. These functions were chosen according to their influence on total Hartree-Fock energy. For each studied atom a segmented contraction scheme was proposed and, then, diffuse and polarization functions were added. The Universal set generated in this work showed to be competitive with another adapted basis set of similar size on calculations of equilibrium geometry, electric dipole moment, and polarizability of a sample of molecules.

Capítulo 1

Introdução

A proposta feita por Roothaan em 1951 [4] de expandir os orbitais moleculares em um conjunto de funções conhecidas, funções de base, tornou viável a solução das equações de Hartree-Fock (HF) [5] para sistemas moleculares com um número maior de elétrons, pois permite a transformação de um conjunto de equações integro-diferenciais acopladas em equações matriciais de fácil implementação computacional. As funções de base mais difundidas são as funções do tipo Slater (*Slater Type Function*, STF) [6] e do tipo Gaussiana (*Gaussian Type Function*, GTF) [7, 8], sendo que em cálculos de propriedades de sistemas moleculares as GTF são mais indicadas pois permitem simplificações no cálculos das integrais multicêntricas.

A escolha do conjunto de funções de base é fundamental nos cálculos de propriedades de sistemas atômicos e moleculares, porém a otimização dessas funções de forma independente demanda um alto custo computacional, sendo assim, Reeves e Harrison em 1963 [9] propuseram, através da formula igualmente temperada, uma forma simples de gerar conjuntos de bases sem a necessidade de otimizar individualmente essas funções. Fazendo uso dessa metodologia de construção de conjuntos de bases, Silver e colaboradores em 1978 [10, 11, 12] introduziram o conceito de base universal, que consiste em usar um mesmo conjunto de funções, em geral grande e flexível, para todos os átomos estudados. O propósito de Silver e colaboradores foi explorar o fato de que, para uma dada configuração nuclear, as integrais de um e dois elétrons poderiam ser transferidas de um sistema molecular para o outro sem a necessidade de novos cálculos.

Um método de geração de base apresentado por Mohallem e colaboradores em 1986 [13], denominado de método Coordenada Geradora Hartree Fock (*Generator Coordinate HF*, GCHF), escreve cada função de um elétron na forma integral, e usa a técnica de discretização integral para resolver as integrais de Griffin-Hill-Wheeler-HF (GHW-HF). Em 1987 Mohallem e Trsic [14] apresentaram um conjunto de base universal para os átomos de *Li* até *Ne* construído com o GCHF. O método GCHF foi usado para gerar

vários conjuntos de bases universal [15, 16, 17, 18, 19, 20], em particular, o conjunto universal Castro e Jorge de 1998 [19], extenso e flexível, engloba todos os átomos da Tabela Periódica (H até Lr).

Em geral, conjuntos de bases universal fazem uso de um grande número de primitivas em cada simetria do estado fundamental, o que inviabiliza cálculos de propriedades de sistemas moleculares maiores [21], sendo assim, para esses sistemas é importante se ter um conjunto de base universal de tamanho pequeno e que apresente resultados satisfatórios para as propriedades de interesse.

Neste trabalho apresentamos um conjunto de bases Gaussianas universal de tamanho pequeno, mas facilmente expansível, para átomos de K até Kr . Esse conjunto foi estendido com funções de polarização e difusas e um esquema de contração segmentado foi proposto. No total foram usados apenas 20 expoentes para construção de todo o conjunto, por isso, denominamos esse conjunto por U20. O conjunto U20 mostrou-se capaz de produzir resultados satisfatórios em cálculos de propriedades de sistemas moleculares com um custo computacional reduzido.

No Capítulo 2 são apresentados os métodos HF, HF Restrito, HF Não Restrito, HF Restrito de Camada Aberta e o Møller-Plesset. No Capítulo 3 descreve-se alguns tipos de funções de base, conjuntos de base e o método GCHF. No Capítulo 4 a metodologia usada para construção do Conjunto de Bases Gaussianas Universal U20 é detalhada e apresentam-se os resultados obtidos em cálculos de propriedades moleculares com o conjunto U20 e algumas discussões. No Capítulo 5 as conclusões são apresentadas.

Capítulo 2

Métodos

2.1 Introdução

Um dos objetivos da Química Quântica é encontrar a solução da equação de Schrödinger de sistemas atômicos e moleculares para assim determinar suas propriedades físicas e químicas de forma precisa. Porém sistemas envolvendo mais de duas partículas não têm solução exata, dessa forma, se faz necessário usar aproximações. Uma dessas aproximações, que consiste em separar o movimento eletrônico do nuclear, foi apresentada por Born-Oppenheimer em 1927 [22] possibilitando o desenvolvimento de métodos que são fundamentais para a Química Quântica, como os métodos Hartree-Fock [4, 5, 23, 24] que proporcionaram um grande avanço na área [25].

2.2 A Aproximação Born-Oppenheimer

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

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

Onde os índices A , B e i , j denotam respectivamente núcleos e elétrons. N é o número de elétrons e M o número de núcleos atômicos.

Na equação acima o primeiro termo é o operador de energia cinética dos núcleos; o segundo termo é o operador de energia cinética dos elétrons; o terceiro e o último termo representam respectivamente a repulsão coulombiana núcleo-núcleo e elétron-elétron; o quarto termo representa a atração coulombiana entre elétrons e núcleos.

Resolver uma equação do tipo

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

com o Hamiltoniano (2.2.1) é uma tarefa complicada [26], porém, levando em conta o fato de que os elétrons são muito mais rápidos e leves que os núcleos, uma boa aproximação é considerar os núcleos fixos, desconsiderando assim o primeiro termo do Hamiltoniano (2.2.1). Dessa forma os elétrons se movem em um campo gerado por M cargas pontuais fixas e positivas.

Para uma dada configuração nuclear o terceiro termo da equação (2.2.1) é uma constante, e como uma constante adicionada ao Hamiltoniano não altera sua autofunção (apenas seu autovalor), podemos então escrever a equação (2.2.3) da forma

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

onde

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

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

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

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

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

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

Se a parte eletrônica estiver resolvida é possível resolver aproximadamente a parte do movimento nuclear, supondo que os elétrons, que são muito mais rápidos que os núcleos, ajustam seu estado instantaneamente à configuração nuclear. Dessa forma, a parte eletrônica pode ser trocada em (2.2.1) por um valor médio, que nada mais é que a energia eletrônica (E_{el}), então

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

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

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

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

Na equação (2.2.10) E é a energia total molecular na aproximação de Born-Oppenheimer, pois o Hamiltoniano (2.2.8) envolve os operadores referentes a energia cinética e potencial nuclear adicionado à energia eletrônica, dessa forma a função de onda total é dada por

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

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

2.3 O Método de Hartree-Fock

2.3.1 Determinante de Slater e Operadores de Um e Dois Elétrons

A equação (2.2.3) é não separável devido à existência do termo de repulsão eletrônica ($\frac{1}{r_{ij}}$), o que complica a obtenção de uma solução exata. Para contornar esse problema, Hartree em 1928 [27] propôs, baseado no princípio variacional, o método de campo auto consistente (*self consistent field*, SCF) que resolve de maneira iterativa a equação (2.2.3). Neste método cada elétron está sob a influência de um potencial atrativo devido ao núcleo e da interação repulsiva média relativa aos demais $N - 1$ elétrons. A função de onda eletrônica é dada por um produto de funções espaciais

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

onde, o que se busca são as funções $\phi_i(\mathbf{r}_i)$ que minimizam a equação $\frac{\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle}$. Entretanto esse método não leva em consideração o spin eletrônico e nem o fato de que a função de onda total multieletrônica deve ser antissimétrica com respeito a troca das coordenadas (espacial e de spin) entre dois elétrons quaisquer. Porém, essas considerações devem ser feitas para que a função de onda descreva de forma precisa as propriedades de sistemas atômicos e moleculares. Em 1930 Fock [5] acrescentou ao método de Hartree o spin eletrônico e a antissimetrização da função de onda total, no método conhecido como método de HF [5]. No método HF a função de onda molecular (ou atômica) total é representada por um único determinante de Slater [28], ou seja,

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

ou de uma forma mais prática,

$$\Psi_0 = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{i=1}^{N!} (-1)^{p_i} \mathcal{P}_i \{ \chi_1(\mathbf{x}_1) \chi_2(\mathbf{x}_2) \dots \chi_N(\mathbf{x}_N) \} \quad (2.3.3)$$

Onde \mathcal{P}_i é o operador que gera a i -ésima permutação dos índices de \mathbf{x}_j , e p_i é o número de trocas necessárias para transformar a sequência $1, 2, 3, \dots, N$ na i -ésima permutação. O fator $\frac{1}{\sqrt{N!}}$ torna a função de onda normalizada e os χ 's são funções normalizadas das coordenadas de spin e espacial (spin-orbital) de um elétron.

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

Os spin-orbitais podem ser escritos da seguinte forma

$$\chi_a = \phi_p(\mathbf{r}_1)\alpha(\omega_1) \quad \text{ou} \quad \chi_a = \phi_p(\mathbf{r}_1)\beta(\omega_1) \quad (2.3.4)$$

onde α e β representam respectivamente spin *up* e *down* com a coordenada de spin ω , e o termo $\phi_p(\mathbf{r}_1)$ é uma função que depende somente das coordenadas espaciais (orbital molecular). Se nenhuma restrição for feita aos orbitais moleculares o método é chamado de Hartree-Fock não Restrito (*Unrestricted Hartree-Fock*, UHF) [23] usado geralmente para sistemas de camadas abertas, e neste caso os spin-orbitais poderão ter ambas as

partes (espacial e de spin) diferentes, ou seja ($\chi_a = \phi_p(\mathbf{r})\alpha$, $\chi_b = \phi_q(\mathbf{r})\beta$, \dots). Se for feita a restrição de que cada orbital molecular seja associado a dois elétrons, um com spin α e outro com β , o método é chamado de Hartree-Fock Restrito (*Restricted Hartree-Fock*, RHF) [4], que é usado para sistemas de estado eletrônico de camada fechada. Neste caso os spin-orbitais serão escritos da seguinte maneira ($\chi_a = \phi_p(\mathbf{r})\alpha$, $\chi_b = \phi_p(\mathbf{r})\beta$, \dots). Sistemas de camada aberta também podem ser descritos utilizando restrições ao spin-orbitais, este método é chamado de Hartree-Fock Restrito de Camada Aberta (*Restricted Open-shell Hartree-Fock*, ROHF) [24] e leva em conta a parte dos orbitais de camada fechada e a parte relativa aos orbitais de camada aberta.

Outro ponto importante é que no tratamento não relativístico o Hamiltoniano (2.2.1) não possui coordenada de spin, desta forma, sempre comutará com o operador \mathcal{S}^2 e \mathcal{S}_z , que representam respectivamente a magnitude quadrada do momento angular de spin total e sua componente z , conseqüentemente as auto-funções exatas do Hamiltoniano serão sempre auto-funções desses operadores.

Mesmo sendo aproximadas, as auto-funções provenientes dos métodos RHF, ROHF e UHF sempre serão auto-funções de \mathcal{S}_z , uma vez que

$$\mathcal{S}_z \Psi_0 = \frac{1}{2} (N^\alpha - N^\beta) \Psi_0 \quad (2.3.5)$$

onde N^α e N^β são o número de elétrons com spins *up* e *down*.

As auto-funções geradas pelos métodos RHF e ROHF serão também auto-funções do operador \mathcal{S}^2 , pois

$$\mathcal{S}^2 \Psi_0 = S(S+1) \Psi_0 \quad \text{com } S = 0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, \dots \quad (2.3.6)$$

Para o caso ROHF, em que os elétrons de camada aberta não têm spins paralelos, é necessário tomar uma combinação linear de determinantes (configuração de spin-adaptado) [29].

Para o caso UHF as auto-funções geradas não são auto-funções de \mathcal{S}^2 , além disso uma configuração de spin-adaptado não é possível.

Para calcular o valor esperado do operador Hamiltoniano (2.2.4) utilizando a função de onda (2.3.3) é usual escrever o Hamiltoniano como a soma de dois operadores, um chamado de operador de um elétron e outro de operador de dois elétrons, de modo que

$$\hat{H}_{el} = O_1 + O_2 \quad (2.3.7)$$

com

$$O_1 = \sum_{i=1}^N h(i) \quad (2.3.8)$$

onde

$$h(i) = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{iA}} \quad (2.3.9)$$

e

$$O_2 = \sum_i^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (2.3.10)$$

O valor esperado do operador de um elétron é dado por

$$\langle \Psi_0 | O_1 | \Psi_0 \rangle = \left\langle \Psi_0 \left| \sum_{i=1}^N h(i) \right| \Psi_0 \right\rangle \quad (2.3.11)$$

onde, devido a indistinguibilidade dos elétrons temos que

$$\langle \Psi_0 | h(1) | \Psi_0 \rangle = \langle \Psi_0 | h(2) | \Psi_0 \rangle = \dots = \langle \Psi_0 | h(N) | \Psi_0 \rangle \quad (2.3.12)$$

assim

$$\langle \Psi_0 | O_1 | \Psi_0 \rangle = N \langle \Psi_0 | h(1) | \Psi_0 \rangle \quad (2.3.13)$$

Substituindo a equação (2.3.3) em (2.3.13) tem-se

$$\begin{aligned} \langle \Psi_0 | O_1 | \Psi_0 \rangle &= N \frac{1}{N!} \sum_{i=1}^{N!} \sum_{j=1}^{N!} (-1)^{p_i} (-1)^{p_j} \\ &\times \langle \mathcal{P}_i \{ \chi_1(1) \chi_2(2) \dots \chi_N(N) \} | h(1) | \mathcal{P}_j \{ \chi_1(1) \chi_2(2) \dots \chi_N(N) \} \rangle \end{aligned} \quad (2.3.14)$$

onde $\chi_i(i) = \chi_i(\mathbf{x}_i)$. Para que a equação acima seja diferente de zero é necessário que os elétrons de 2, 3, ..., N ocupem o mesmo spin-orbital nas permutações \mathcal{P}_i e \mathcal{P}_j , uma vez que χ 's são ortogonais e o operador $h(1)$ atua somente na coordenada (1). Sendo assim o elétron 1 terá apenas um spin-orbital para ser ocupado, dessa forma as permutações \mathcal{P}_i e \mathcal{P}_j deverão ser iguais, logo

$$\langle \Psi_0 | O_1 | \Psi_0 \rangle = \frac{1}{(N-1)!} \sum_{i=1}^{N!} \langle \mathcal{P}_i \{ \chi_1(1) \chi_2(2) \dots \chi_N(N) \} | h(1) | \mathcal{P}_i \{ \chi_1(1) \chi_2(2) \dots \chi_N(N) \} \rangle \quad (2.3.15)$$

Supondo que o elétron 1 esteja em um spin-orbital específico ($\chi_a(1)$) existirão $(N-1)!$ maneiras dos elétrons 2, 3, ..., N se arranjamem nos $N-1$ spin-orbitais restantes e, levando em conta também o fato de que as integrais envolvendo os elétrons 2, 3, ..., N serão sempre iguais a 1, temos

$$\langle \Psi_0 | O_1 | \Psi_0 \rangle = \sum_{a=1}^N \langle \chi_a(1) | h(1) | \chi_a(1) \rangle \quad (2.3.16)$$

Definindo a notação

$$\langle a | h | a \rangle = \langle \chi_a(1) | h(1) | \chi_a(1) \rangle \quad (2.3.17)$$

temos

$$\langle \Psi_0 | O_1 | \Psi_0 \rangle = \sum_{a=1}^N \langle a | h | a \rangle \quad (2.3.18)$$

Que representa a energia cinética média e a atração nuclear dos elétrons.

O valor esperado do operador de dois elétrons é

$$\langle \Psi_0 | O_2 | \Psi_0 \rangle = \left\langle \Psi_0 \left| \sum_i^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \right| \Psi_0 \right\rangle \quad (2.3.19)$$

O número de pares de elétrons em (2.3.19) é de $N(N-1)/2$, e devido a indistinguibilidade dos elétrons a equação fica da seguinte forma

$$\langle \Psi_0 | O_2 | \Psi_0 \rangle = \frac{N(N-1)}{2} \left\langle \Psi_0 \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \Psi_0 \right\rangle \quad (2.3.20)$$

Substituindo (2.3.3) na equação acima

$$\begin{aligned} \langle \Psi_0 | O_2 | \Psi_0 \rangle &= \frac{N(N-1)}{2} \frac{1}{N!} \sum_{i=1}^{N!} \sum_{j=1}^{N!} (-1)^{p_i} (-1)^{p_j} \\ &\times \left\langle \mathcal{P}_i \{ \chi_1(1) \chi_2(2) \dots \chi_N(N) \} \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \mathcal{P}_j \{ \chi_1(1) \chi_2(2) \dots \chi_N(N) \} \right\rangle \quad (2.3.21) \end{aligned}$$

Para que a última equação seja diferente de zero os elétrons 3, 4, ..., N , devem ocupar os mesmos spin-orbitais nas permutações \mathcal{P}_i e \mathcal{P}_j . Supondo que os elétrons 1 e 2 estejam respectivamente nos spin-orbitais χ_a e χ_b para a permutação \mathcal{P}_i , restando assim duas possibilidades para \mathcal{P}_j , são elas:

- $\mathcal{P}_j = \mathcal{P}_i$
- \mathcal{P}_j diferencia de \mathcal{P}_i por uma permutação.

Levando em conta também que existem $(N-2)!$ maneiras de arranjar os elétrons $3, 4, \dots, N$ em $N-2$ spin-orbitais, e que as integrais envolvendo as coordenadas desses elétrons são iguais a 1, podemos escrever (2.3.21) da seguinte forma

$$\langle \Psi_0 | O_2 | \Psi_0 \rangle = \frac{1}{2} \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \left(\left\langle ab \left| \frac{1}{r_{12}} \right| ab \right\rangle - \left\langle ab \left| \frac{1}{r_{12}} \right| ba \right\rangle \right) \quad (2.3.22)$$

onde, o primeiro termo da somatória é conhecido como integral de Coulomb e representa a repulsão coulombiana entre as distribuições de carga $|\phi_a(1)|^2$ e $|\phi_b(1)|^2$ [29]. O segundo termo é denominado integral de troca [29] e não tem análogo clássico, esta integral só será diferente de zero para elétrons de mesmo spin, ou seja, para um par de orbitais duplamente ocupados apenas interações $\alpha\alpha$ e $\beta\beta$ são consideradas.

Numa notação mais resumida

$$\langle \Psi_0 | O_2 | \Psi_0 \rangle = \frac{1}{2} \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \langle ab || ab \rangle \quad (2.3.23)$$

onde

$$\langle ab || ab \rangle = \left\langle ab \left| \frac{1}{r_{12}} \right| ab \right\rangle - \left\langle ab \left| \frac{1}{r_{12}} \right| ba \right\rangle \quad (2.3.24)$$

com

$$\left\langle ab \left| \frac{1}{r_{12}} \right| cd \right\rangle = \left\langle \chi_a(1)\chi_b(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \chi_c(1)\chi_d(2) \right\rangle \quad (2.3.25)$$

Para se obter o valor esperado do Hamiltoniano (2.2.4) basta somar as equações (2.3.18) e (2.3.23), dessa forma

$$E = \sum_{a=1}^N \langle a | h | a \rangle + \frac{1}{2} \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \langle ab || ab \rangle \quad (2.3.26)$$

2.3.2 As Equações de Hartree-Fock

O objetivo do método de HF é solucionar a equação de autovalor para os spin orbitais moleculares. Para tanto utiliza o princípio variacional [26] e a função de onda total escrita como um único determinante de Slater [5, 28].

O teorema variacional afirma que, para uma função de onda ($\Psi(\mathbf{x}_i)$) que atenda as condições de contorno do problema estudado, o valor esperado do Hamiltoniano normalizado é superior à energia exata do estado fundamental, ou seja, a energia média calculada para esta função será sempre maior, ou igual, a energia do estado fundamental, portanto

$$\frac{\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \geq E_{exata} \quad (2.3.27)$$

Neste caso a melhor função de onda será aquela que fornece o menor valor médio do Hamiltoniano. Para encontrarmos essa função devemos minimizar o funcional

$$E[\chi] = \sum_{a=1}^N \langle a | h | a \rangle + \frac{1}{2} \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \langle ab || ab \rangle \quad (2.3.28)$$

que está sujeito ao vínculo

$$\langle \chi_a | \chi_b \rangle = \delta_{ab} \quad (2.3.29)$$

Uma técnica utilizada para resolver este tipo de problema é a dos multiplicadores indeterminados de Lagrange [30], que consiste em minimizar o seguinte funcional

$$\mathcal{L}[\chi] = E[\chi] - \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \lambda_{ab} (\langle \chi_a | \chi_b \rangle - \delta_{ab}) \quad (2.3.30)$$

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

$$\left[\sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \lambda_{ab} \langle \chi_a | \chi_b \rangle \right] = \left[\sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \lambda_{ab} \langle \chi_a | \chi_b \rangle \right]^* = \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \lambda_{ab}^* \langle \chi_b | \chi_a \rangle \quad (2.3.31)$$

pois

$$\langle \chi_a | \chi_b \rangle^* = \langle \chi_b | \chi_a \rangle \quad (2.3.32)$$

trocando-se os índices do último somatório na equação (2.3.31) fica claro que

$$\lambda_{ab}^* = \lambda_{ba} \quad (2.3.33)$$

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

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

$$\delta\mathcal{L}[\chi] = \delta E[\chi] - \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \lambda_{ab} \delta \langle \chi_a | \chi_b \rangle = 0 \quad (2.3.34)$$

onde a variação do termo δ_{ab} é nula. Então a equação (2.3.34) pode ser escrita da seguinte forma

$$\begin{aligned} \delta\mathcal{L} = & \sum_{a=1}^N \{ \langle \delta\chi_a | h | \chi_a \rangle + \langle \chi_a | h | \delta\chi_a \rangle \} + \frac{1}{2} \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \left\{ \left\langle \delta\chi_a \chi_b \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \chi_a \chi_b \right\rangle \right. \\ & + \left\langle \chi_a \delta\chi_b \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \chi_a \chi_b \right\rangle + \left\langle \chi_a \chi_b \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \delta\chi_a \chi_b \right\rangle + \left\langle \chi_a \chi_b \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \chi_a \delta\chi_b \right\rangle \\ & - \left\langle \delta\chi_a \chi_b \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \chi_b \chi_a \right\rangle - \left\langle \chi_a \delta\chi_b \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \chi_b \chi_a \right\rangle - \left\langle \chi_a \chi_b \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \delta\chi_b \chi_a \right\rangle \\ & \left. - \left\langle \chi_a \chi_b \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \chi_b \delta\chi_a \right\rangle \right\} - \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \lambda_{ab} \{ \langle \delta\chi_a | \chi_b \rangle + \langle \chi_a | \delta\chi_b \rangle \} = 0 \quad (2.3.35) \end{aligned}$$

onde foram desprezados termos de segunda ordem.

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

Fazendo

$$\begin{aligned} \mathcal{R} = & \sum_{a=1}^N \langle \delta\chi_a | h | \chi_a \rangle + \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \left\{ \left\langle \delta\chi_a \chi_b \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \chi_a \chi_b \right\rangle - \left\langle \delta\chi_a \chi_b \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \chi_b \chi_a \right\rangle \right\} \\ & - \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \lambda_{ab} \langle \delta\chi_a | \chi_b \rangle \quad (2.3.36) \end{aligned}$$

temos

$$\delta\mathcal{L} = \mathcal{R} + \mathcal{R}^* \quad (2.3.37)$$

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

Na subseção (1.2.1) foram definidas as integrais de Coulomb e de troca, agora definiremos os operadores de Coulomb (\mathcal{J}) e de troca (\mathcal{K}) [29], que podem ser escritos da seguinte forma

$$\mathcal{J}_b(1)\chi_a(1) = \left\langle \chi_b(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \chi_b(2) \right\rangle \chi_a(1) \quad (2.3.38)$$

$$\mathcal{K}_b(1)\chi_a(1) = \left\langle \chi_b(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \chi_a(2) \right\rangle \chi_b(1) \quad (2.3.39)$$

Levando em conta que $\delta\chi_a$ é arbitrário e definindo o operador de Fock [29] como

$$\mathcal{F}(1) = h(1) + \sum_{b=1}^N (\mathcal{J}_b(1) - \mathcal{K}_b(1)) \quad (2.3.40)$$

tem-se que para $\delta\mathcal{L} = 0$

$$\mathcal{F}(1)\chi_a(1) = \sum_{b=1}^N \lambda_{ba}\chi_b(1) \quad (2.3.41)$$

A equação acima ainda pode ser simplificada utilizando-se uma transformação unitária [25, 29]. Considere um novo conjunto de spin-orbitais da forma

$$\chi'_a = \sum_{b=1}^N \chi_b U_{ab} \quad (2.3.42)$$

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

$$\mathbf{U}^\dagger = \mathbf{U}^{-1} \quad (2.3.43)$$

sendo \mathbf{U}^\dagger a matriz transposta conjugada de \mathbf{U} .

A função de onda (2.3.2) pode ser escrita como

$$\Psi_0 = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det(\mathbf{A}) \quad (2.3.44)$$

onde \mathbf{A} é a matriz que contém os spin-orbitais.

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

$$\mathbf{A}' = \mathbf{A}\mathbf{U} \quad (2.3.45)$$

temos

$$\det(\mathbf{A}') = \det(\mathbf{A}) \cdot \det(\mathbf{U}) \quad (2.3.46)$$

Utilizando a definição (2.3.43) podemos mostrar que $\det(\mathbf{U})$ pode ser escrito como $e^{i\xi}$, ou seja $\Psi'_0 = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det(\mathbf{A}')$ difere de Ψ_0 por um fator de fase ξ , porém os observáveis físicos envolvem o módulo quadrado da função de onda de forma que Ψ_0 e Ψ'_0 são soluções equivalentes.

Usando as definições (2.3.38) e (2.3.39) e o fato de que $\sum_a U_{ba}^* U_{ca} = (\mathbf{U}\mathbf{U}^\dagger)_{cb} = \delta_{cb}$ podemos mostrar que o operador de Fock é invariante sob uma transformação unitária, ou seja

$$\mathcal{F}(1) = \mathcal{F}'(1) \quad (2.3.47)$$

e da equação (2.3.41) temos que $\langle \chi_c | \mathcal{F} | \chi_a \rangle = \lambda_{ca}$, então

$$\lambda'_{ab} = \langle \chi'_a | \mathcal{F} | \chi'_b \rangle = \sum_c \sum_d U_{ca}^* U_{db} \langle \chi_c | \mathcal{F} | \chi_d \rangle = \sum_c \sum_d (U^\dagger)_{ac} \lambda_{cd} U_{db} \quad (2.3.48)$$

ou de uma forma matricial

$$\boldsymbol{\lambda}' = \mathbf{U}^\dagger \boldsymbol{\lambda} \mathbf{U} \quad (2.3.49)$$

Como $\boldsymbol{\lambda}$ é uma matriz Hermitiana é possível encontrar uma transformação unitária de forma que a matriz $\boldsymbol{\lambda}$ seja diagonal, assim seus elementos podem ser escritos da seguinte forma $\lambda'_{ab} = \varepsilon'_a \delta_{ab}$, possibilitando escrever a equação (2.3.41) na forma

$$\mathcal{F}(1)\chi_a(1) = \varepsilon_a \chi_a(1) . \quad (2.3.50)$$

A equação (2.3.50) é conhecida com equação canônica de Hartree-Fock, e os spin-orbitais obtidos como solução desta equação são chamados de spin-orbitais canônicos [25, 29].

Sabe-se que o operador de Fock depende dos spin-orbitais moleculares, assim a equação (2.3.50) deve ser resolvida de forma iterativa (SCF), ou seja, para solucionar esta equação primeiro deve-se obter o operador de Fock através de um conjunto inicial de χ' s, e no final do processo iterativo os χ' s finais devem ser os mesmos que os iniciais (dentro de um critério de convergência).

Multiplicando a equação (2.3.50) por $\langle \chi_b |$ temos

$$\langle \chi_b | \mathcal{F} | \chi_a \rangle = \varepsilon_a \delta_{ab} \quad (2.3.51)$$

e usando a definição do operador de Fock temos que

$$\varepsilon_a = \langle a | h | a \rangle + \sum_{b=1}^N \langle ab || ab \rangle \quad (2.3.52)$$

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

Com a equação acima e a (2.3.26) é fácil mostrar que

$$E = \sum_a \varepsilon_a - \frac{1}{2} \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \langle ab || ab \rangle \quad (2.3.53)$$

Observa-se também, comparando a equação (2.3.52) com (2.3.26), que a soma de todas as energias orbitais difere do resultado encontrado para o valor esperado do Hamiltoniano eletrônico, isso acontece porque contamos a interação elétron elétron duas vezes.

Considere agora a energia de dois sistemas, um contendo N elétrons e outro contendo $N - 1$, supondo que o sistema com $N - 1$ elétrons difere do de N elétrons apenas pela retirada de um elétron do spin-orbital χ_k , podemos escrever a energia desses sistemas como

$$E^N = \sum_{a=1}^N \langle a | h | a \rangle + \frac{1}{2} \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \langle ab || ab \rangle \quad (2.3.54)$$

$$E^{N-1} = \sum_{a \neq k}^N \langle a | h | a \rangle + \frac{1}{2} \sum_{a \neq k}^N \sum_{b \neq k}^N \langle ab || ab \rangle \quad (2.3.55)$$

Fazendo a subtração das equações acima obtemos

$$E^N - E^{N-1} = \varepsilon_k \quad (2.3.56)$$

Dessa forma, a energia necessária para retirar um elétron de um spin-orbital k , nessa aproximação, é igual a ε_k , ou seja, a energia de ionização pode ser aproximada pela energia orbital do elétron retirado, esse resultado é conhecido como teorema de Koopmans [31].

A equação de Hartree-Fock pode ser resolvida de forma numérica para sistemas com um número relativamente pequeno de elétrons, sendo inviável resolvê-la para sistemas maiores [25]. Um método proposto por Roothaan em 1951 [4] expande a parte espacial dos spin-orbitais em um conjunto de funções conhecidas, funções de base, viabilizando assim o uso desse método em sistemas com um número maior de elétrons.

2.4 As Equações de Hartree-Fock-Roothaan

2.4.1 Hartree-Fock Restrito de Camada Fechada

Nas seções anteriores não foram feitas restrições aos spins e aos orbitais, agora será imposto a eles a condição de que cada orbital seja associado a dois elétrons [4], um com spin α e outro β , como comentado na subseção 2.3.1. Dessa forma os spin-orbitais podem ser escritos como

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

Escrevendo $\chi_a(1) = \phi_p(\mathbf{r}_1)\alpha = \phi_p(1)\alpha$ e usando a definição do operador de Fock, podemos escrever a equação de Hartree-Fock (2.3.50) da forma

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

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

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

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

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

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

onde as equações (2.4.4) e (2.4.5) são respectivamente os operadores de Coulomb e de troca para camadas fechadas. Assim a equação de Hartree-Fock para camadas fechadas, que envolve somente a parte espacial dos spin-orbitais, é escrita como

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

Para encontrar o valor da energia eletrônica em função apenas das coordenadas espaciais basta substituir os spin-orbitais (2.4.1) na equação (2.3.26), assim o primeiro termo fica

$$\begin{aligned} \sum_{a=1}^N \langle \chi_a(1) | h(1) | \chi_a(1) \rangle &= \sum_{i=1}^{N/2} \langle \phi_i(1)\alpha(1) | h(1) | \phi_i(1)\alpha(1) \rangle \\ &+ \sum_{j=1}^{N/2} \langle \phi_j(1)\beta(1) | h(1) | \phi_j(1)\beta(1) \rangle \end{aligned} \quad (2.4.7)$$

como as funções α e β são ortonormais

$$\sum_{a=1}^N \langle a | h | a \rangle = 2 \sum_{p=1}^{N/2} \langle \phi_p(1) | h(1) | \phi_p(1) \rangle = 2 \sum_{p=1}^{N/2} \langle p | h | p \rangle = 2 \sum_{p=1}^{N/2} h_{pp} . \quad (2.4.8)$$

Usando argumentos análogos é fácil mostrar que

$$\sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \left\langle ab \left| \frac{1}{r_{12}} \right| ab \right\rangle = 4 \sum_{p=1}^{N/2} \sum_{q=1}^{N/2} \left\langle pq \left| \frac{1}{r_{12}} \right| pq \right\rangle = 4 \sum_{p=1}^{N/2} \sum_{q=1}^{N/2} J_{pq} \quad (2.4.9)$$

e

$$\sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \left\langle ab \left| \frac{1}{r_{12}} \right| ba \right\rangle = 2 \sum_{p=1}^{N/2} \sum_{q=1}^{N/2} \left\langle pq \left| \frac{1}{r_{12}} \right| qp \right\rangle = 2 \sum_{p=1}^{N/2} \sum_{q=1}^{N/2} K_{pq} \quad (2.4.10)$$

A partir das equações (2.4.8), (2.4.9), (2.4.10) e (2.3.26) obtemos que a energia eletrônica para camada fechada pode ser escrita como

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

e de maneira simples podemos mostrar que a energia orbital é

$$\epsilon_p = h_{pq} + \sum_{p=1}^{N/2} (2J_{pq} - K_{pq}) \quad (2.4.12)$$

2.4.2 Expansão em Funções de Base

A ideia de expandir os orbitais em termos de um conjunto de funções conhecidas [4] (funções de base) possibilitou escrever a equação de Hartree-Fock, que é um conjunto de equações diferenciais, em uma forma matricial, facilitando sua solução e viabilizando seu uso para sistemas maiores. Dessa forma os orbitais moleculares podem ser escritos como

$$\phi_p(\mathbf{r}_1) = \sum_{\nu=1}^k C_{\nu p} \eta_{\nu}(\mathbf{r}_1) \quad (2.4.13)$$

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

Substituindo (2.4.13) em (2.4.6) e multiplicando por $\langle \eta_{\nu}(1) |$ temos

$$\sum_{\nu=1}^k C_{\nu p} \langle \eta_{\mu}(1) | f(1) | \eta_{\nu}(1) \rangle = \epsilon_p \sum_{\nu=1}^k C_{\nu p} \langle \eta_{\mu}(1) | \eta_{\nu}(1) \rangle \quad (2.4.14)$$

ou

$$\sum_{\nu=1}^k F_{\mu\nu} C_{\nu p} = \epsilon_p \sum_{\nu=1}^k S_{\mu\nu} C_{\nu p} \quad (2.4.15)$$

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

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

$$F_{\mu\nu} = \langle \eta_{\mu}(1) | f(1) | \eta_{\nu}(1) \rangle \quad (2.4.17)$$

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

$$\mathbf{FC} = \mathbf{SC}\epsilon \quad (2.4.18)$$

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

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

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu} + G_{\mu\nu} \quad (2.4.19)$$

onde foi usado (2.4.13) e as seguintes definições

$$H_{\mu\nu} = \langle \eta_\mu(1) | h(1) | \eta_\nu(1) \rangle \quad (2.4.20)$$

que são os elementos da matriz Hamiltoniana de caroço,

$$G_{\mu\nu} = \sum_{\lambda=1}^k \sum_{\sigma=1}^k P_{\sigma\lambda} \left[\left\langle \eta_\mu(1)\eta_\lambda(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \eta_\nu(1)\eta_\sigma(2) \right\rangle - \frac{1}{2} \left\langle \eta_\mu(1)\eta_\lambda(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \eta_\sigma(1)\eta_\nu(2) \right\rangle \right] \quad (2.4.21)$$

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

$$P_{\sigma\lambda} = 2 \sum_{q=1}^{N/2} C_{\sigma q} C_{\lambda q}^* \quad (2.4.22)$$

que são os elementos da matriz densidade.

Dessa forma a equação (2.4.18) deve ser resolvida de forma iterativa, uma vez que \mathbf{F} depende de \mathbf{C} . Outro fato importante é que as funções de base na maioria das vezes não são ortogonais, sendo assim, a matriz \mathbf{S} não é diagonal. Expandindo os orbitais em termos de um novo conjunto de funções de base $\{\eta'_\nu(\mathbf{r})\}$ de modo que esse novo conjunto seja uma combinação linear da base antiga $\{\eta_\nu(\mathbf{r})\}$, é possível diagonalizar a matriz \mathbf{S} fazendo com que a equação de Hartree-Fock-Roothaan seja uma equação matricial canônica, ou seja

$$\phi_p(\mathbf{r}) = \sum_{\nu=1}^k C'_{\nu p} \eta'_\nu(\mathbf{r}) \quad (2.4.23)$$

onde

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

Substituindo (2.4.24) em (2.4.23) temos

$$\phi_p(\mathbf{r}) = \sum_{\nu=1}^k \sum_{\sigma=1}^k X_{\sigma\nu} C'_{\nu p} \eta_{\sigma}(\mathbf{r}) \quad (2.4.25)$$

comparando a equação acima com a (2.4.13) é fácil encontrar a seguinte relação matricial

$$\mathbf{C} = \mathbf{X}\mathbf{C}' \quad (2.4.26)$$

Substituindo o resultado acima na equação (2.4.18) e multiplicando pela esquerda pela transposta conjugada de \mathbf{X} (\mathbf{X}^\dagger) temos que

$$\mathbf{F}'\mathbf{C}' = \mathbf{C}'\boldsymbol{\epsilon} \quad (2.4.27)$$

com

$$\mathbf{F}' = \mathbf{X}^\dagger\mathbf{F}\mathbf{X} \quad (2.4.28)$$

e

$$\mathbf{X}^\dagger\mathbf{S}\mathbf{X} = \mathbf{1} \quad (2.4.29)$$

Nesta última relação $\mathbf{1}$ é a matriz unitária [29].

A equação (2.4.27) também deve ser resolvida de forma auto consistente visto que \mathbf{F}' depende de \mathbf{C}' .

Fazendo a substituição da expansão (2.4.13) na equação (2.4.11) é possível mostrar que

$$E = \frac{1}{2} \sum_{\mu=1}^k \sum_{\nu=1}^k P_{\mu\nu} (H_{\nu\mu} + F_{\nu\mu}) \quad (2.4.30)$$

ou de uma forma matricial

$$E = \frac{1}{2} \text{tr} [\mathbf{P} (\mathbf{H} + \mathbf{F})] \quad (2.4.31)$$

Vale lembrar que de acordo com a aproximação de Born-Oppenheimer a energia (2.4.31) é a energia eletrônica (E_{el}) e que para se obter a energia total (E_{tot}) em função das coordenadas do núcleo (\mathbf{R}_A) é necessário adicionar a repulsão Coulombiana conforme (2.2.7). Um procedimento possível é variar o conjunto de coordenada (\mathbf{R}_A) buscando o menor valor de energia, encontrando neste ponto a geometria de equilíbrio molecular.

O processo SCF usado para resolver a equação (2.4.27) pode ser resumido através do diagrama abaixo

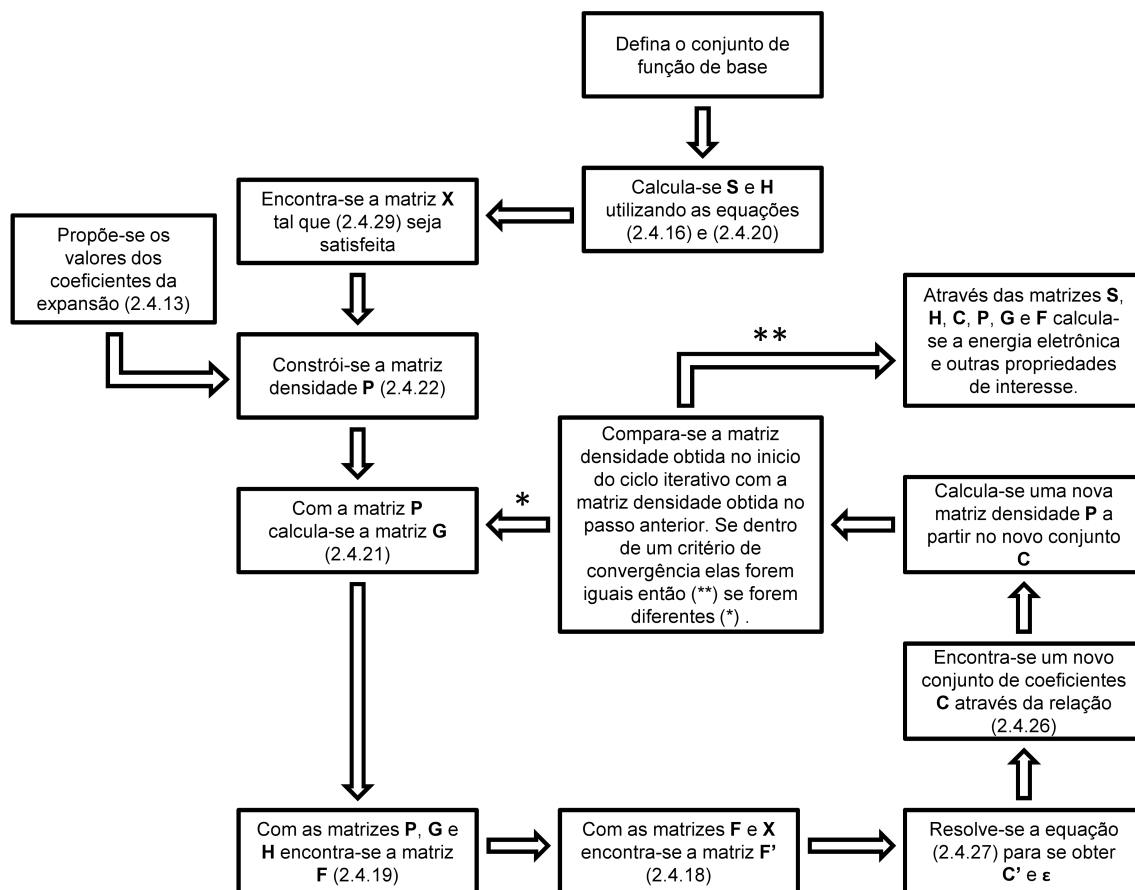


Figura 2.1: Diagrama SCF para o caso RHF

2.5 Método de Hartree-Fock não Restrito: Equações de Pople-Nesbet

No método RHF (Seção 2.4) foi feita a restrição de que cada orbital molecular fosse duplamente ocupado, agora no método UHF [23] cada spin-orbital com funções de spin α ou β está associado a uma parte espacial independente. Essa formulação foi apresentada por Pople-Nesbet [23] em 1954. O ponto fundamental é supor que existam n_α spin-orbitais com spin α e n_β com spin β sendo que $n_\alpha + n_\beta = N$ onde N é o número total de elétrons do sistema. Dessa forma podemos escrever a equação (2.3.28) da seguinte maneira

$$\begin{aligned}
 E[\chi] = & \sum_{a=1}^{n_\alpha} \langle a^\alpha | h | a^\alpha \rangle + \sum_{a=1}^{n_\beta} \langle a^\beta | h | a^\beta \rangle + \frac{1}{2} \left\{ \sum_{a=1}^{n_\alpha} \sum_{b=1}^{n_\alpha} \left\langle a^\alpha b^\alpha \left| \frac{1}{r_{12}} \right| a^\alpha b^\alpha \right\rangle \right. \\
 & + \sum_{a=1}^{n_\beta} \sum_{b=1}^{n_\beta} \left\langle a^\beta b^\beta \left| \frac{1}{r_{12}} \right| a^\beta b^\beta \right\rangle + \sum_{a=1}^{n_\alpha} \sum_{b=1}^{n_\beta} \left\langle a^\alpha b^\beta \left| \frac{1}{r_{12}} \right| a^\alpha b^\beta \right\rangle + \sum_{a=1}^{n_\beta} \sum_{b=1}^{n_\alpha} \left\langle a^\beta b^\alpha \left| \frac{1}{r_{12}} \right| a^\beta b^\alpha \right\rangle \left. \right\} \\
 & - \frac{1}{2} \left\{ \sum_{a=1}^{n_\alpha} \sum_{b=1}^{n_\alpha} \left\langle a^\alpha b^\alpha \left| \frac{1}{r_{12}} \right| b^\alpha a^\alpha \right\rangle + \sum_{a=1}^{n_\beta} \sum_{b=1}^{n_\beta} \left\langle a^\beta b^\beta \left| \frac{1}{r_{12}} \right| b^\beta a^\beta \right\rangle \right\}
 \end{aligned} \tag{2.5.1}$$

onde $a^\vartheta = \phi_a(\mathbf{r}_1)\vartheta$ e $b^\vartheta = \phi_b(\mathbf{r}_1)\vartheta$ com $\vartheta = \alpha$ ou β

A condição de vínculo (2.3.29) para $\xi \neq \vartheta$ com $\xi, \vartheta = \alpha$ ou β pode ser escrita como

$$\langle a^\xi | b^\vartheta \rangle = 0 \tag{2.5.2}$$

e

$$\langle a^\xi | b^\xi \rangle = \delta_{ab} \tag{2.5.3}$$

Usando um procedimento análogo ao do método RHF temos o seguinte funcional a ser minimizado

$$\mathcal{L}[\chi] = E[\chi] - \sum_{a=1}^{n_\alpha} \sum_{b=1}^{n_\alpha} \lambda_a^\alpha (\langle a^\alpha | b^\alpha \rangle - \delta_{ab}) - \sum_{a=1}^{n_\beta} \sum_{b=1}^{n_\beta} \lambda_a^\beta (\langle a^\beta | b^\beta \rangle - \delta_{ab}) \tag{2.5.4}$$

onde podemos obter as seguintes relações

$$\left[h + \sum_{b=1}^{n_\alpha} (J_{b^\alpha} - K_{b^\alpha}) + \sum_{b=1}^{n_\beta} J_{b^\beta} \right] |a^\alpha\rangle = \lambda_a^\alpha |a^\alpha\rangle \tag{2.5.5}$$

$$\left[h + \sum_{b=1}^{n_\alpha} (J_{b\beta} - K_{b\beta}) + \sum_{b=1}^{n_\beta} J_{b\alpha} \right] |a^\beta\rangle = \lambda_a^\beta |a^\beta\rangle . \quad (2.5.6)$$

Os operadores de Coulomb e de troca para o UHF são definidos respectivamente como

$$J_{b^\vartheta} \chi_{a^\xi}(1) = \left\langle \chi_{b^\vartheta}(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \chi_{b^\vartheta}(2) \right\rangle \chi_{a^\xi}(1) \quad (2.5.7)$$

$$K_{b^\vartheta}(1) \chi_{a^\xi}(1) = \left\langle \chi_{b^\vartheta}(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \chi_{a^\xi}(2) \right\rangle \chi_{b^\vartheta}(1) . \quad (2.5.8)$$

Definindo também os operadores de Fock, para o caso UHF [23] F^α e F^β como

$$F^\alpha = \left[h + \sum_{b=1}^{n_\alpha} (J_{b\alpha} - K_{b\alpha}) + \sum_{b=1}^{n_\beta} J_{b\beta} \right] \quad (2.5.9)$$

$$F^\beta = \left[h + \sum_{b=1}^{n_\alpha} (J_{b\beta} - K_{b\beta}) + \sum_{b=1}^{n_\beta} J_{b\alpha} \right] \quad (2.5.10)$$

e usando as definições acima temos que as equações (2.5.5) e (2.5.6) podem ser reescritas da forma que se segue

$$F^\alpha |a^\alpha\rangle = \lambda_a^\alpha |a^\alpha\rangle \quad (2.5.11)$$

$$F^\beta |a^\beta\rangle = \lambda_a^\beta |a^\beta\rangle \quad (2.5.12)$$

As relações (2.5.11) e (2.5.12) formam um conjunto de $n_\alpha + n_\beta$ equações integro diferenciais acopladas conhecidas como equações de Hartree-Fock-Pople-Nesbet [23] e são resolvidas de forma iterativa.

Usando a expansão em termos de um conjunto de funções de base

$$\chi_{p^\vartheta}(1) = \sum_{\nu=1}^k C_{\nu p}^\vartheta \eta_\nu(\mathbf{r}_1) \quad \text{com } \vartheta = \alpha \text{ ou } \beta . \quad (2.5.13)$$

e, substituindo a relação acima nas equações (2.5.11) e (2.5.12) e multiplicando por $\langle \eta_\mu |$ é possível encontrar as seguintes relações matriciais

$$\mathbf{F}^\alpha \mathbf{C}^\alpha = \mathbf{S} \mathbf{C}^\alpha \boldsymbol{\epsilon}^\alpha \quad (2.5.14)$$

$$\mathbf{F}^\beta \mathbf{C}^\beta = \mathbf{S} \mathbf{C}^\beta \boldsymbol{\epsilon}^\beta \quad (2.5.15)$$

onde os elementos das matrizes \mathbf{F}^ϑ são dados por

$$F_{\mu\nu}^\vartheta = \langle \eta_\mu(1) | F^\vartheta(1) | \eta_\nu(1) \rangle \quad \text{com } \vartheta = \alpha \text{ ou } \beta \quad (2.5.16)$$

As equações (2.5.14) e (2.5.15) são uma generalização do caso restrito (pois podem ser aplicadas para o estado fundamental e para qualquer estado excitado que possa ser escrito como um único determinante de Slater) e devem ser resolvidas simultaneamente e de forma similar as equações matriciais de Hartree-Fock-Roothaan. Outro fato importante a ser lembrado é que diferentemente do método RHF a parte espacial dos spin-orbitais são diferentes para cada elétron.

2.6 Método de Hartree-Fock Restrito de Camada Aberta

Roothaan em 1960 propôs uma aproximação para tratar sistemas de camadas abertas [24], o método consiste em tomar a função de onda, escrita ainda como um único determinante de Slater, de forma que existam duas partes distintas, uma contendo um núcleo de camada fechada duplamente ocupado (ϕ_c) e outra referente a parte de camada aberta ϕ_o .

Nessa aproximação o valor esperado do Hamiltoniano eletrônico (2.2.4) fica da seguinte forma

$$E = 2 \sum_k H_{kk} + \sum_k \sum_l (2J_{kl} - K_{kl}) + f \left[\sum_m H_{mm} + f \sum_m \sum_n (2aJ_{mn} - bK_{mn}) + 2 \sum_k \sum_m (2J_{km} - K_{km}) \right] \quad (2.6.1)$$

onde J_{ij} e K_{ij} são respectivamente as integrais de Coulomb e troca, $H_{ii} = \langle i | h | i \rangle$, a e b depende do estado da configuração estudada e f é, em geral, a razão entre o número de spin-orbitais ocupados e o número de spin-orbitais possíveis de serem ocupados na parte de camada aberta [24].

Na equação acima os dois primeiros somatórios representam a energia da camada fechada, os dois próximos são a parte da energia referente a camada aberta e o último

representa a energia de interação referente a parte de camada aberta com a camada fechada.

A equação (2.6.1) pode ser obtida a partir de uma forma mais geral de escrever o valor esperado do hamiltoniano (2.2.4) [32]

$$E = \sum_{i=1}^{N'} \omega_i H_{ii} + \sum_{i=1}^{N'} \sum_{j=1}^{N'} (a_{ij} J_{ij} - b_{ij} K_{ij}) \quad (2.6.2)$$

Para o caso RHF (2.4.11) $N' = \frac{N}{2}$, $\omega_i = 2$, $a_{ij} = 2$ e $b_{ij} = 1$ e para o caso UHF (2.5.1) $N' = n_\alpha + n_\beta$, $a_{ij} = \frac{1}{2}$ e $b_{ij} = \frac{1}{2}$.

Fazendo em (2.6.2) $N' = N_c + N_o$, onde N_c é o número de orbitais de camada fechada e N_o é o número de orbitais de camada aberta, e $i, j = 1, 2, \dots, N_c + N_o$ podemos escrever essa energia como

$$\begin{aligned} E = & \sum_{k=1}^{N_c} \omega_k H_{kk} + \sum_{k=1}^{N_c} \sum_{l=1}^{N_c} (a_{kl} J_{kl} - b_{kl} K_{kl}) + \sum_{m=N_c+1}^{N_c+N_o} \sum_{n=N_c+1}^{N_c+N_o} (a_{mn} J_{mn} - b_{mn} K_{mn}) \\ & + \sum_{m=N_c+1}^{N_c+N_o} \omega_m H_{mm} + \sum_{k=1}^{N_c} \sum_{m=N_c+1}^{N_c+N_o} (a_{km} J_{km} - b_{km} K_{km}) + \sum_{m=N_c+1}^{N_c+N_o} \sum_{k=1}^{N_c} (a_{mk} J_{mk} - b_{mk} K_{mk}) \end{aligned} \quad (2.6.3)$$

como $J_{mk} = J_{km}$ e $K_{mk} = K_{km}$ temos que

$$\begin{aligned} E = & \sum_k \omega_k H_{kk} + \sum_k \sum_l (a_{kl} J_{kl} - b_{kl} K_{kl}) + \sum_m \sum_n (a_{mn} J_{mn} - b_{mn} K_{mn}) \\ & + \sum_m \omega_m H_{mm} + \sum_k \sum_m (a_{km} J_{km} - b_{km} K_{km}) \end{aligned} \quad (2.6.4)$$

com $k, l = 1, 2, \dots, N_c$ e $m, n = N_c + 1, \dots, N_c + N_o$.

Na equação acima as constantes ω_k , a_{kl} , b_{kl} que são a parte de camada fechada valem respectivamente 2, 2, 1 (ver valor esperado do Hamiltoniano RHF). As outras constantes podem ser redefinidas em termos dos parâmetros f , a e b da seguinte forma: $a_{mn} = 2af^2$, $b_{mn} = bf^2$, $a_{km} = 2f$ e $b_{km} = f = \omega_m$. Para o caso em que a camada aberta é composta por orbitais semi ocupados, ou seja, apenas um elétron em cada orbital, temos que $f = \frac{1}{2}$, $a = 1$ e $b = 2$. Outros valores desses parâmetros para diferentes configurações podem ser encontrados na referência [24].

Usando um procedimento análogo aos das seções anteriores devemos minimizar o seguinte funcional

$$\mathcal{L}[\chi] = E[\chi] - \sum_{j,i} 2\theta_{ij} (\langle \phi_j | \phi_i \rangle - \delta_{ij}) \quad (2.6.5)$$

onde $2\theta_{ji}$ são os multiplicadores de Lagrange.

Com argumentos semelhantes aos usados para encontrar a equação (2.3.37) e as definições dos operadores de Coulomb e troca da forma

$$\begin{aligned} J_c &= \sum_k J_k & J_o &= f \sum_m J_m \\ K_c &= \sum_k K_k & K_o &= f \sum_m K_m \end{aligned} \quad (2.6.6)$$

(onde J_k , J_m e K_k , K_m são os operadores de Coulomb e de troca para o orbital k e m respectivamente) não é difícil mostrar que

$$\delta\mathcal{L}[\chi] = \mathcal{R} + \mathcal{R}^* = 0 \quad (2.6.7)$$

com

$$\begin{aligned} \mathcal{R} &= 2 \sum_k \left\{ \langle \delta\phi_k | H + 2J_c - K_c + 2J_o - K_o | \phi_k \rangle - \left\langle \delta\phi_k \left| \sum_j \theta_{jk} \right| \phi_j \right\rangle \right\} \\ + 2 \sum_m \left\{ \langle \delta\phi_m | f(H + 2J_c - K_c + 2aJ_o - bK_o) | \phi_m \rangle - \left\langle \delta\phi_m \left| \sum_j \theta_{jm} \right| \phi_j \right\rangle \right\} \end{aligned} \quad (2.6.8)$$

como $\delta\phi_k$ é arbitrário temos que

$$(H + 2J_c - K_c + 2J_o - K_o) \phi_k = \sum_l \theta_{lk} \phi_l + \sum_n \theta_{nk} \phi_n \quad (2.6.9)$$

$$f(H + 2J_c - K_c + 2aJ_o - bK_o) \phi_m = \sum_l \theta_{lm} \phi_l + \sum_n \theta_{nm} \phi_n \quad (2.6.10)$$

Multiplicando as equações acima respectivamente por ϕ_m^* e ϕ_k^* e integrando temos

$$\langle \phi_m | (H + 2J_c - K_c + 2J_o - K_o) | \phi_k \rangle = \theta_{mk} \quad (2.6.11)$$

$$f \langle \phi_k | (H + 2J_c - K_c + 2aJ_o - bK_o) | \phi_m \rangle = \theta_{km} \quad (2.6.12)$$

Multiplicando a equação (2.6.11) por $\frac{-f}{(1-f)}$, o complexo conjugado de (2.6.12) por $\frac{1}{(1-f)}$ e em seguida somando o resultado desses produtos temos

$$\theta_{mk} = -f \langle \phi_m | 2\alpha J_o - \beta K_o | \phi_k \rangle, \quad (2.6.13)$$

onde foi exigido que $\theta_{mk} = \theta_{km}^*$ [32] e definido $\alpha = \frac{(1-a)}{(1-f)}$ e $\beta = \frac{(1-b)}{(1-f)}$.

Usando as definições [24]

$$\begin{aligned} L_i \phi &= \langle \phi_i | J_o | \phi \rangle \phi_i + \langle \phi_i | \phi \rangle J_o \phi_i \\ M_i \phi &= \langle \phi_i | K_o | \phi \rangle \phi_i + \langle \phi_i | \phi \rangle K_o \phi_i \\ L_j \phi &= \langle \phi_j | J_c | \phi \rangle \phi_j + \langle \phi_i | \phi \rangle J_c \phi_j \\ M_j \phi &= \langle \phi_j | K_c | \phi \rangle \phi_j + \langle \phi_i | \phi \rangle K_c \phi_j \end{aligned} \quad (2.6.14)$$

e

$$\begin{aligned} L_c &= \sum_k L_k \\ M_c &= \sum_k M_k \\ L_o &= f \sum_m L_m \\ M_o &= f \sum_m M_m \end{aligned} \quad (2.6.15)$$

é possível mostrar que [24]

$$\begin{aligned} L_c \phi_m &= \sum_l \phi_l \langle \phi_l | J_o | \phi_m \rangle \\ M_c \phi_m &= \sum_l \phi_l \langle \phi_l | K_o | \phi_m \rangle \\ L_o \phi_k &= f \sum_n \phi_n \langle \phi_n | J_o | \phi_k \rangle \\ M_o \phi_k &= f \sum_n \phi_n \langle \phi_n | K_o | \phi_k \rangle \end{aligned} \quad (2.6.16)$$

Agora, através das equações acima e da relação (2.6.13) obtemos

$$(2\alpha L_o - \beta M_o) \phi_k = - \sum_n \theta_{nk} \phi_n \quad (2.6.17)$$

$$f (2\alpha L_c - \beta M_c) \phi_m = - \sum_l \theta_{lm} \phi_l \quad (2.6.18)$$

Substituindo (2.6.17) e (2.6.18) em (2.6.9) e (2.6.10) podemos escrever

$$F_c \phi_c = \phi_c \eta_c \quad (2.6.19)$$

$$F_o \phi_o = \phi_o \eta_o \quad (2.6.20)$$

onde η_c e η_o são matrizes Hermitianas com elementos de θ_{lk} e $\frac{\theta_{nm}}{f}$ respectivamente, e

$$F_c = H + 2J_c - K_c + 2J_o - K_o + 2\alpha L_o - \beta M_o \quad (2.6.21)$$

$$F_o = H + 2J_c - K_c + 2aJ_o - bK_o + 2\alpha L_c - \beta M_c \quad (2.6.22)$$

Fazendo uma transformação unitária de tal forma que η_o e η_c se tornem matrizes diagonais as equações (2.6.17) e (2.6.18) podem ser escritas como

$$F_c \phi_k = \eta_k \phi_k \quad (2.6.23)$$

$$F_o \phi_m = \eta_m \phi_m \quad (2.6.24)$$

onde η_i é a energia orbital.

A energia eletrônica total fica

$$E = \sum_k (H_k + \eta_k) + f \sum_m (H_m + \eta_m) \quad (2.6.25)$$

Uma observação importante é que os métodos Hartree-Fock discutidos nesta e nas seções anteriores foram baseados no Hamiltoniano eletrônico molecular (2.2.4). Para obtenção das equações de Hartree-Fock atômicas basta fazer a restrição $A = 1$ nos somatórios do Hamiltoniano (2.2.4).

2.7 O Método de Møller-Plesset

2.7.1 Introdução

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

A diferença da energia exata não relativística e a energia Hartree-Fock é definida como energia de correlação eletrônica, ou seja

$$E_{\text{correlação}} = E_{\text{exata}} - E_{HF} \quad (2.7.1)$$

Embora a energia de correlação seja pequena se comparada com a energia Hartree-Fock ela é essencial para a descrição dos processos eletrônicos. Uma função de onda que não descreve de forma correta essa energia pode levar a resultados incoerentes no cálculo das propriedades de sistemas atômicos e moleculares. Pode-se obter parte da energia de correlação através da teoria de perturbação de Møller-Plesset (MP) [33], que nada mais é que a teoria de perturbação de Rayleigh-Schrödinger aplicada para sistemas moleculares (ou atômicos).

2.7.2 Teoria de Perturbação de Rayleigh-Schrödinger

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

$$\hat{H}\psi_n = E_n\psi_n \quad (2.7.2)$$

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

$$\hat{H}^{(0)}\psi_n^{(0)} = E_n^{(0)}\psi_n^{(0)} \quad (2.7.3)$$

tenha solução conhecida e que difere pouco da solução da equação (2.7.2). Assim podemos escrever o Hamiltoniano de (2.7.2) como sendo a soma do Hamiltoniano não perturbado $\hat{H}^{(0)}$ mais uma perturbação $\lambda\hat{V}$, ou seja

$$\hat{H} = \hat{H}^{(0)} + \lambda\hat{V} \quad (2.7.4)$$

desta forma os autovalores e as autofunções de \hat{H} podem ser encontrados a partir das autofunções e autovalores de $\hat{H}^{(0)}$ e dos elementos de matriz de \hat{V} na base de $\hat{H}^{(0)}$. O parâmetro λ foi introduzido por uma questão de comodidade e ao final será tomado igual a um. Fica claro que com a introdução desse parâmetro a energia e a função de onda perturbadas dependem parametricamente de λ , ou seja

$$E_0 = E_0(\lambda) \quad (2.7.5)$$

$$\psi_0 = \psi_0(\lambda, \mathbf{x}) \quad (2.7.6)$$

onde o subscrito $_0$ indica o estado do sistema, neste caso o fundamental, e \mathbf{x} é o conjunto de coordenadas do sistema.

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

$$E_0 = E_0^{(0)} + \lambda E_0^{(1)} + \lambda^2 E_0^{(2)} + \dots \quad (2.7.7)$$

onde

$$E_0^{(1)} = \left(\frac{dE}{d\lambda} \right)_{\lambda=0}, \quad E_0^{(2)} = \frac{1}{2!} \left(\frac{d^2 E_0}{d\lambda^2} \right)_{\lambda=0}, \quad \dots \quad (2.7.8)$$

Na equação (2.7.7) $E_0^{(n)}$ é a correção da energia de ordem n . O mesmo pode ser feito para a função de onda, de forma que

$$\psi_0 = \psi_0^{(0)} + \lambda\psi_0^{(1)} + \lambda^2\psi_0^{(2)} + \dots \quad (2.7.9)$$

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

Suponha que \hat{H} e $\hat{H}^{(0)}$ sejam hermitianos, que as autofunções não perturbadas sejam ortonormais e que o estado não perturbado $E_0^{(0)}$ seja não degenerado (o caso degenerado

poede ser encontrado na referência [26]). Substituindo as equações (2.7.7), (2.7.9) e (2.7.4) em (2.7.2) podemos encontrar as seguintes relações para termos de mesma ordem

$$\begin{aligned}
 \lambda &\rightarrow H^{(0)}\psi_0^{(0)} = E_0^{(0)}\psi_0^{(0)} \\
 \lambda^1 &\rightarrow \left(H^0 - E_0^{(0)}\right)\psi_0^{(1)} = \left(E_0^{(1)} - V\right)\psi_0^{(0)} \\
 \lambda^2 &\rightarrow \left(H^0 - E_0^{(0)}\right)\psi_0^{(2)} = \left(E_0^{(1)} - V\right)\psi_0^{(1)} + E_0^{(2)}\psi_0^{(0)} \\
 &\quad \vdots \\
 \lambda^n &\rightarrow \left(H^0 - E_0^{(0)}\right)\psi_0^{(n)} = \left(E_0^{(1)} - V\right)\psi_0^{(n-1)} + E_0^{(2)}\psi_0^{(n-2)} + \dots + E_0^{(n)}\psi_0^{(0)}
 \end{aligned} \tag{2.7.10}$$

Usando a primeira das relações acima, multiplicando por $\langle \psi_0^{(0)} |$ e impondo a normalização intermediária $\langle \psi_0^{(0)} | \psi_0 \rangle = 1$ temos

$$\begin{aligned}
 E_0^{(1)} &= \left\langle \psi_0^{(0)} | V | \psi_0^{(0)} \right\rangle \\
 E_0^{(2)} &= \left\langle \psi_0^{(0)} | V | \psi_0^{(1)} \right\rangle \\
 E_0^{(3)} &= \left\langle \psi_0^{(0)} | V | \psi_0^{(2)} \right\rangle \\
 &\quad \vdots \\
 E_0^{(n)} &= \left\langle \psi_0^{(0)} | V | \psi_0^{(n-1)} \right\rangle
 \end{aligned} \tag{2.7.11}$$

Com as equações (2.7.10) e (2.7.11) podemos em tese obter correções de qualquer ordem nas energias e funções de onda. Com o valor $E_0^{(1)}$ obtido da primeira relação de (2.7.11) podemos resolver a segunda equação de (2.7.10) obtendo assim a correção de primeira ordem da função de onda, de posse de $\psi_0^{(1)}$ temos a correção de segunda ordem da energia $E_0^{(2)}$, esse procedimento pode ser repetido para se obter as correções de ordens superiores. Porém na maioria dos casos é muito difícil encontrar a solução exata para o conjunto de equações (2.7.10) [25], uma alternativa é expandir $\psi_0^{(n)}$ na base $\{\psi_i^{(0)}\}$ o que só é possível se a solução do problema não perturbado formar um conjunto completo. Dessa forma a função de onda perturbada de primeira ordem pode ser expandida como

$$\psi_0^{(1)} = \sum_{i \neq 0} c_i^{(1)} \psi_i^{(0)} \tag{2.7.12}$$

No somatório acima $i \neq 0$ pois quando se considera a normalização intermediária $\psi_0^{(1)}$ não tem componente em $\psi_0^{(0)}$. Substituindo a última equação na segunda relação de (2.7.10) podemos mostrar que

$$\psi_0^{(1)} = \sum_{i \neq 0} \frac{\langle \psi_i^{(0)} | V | \psi_0^{(0)} \rangle}{E_0^{(0)} - E_i^{(0)}} \psi_i^{(0)} \quad (2.7.13)$$

onde

$$\frac{\langle \psi_i^{(0)} | V | \psi_0^{(0)} \rangle}{E_0^{(0)} - E_i^{(0)}} = c_i^{(1)} \quad (2.7.14)$$

portanto a correção de segunda ordem da energia fica da seguinte forma

$$E_0^{(2)} = \sum_{i \neq 0} \frac{|\langle \psi_0^{(0)} | V | \psi_i^{(0)} \rangle|^2}{E_0^{(0)} - E_i^{(0)}} \quad (2.7.15)$$

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

Um ponto importante a ser observado é que a correção de energia de segunda ordem terá um valor negativo sempre que o estado de referência for o fundamental. Note também que com o conhecimento completo do espectro do problema não perturbado as correções de energia e função de onda podem ser obtidas de forma exata, porém em muitos casos faz-se necessário o truncamento dessas correções [25].

2.7.3 Teoria de Perturbação de Møller-Plesset

A teoria de perturbação de Møller-Plesset [33] tem como objetivo encontrar a energia de correlação para sistemas moleculares (ou atômicos), assim o Hamiltoniano eletrônico total (2.2.4) é particionado de forma que o Hamiltoniano não perturbado tenha a forma

$$H^{(0)} = \sum_{i=1}^N \mathcal{F}(i) \quad (2.7.16)$$

onde $\mathcal{F}(i)$ é o operador de Fock definido em (2.3.40). Fazendo $H^{(0)}$ atuar sobre a função de onda Hartree-Fock Ψ_0 temos

$$H^{(0)}\Psi_0 = \sum_{v=1} \epsilon_v \Psi_0 \quad (2.7.17)$$

onde a soma em v vai até o número de spin-orbitais no determinante de Slater. O espectro completo de $H^{(0)}$ é a soma de todos os determinantes de Slater possíveis de serem obtidos através do conceito de determinantes excitados [25] que diferem pela troca de um ou mais spin-orbitais ocupados por spin-orbitais desocupados (virtuais).

Desse modo podemos escrever a perturbação como sendo

$$V = H - H^{(0)} \quad (2.7.18)$$

onde, H é o Hamiltoniano eletrônico (2.2.4),

$$V = \sum_{i=1}^N \sum_{i>j}^N \frac{1}{r_{ij}} - \sum_{i=1}^N v^{HF}(i) \quad (2.7.19)$$

e

$$v^{HF}(i) = \sum_{k=1}^N [J_k(i) - K_k(i)] \quad (2.7.20)$$

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

A correção de primeira ordem para energia no método de Møller-Plesset pode ser obtida fazendo $\psi_0^{(0)} = \Psi_0$ na equação (2.7.11)

$$E_0^{(1)} = \langle \Psi_0 | V | \Psi_0 \rangle \quad (2.7.21)$$

Usando as regras de Condon-Slater [25, 29] temos que

$$E_0^{(1)} = -\frac{1}{2} \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \langle ab || ab \rangle \quad (2.7.22)$$

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

$$E_{MP1} = E_0^{(0)} + E_0^{(1)} = \sum_{v=1}^N \epsilon_v - \frac{1}{2} \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \langle ab || ab \rangle \quad (2.7.23)$$

note que a energia obtida acima é idêntica a obtida em (2.3.53) que é a energia Hartree-Fock, portanto a correção de primeira ordem na energia pelo método de Møller-Plesset não fornece mudança na energia HF total, e uma correção de ordem maior é necessária.

A correção de segunda ordem (MP2) na energia pode ser encontrada com o uso da equação (2.7.15) e as regras de Condon-Slater [29, 25], dessa forma

$$E_0^{(2)} = \frac{1}{4} \sum_{a,b} \sum_{\alpha,\beta} \frac{|\langle ab || \alpha\beta \rangle|^2}{\epsilon_a + \epsilon_b - \epsilon_\alpha - \epsilon_\beta} \quad (2.7.24)$$

onde os subscritos a e b indicam spin-orbitais ocupados, e α e β os spin orbitais virtuais.

Da mesma forma que a energia E_{MP1} podemos escrever a energia E_{MP2} como sendo

$$E_{MP2} = E_0^{(0)} + E_0^{(1)} + E_0^{(2)} \quad (2.7.25)$$

ou

$$E_{MP2} = E_{HF} + E_0^{(2)} \quad (2.7.26)$$

como já discutido na teoria de perturbação de Rayleigh-Schrödinger a correção de segunda ordem E_{MP2} tem sempre um sinal negativo, assim $E_{MP2} < E_{HF}$, outro ponto é que como E_{MP1} apenas retorna a energia Hartree-Fock a correção de segunda ordem na energia é na verdade a correção de ordem mais baixa da teoria de perturbação de MP. Correções de energia de ordens mais altas (E_{MPn} com $n > 2$) podem ser encontradas na referência [25].

2.8 Cálculos de Tensores Resposta

Suponha um campo uniforme interagindo com uma distribuição de carga. Temos, neste caso, que a contribuição energética pode ser escrita através da seguinte expansão multipolar [34]

$$E = q\phi - \boldsymbol{\mu}\mathbf{F} - \frac{1}{2}\mathbf{Q}\mathbf{F}' - \dots \quad (2.8.1)$$

onde $\mathbf{F} = -\frac{\partial\phi(\mathbf{r})}{\partial\mathbf{r}}$ é o campo elétrico devido a um potencial $\phi(\mathbf{r})$, q é a carga líquida, $\boldsymbol{\mu}$ é o momento de dipolo elétrico, \mathbf{Q} é o momento de quadripolo e \mathbf{F}' é o gradiente do campo elétrico.

O momento de dipolo elétrico na ausência de um campo externo (dipolo permanente) pode ser calculado para uma função de onda eletrônica através de valor esperado de \mathbf{r} [35]

$$\boldsymbol{\mu}_0 = -\langle\Psi|\mathbf{r}|\Psi\rangle \quad (2.8.2)$$

Porém a presença de um campo externo influencia a função de onda e gera um dipolo induzido que pode ser escrito como

$$\boldsymbol{\mu} = \boldsymbol{\mu}_0 + \boldsymbol{\alpha}\mathbf{F} + \frac{1}{2}\boldsymbol{\beta}\mathbf{F}^2 + \dots \quad (2.8.3)$$

onde $\boldsymbol{\mu}_0$ é o momento de dipolo elétrico permanente, $\boldsymbol{\alpha}$ é a polarizabilidade de dipolo e $\boldsymbol{\beta}$ é a primeira hiper polarizabilidade [35].

Supondo um sistema molecular na presença de um campo elétrico \mathbf{F} . Expandindo a energia total desse sistema em uma série de Taylor temos

$$E(\mathbf{F}) = E(0) + \sum_{i=1}^3 \left(\frac{\partial E(\mathbf{F})}{\partial F_i} \right)_0 F_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^3 \left(\frac{\partial^2 E(\mathbf{F})}{\partial F_i \partial F_j} \right)_0 F_i F_j + \dots \quad (2.8.4)$$

onde os índices i e j representam as coordenadas cartesianas (x, y, z) do campo elétrico. Comparando a equação acima com (2.8.1) podemos fazer

$$\boldsymbol{\mu} = - \sum_{i=1}^3 \left(\frac{\partial E(\mathbf{F})}{\partial F_i} \right)_0 \quad (2.8.5)$$

com $\boldsymbol{\mu}$ sendo dado pela equação 2.8.3. Diferenciado a equação (2.8.4) com respeito as componentes do campo \mathbf{F} e comparando com a equação 2.8.3 temos que

$$\boldsymbol{\mu}_0 = - \sum_{i=1}^3 \left(\frac{\partial E(\mathbf{F})}{\partial F_i} \right)_0 \quad (2.8.6)$$

e

$$\boldsymbol{\alpha} = - \sum_{i,j=1}^3 \left(\frac{\partial^2 E(\mathbf{F})}{\partial F_i \partial F_j} \right)_0 \quad (2.8.7)$$

Dessa forma, o momento de dipolo elétrico $\boldsymbol{\mu}_0$ é dado pela primeira derivada da energia em relação ao campo e a polarizabilidade de dipolo $\boldsymbol{\alpha}$ é dada pela segunda derivada da energia com respeito ao campo [35].

Capítulo 3

Funções de Base e Bases

3.1 Introdução

Em cálculos precisos de propriedades de sistemas atômicos e moleculares é necessário (em geral [36]), como um primeiro passo, escolher um conjunto de funções de base adequado, de forma que a função de onda total produza uma boa descrição do sistema estudado. Escrever essa função de onda total como uma combinação linear das funções de base não seria uma aproximação se fosse usado um conjunto completo (infinito) de funções, porém isso é impossível, sendo assim se torna necessário o uso de conjuntos finitos. A escolha do tamanho do conjunto a ser utilizado é de grande importância, e deve ser levado em conta o custo computacional e a precisão das propriedades de interesse.

Outro fator importante é o tipo de função de base usada na construção do conjunto de base, pois a dificuldade de calcular integrais envolvendo os operadores de Mecânica Quântica e essas funções depende diretamente (além do sistema estudado) dessa escolha. Assim é de grande interesse encontrar conjuntos de bases menores formados por funções que privilegiem os cálculos dessas integrais em cada sistema e que produzam resultados satisfatórios de propriedades atômicas e moleculares.

3.2 Funções de Base

C. Zener em 1930 [37, 38] propôs escrever a função de onda atômica partindo das soluções hidrogenoides e adicionando a elas parâmetros que foram otimizados via método variacional. Uma das conclusões de Zener [38] é que os nós das funções de onda não tem uma importância significativa sobre a distribuição de carga, com este resultado Slater [6], também em 1930, escreveu a parte radial da função de onda atômica como sendo

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

onde Z é o número atômico e os parâmetros n^* e s são definidos pelas regras de Slater [6].

Roothaan e Bagus em 1963 [39] escreveram um código SCF onde foi introduzida a seguinte função

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

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

Funções como as (3.2.2) são conhecidas como funções tipo Slater (*Slater type function*, STF). Essas funções descrevem de forma precisa as regiões perto do núcleo e as mais afastadas, uma vez que em $r \rightarrow 0$ a derivada é diferente de zero (em $r = 0$ a função forma um bico que provoca a descontinuidade da derivada) e em $r \rightarrow \infty$ as STF decaem de maneira similar aos orbitais atômicos reais.

Por outro lado existe uma dificuldade de se calcular integrais multicêntricas quanto se usa as STF em cálculos moleculares, onde as funções de base estão centradas nos núcleos atômicos. Essa dificuldade pode ser contornada utilizando a proposta de Boys [7] e McWeeny [8], que usam como funções de base funções do tipo Gaussiana (*Gaussian type function*, GTF), que em coordenadas esféricas são escritas da seguinte forma

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

onde ζ é um parâmetro a ser otimizado variacionalmente, l e m são respectivamente os números quânticos azimutal e magnético e $n = l + 1, l + 3, \dots$.

Um ponto importante é que as GTF não descrevem de maneira precisa as regiões próximas ao núcleo ($r \rightarrow 0$) (pois a sua primeira derivada nesta região é nula) e nem as regiões afastadas ($r \rightarrow \infty$), uma vez que as GTF decaem muito rápido, dessa forma é necessário um número muito maior de GTF, se comparado com as STF, para descrever satisfatoriamente um sistema. Porém, mesmo com um acréscimo no número de funções de base as GTF ainda são computacionalmente vantajosas para cálculos moleculares, uma vez que duas GTF centradas em diferentes pontos equivalem (a menos de uma constante) a uma GTF centrada em um único ponto, esse último localizado na linha que une os dois primeiros.

3.3 Classificação de Conjunto de Bases

Podemos classificar os conjuntos de bases ou as bases em relação ao seu tamanho. Um conjunto de base é dito ser de base mínima quando o número de funções usadas é

o menor possível, ou seja o suficiente para descrever os elétrons de um átomo neutro; por exemplo: para o Hidrogênio ($1s$) e Hélio ($1s^2$) uma única função-s seria o suficiente, para o átomo de Potássio ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$) quatro funções-s e duas funções-p seriam necessárias.

Para melhorar a precisão em cálculos moleculares é preciso aumentar o número de funções do conjunto de base mínima. Quando se duplica todas as funções de base temos um conjunto Dupla Zeta (*Double Zeta*, DZ), aqui, cada sub-camada é representada por uma combinação linear de duas funções de base, por exemplo para o Hidrogênio e Hélio duas funções de simetria s seriam utilizadas. Visando uma melhoria ainda maior mais funções podem ser acrescentadas gerando assim conjuntos onde cada orbital é descrito com uma combinação linear de mais de duas funções, tais conjuntos são chamados de conjuntos de base estendida; por exemplo: se três funções de base são usadas para representar cada sub-camada temos uma base Tripla Zeta (*Triple Zeta*, TZ), para quatro uma base Quadrupla Zeta (*Quadruple Zeta*, QZ), da Quintupla Zeta (*Quintuple Zeta*, 5Z) em diante a notação muda para 5Z, 6Z e assim sucessivamente.

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

3.4 Funções de Polarização e Difusas

Em ligações químicas os orbitais mais externos sofrem distorções se comparados com os atômicos, dessa forma em cálculos de propriedades químicas os elétrons têm uma maior probabilidade de ocupar regiões mais afastadas do núcleo e, para se ter um resultado preciso dessas propriedades é necessário o acréscimo de funções de maior momento angular do que os orbitais atômicos ocupados no estado fundamental, essas funções são chamadas de funções de polarização. Conjunto de bases são geralmente aumentados com funções difusas, essas funções são necessárias sempre que elétrons estão fracamente ligados, como em ânions ou estados excitados, e em propriedades que necessitem de uma melhor descrição dos orbitais externos a “grandes” distâncias, como polarizabilidade.

Como exemplo de conjunto de bases que fazem uso de funções de polarização e difusas temos os conjuntos ADZP [1, 2, 3] de Jorge e colaboradores e AUG-cc-pVDZ [40, 41, 42, 43, 44] de Dunning e colaboradores.

3.5 Bases Igualmente e Bem Temperadas

A otimização de expoentes de forma individual fornece um resultado preciso porém com um elevado custo computacional. Uma maneira simples de gerar os expoentes de um conjunto de base com funções Gaussianas (ou STF) com tempo computacional menor foi proposto por Reeves e Harrison [9] em 1963, a proposta consiste em definir os expoentes das GTF (ou STF) da seguinte forma

$$\zeta_k = \alpha\beta^k \text{ onde } k = 1, 2, \dots, N \quad (3.5.1)$$

onde N é o número de funções de base e os parâmetros a serem otimizados neste caso são α e β . O conjunto gerado por essa aproximação ficou conhecido como conjunto base igualmente temperada.

Uma expansão da fórmula (3.5.1) foi apresentada por Huzinaga [45] em 1985, e pode ser escrita da seguinte maneira

$$\zeta_k = \alpha\beta^{k-1} \left[1 + \gamma \left(\frac{k-1}{N} \right)^\delta \right] \text{ com } k = 1, 2, \dots, N \quad (3.5.2)$$

Nesta nova relação o que se tem é um número maior de parâmetros a serem otimizados, que são α , β , γ e δ , dessa forma é possível gerar um conjunto de base com uma precisão maior com um mesmo número de GTF (ou STF), se comparado com o igualmente temperado, esse conjunto de base é denominado de bem temperado.

3.6 Método de Coordenada Geradora Hartree-Fock

Uma forma alternativa de gerar um conjunto de base foi apresentado por Mohallem e colaboradores em 1986 [13], esse método é baseado no método de Coordenada Geradora de Griffin-Hill-Wheeler [46, 47] e nas equações de Hartree-Fock restrito de camada fechada para o caso atômico. Essa formulação ficou conhecida como equações de Griffin-Hill-Wheeler-Hartree-Fock (GHW-HF) e deu origem ao método Coordenada Geradora Hartree-Fock (GCHF). Nesse novo formalismo a parte radial dos orbitais é dada por

$$\phi_i(1) = \int \varphi_i(1, \alpha) f_i(\alpha) d\alpha \quad \text{com } i = 1, 2, \dots, \frac{N}{2} \quad (3.6.1)$$

onde, $\varphi_i(1, \alpha)$ é a função geradora que pode ser GTF ou STF; α é a coordenada geradora e também o expoente das funções geradoras (STF ou GTF) e $f_i(\alpha)$ é a função peso. De maneira análoga à expansão em funções de base de Roothaan [4] (Subseção 2.4.2) temos que a equação de Hartree-Fock dada por

$$f(1)\phi_i(1) = \epsilon_i\phi(1) \quad (3.6.2)$$

pode ser reescrita usando o orbital (3.6.1) de modo que

$$\int f(1)\varphi_i(1, \alpha)\mathfrak{f}_i(\alpha)d\alpha = \epsilon_i \int \varphi_i(1, \alpha)\mathfrak{f}_i(\alpha)d\alpha \quad (3.6.3)$$

Multiplicando por $\varphi_i^*(1, \beta)$ e integrando nas coordenadas espaciais obtemos

$$\int \langle \varphi_i(1, \beta) | f(1) | \varphi_i(1, \alpha) \rangle \mathfrak{f}_i(\alpha) d\alpha = \epsilon_i \int \langle \varphi_i(1, \beta) | \varphi_i(1, \alpha) \rangle \mathfrak{f}_i(\alpha) d\alpha \quad (3.6.4)$$

Definindo o núcleo de Fock e de recobrimento como sendo respectivamente

$$\langle \varphi_i(1, \beta) | f(1) | \varphi_i(1, \alpha) \rangle = \mathbf{F}(\beta, \alpha) \quad (3.6.5)$$

e

$$\langle \varphi_i(1, \beta) | \varphi_i(1, \alpha) \rangle = \mathbf{S}(\beta, \alpha) \quad (3.6.6)$$

encontramos a equação de Griffin-Hill-Wheeler-Hartree-Fock [13]

$$\int [\mathbf{F}(\beta, \alpha) - \epsilon_i\mathbf{S}(\beta, \alpha)] \mathfrak{f}_i(\alpha) d\alpha = 0 \quad (3.6.7)$$

Uma outra forma de se obter a equação acima é minimizar o funcional de energia $\left(E = \frac{\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \right)$ em relação a função peso $\mathfrak{f}_i(\alpha)$ com o hamiltoniano sendo escrito como em (2.2.4) com $A = 1$ [13].

As definições dos operadores de Coulomb e de troca para esse caso são análogas as (2.4.4) e (2.4.5) de modo que

$$J_j(1)\phi_i(1, \alpha) = \left\langle \phi_j(2, \alpha') \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \phi_j(2, \beta') \right\rangle \phi_i(1, \alpha) \quad (3.6.8)$$

$$K_j(1)\phi_i(1, \alpha) = \left\langle \phi_j(2, \alpha') \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \phi_i(2, \beta') \right\rangle \phi_j(1, \alpha) \quad (3.6.9)$$

o operador de um elétron $h(1)$ é o definido como em (2.3.9) com $A = i = 1$. Assim o núcleo de Fock pode ser escrito como

$$\mathbf{F}(\alpha, \beta) = \mathbf{h}(\alpha, \beta) + \sum_{j=1}^{\frac{N}{2}} [2\mathbf{J}_j(\alpha, \beta) - \mathbf{K}_j(\alpha, \beta)] \quad (3.6.10)$$

onde

$$\mathbf{h}(\alpha, \beta) = \langle \varphi_i(1, \alpha) | h(1) | \varphi_i(1, \beta) \rangle \quad (3.6.11)$$

e

$$\begin{aligned} \mathbf{J}_j(\alpha, \beta) &= \langle \varphi_i(1, \alpha) | J_j(1) | \varphi_i(1, \beta) \rangle \\ \mathbf{K}_j(\alpha, \beta) &= \langle \varphi_i(1, \alpha) | K_j(1) | \varphi_i(1, \beta) \rangle \end{aligned} \quad (3.6.12)$$

que de uma forma mais explícita se torna

$$\mathbf{h}(\alpha, \beta) = \left\langle \varphi_i(1, \alpha) \left| -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \frac{Z_1}{r_1} \right| \varphi_i(1, \beta) \right\rangle \quad (3.6.13)$$

e

$$\mathbf{J}_j(\alpha, \beta) = \int \int \mathbf{f}_j(\alpha') \mathbf{f}_j(\beta') \left\langle \varphi_i(1, \alpha) \varphi_j(2, \alpha') \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \varphi_j(2, \beta') \varphi_i(1, \beta) \right\rangle d\alpha' d\beta' \quad (3.6.14)$$

$$\mathbf{K}_j(\alpha, \beta) = \int \int \mathbf{f}_j(\alpha') \mathbf{f}_j(\beta') \left\langle \varphi_i(1, \alpha) \varphi_j(2, \alpha') \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \varphi_i(2, \beta) \varphi_j(1, \beta') \right\rangle d\alpha' d\beta'$$

A equação (3.6.7) é resolvida através de um processo iterativo onde é necessário escolher uma função geradora (GTF ou STF) e uma função peso inicial ($\mathbf{f}_i(\xi)$ onde $\xi = \alpha, \beta, \alpha'$ e β'). Com essas funções calcula-se o núcleo de Fock e de recobrimento, possibilitando assim encontrar a energia orbital (ϵ_i) através equação (3.6.7) (ainda com a função peso inicial). De posse da energia orbital (ϵ_i) uma nova função peso é determinada resolvendo a equação integro-diferencial (3.6.7), então o processo é repetido até que, dentro de um critério de convergência, a última função peso seja igual a penúltima. Devido a impossibilidade de resolver a equação (3.6.7) analiticamente [48], em cada iteração as integrais são resolvidas fazendo uso da técnica de Discretização de Integral (*Integral Discretization*, ID).

Uma maneira de discretizar a equação (3.6.7) é a seguinte

$$\sum_j^k [\mathbf{F}(\alpha_i, \beta_j) - \epsilon_i \mathbf{S}(\alpha_i, \beta_j)] C_{ji} = 0 \quad (3.6.15)$$

onde

$$\phi_i(1) = \sum_{j=1}^k C_{ji} \varphi_j(1, \alpha_j) \quad (3.6.16)$$

sendo $\{|\varphi_i(\alpha_i)\rangle\}$ uma base discreta (STF ou GTF). Note que a discretização acima nos leva de volta as equações de Roothaan (2.4.15) (com $\alpha_i = \beta_i$) onde as coordenadas geradoras são escolhidas de forma independente do processo de solução dessas equações.

A proposta do método GCHF é explorar sua representação contínua, para isso, uma integração numérica precisa da equação (3.6.7) se faz necessária. Mohallem e colaboradores [13] propuseram uma discretização que consiste em tomar uma malha de p pontos, onde, no caso em que as funções geradoras são STF uma malha de pontos igualmente espaçados é tomada no espaço das coordenadas geradoras, já para o caso das funções geradores serem GTF foi proposta uma mudança de coordenada da forma

$$\frac{\ln(\alpha)}{A} \longrightarrow \Omega \quad \text{onde } A > 1 \text{ é um fator de escala} \quad (3.6.17)$$

Agora uma malha igualmente espaçada no espaço Ω é o suficiente para se ter uma boa descrição da função peso. Essa mudança de coordenada é feita devido ao comportamento da função peso, que se torna muito larga necessitando de muitos pontos igualmente espaçados no espaço α para se ter uma boa discretização [13]. Nessa técnica ID, onde o que é discretizado é a coordenada geradora, a equação de GHW-HF se torna

$$\sum_{l=1}^p [F(\alpha_k, \beta_l) - \epsilon_i S(\alpha_k, \beta_l)] f_l(\beta_l) = 0 \quad (3.6.18)$$

onde $J_j(\alpha, \beta)$, $K_j(\alpha, \beta)$ e $h(\alpha, \beta)$ ficam discretizados respectivamente da forma que se segue

$$J_j(\alpha_k, \beta_l) = \sum_{m=1}^p \sum_{n=1}^p f_j(\alpha'_m) f_j(\beta'_n) \left\langle \varphi_i(1, \alpha_k) \varphi_j(2, \alpha'_m) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \varphi_j(2, \beta'_n) \varphi_i(1, \beta_l) \right\rangle \quad (3.6.19)$$

$$K_j(\alpha_k, \beta_l) = \sum_{m=1}^p \sum_{n=1}^p f_j(\alpha'_m) f_j(\beta'_n) \left\langle \varphi_i(1, \alpha_k) \varphi_j(2, \alpha'_m) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \varphi_j(2, \beta_l) \varphi_i(1, \beta'_n) \right\rangle \quad (3.6.20)$$

e

$$h(\alpha_k, \beta_l) = \left\langle \varphi_i(1, \alpha_k) \left| -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \frac{1}{r_1} \right| \varphi_i(1, \beta_l) \right\rangle \quad (3.6.21)$$

Aqui assim como em (2.4.11) a energia eletrônica total é dada por

$$E = 2 \sum_{i=1}^{N/2} h_{ii} + \sum_{i=1}^{N/2} \sum_{j=1}^{N/2} (2J_{ij} - K_{ij}) \quad (3.6.22)$$

onde

$$J_{ij} = \sum_{k=1}^p \sum_{l=1}^p f_i(\alpha_k) f_i(\beta_l) J_j(\alpha_k, \beta_l) \quad (3.6.23)$$

$$K_{ij} = \sum_{k=1}^p \sum_{l=1}^p f_i(\alpha_k) f_i(\beta_l) K_j(\alpha_k, \beta_l) \quad (3.6.24)$$

e

$$h_{ii} = \sum_{k=1}^p \sum_{l=1}^p f_i(\alpha_k) f_i(\beta_l) h(\alpha_k, \beta_l) \quad (3.6.25)$$

A equação (3.6.18) é resolvida de forma análoga ao processo SCF do método RHF (Figura 2.4.2) onde os valores da função peso $f_i(\alpha_l)$ fazem o papel dos coeficientes e as coordenadas geradoras são obtidas, para cada simetria, através da equação (para GTF)

$$\Omega_p = \Omega_{min} + (p - 1)\Delta\Omega \quad \text{com } p = 1, 2, \dots, L \quad (3.6.26)$$

onde Ω_{min} é o menor valor de Ω ; $\Delta\Omega$ é o intervalo de Ω e L é o número de pontos usado na discretização. O objetivo é encontrar a melhor função peso através da escolha adequada dos parâmetros Ω_{min} , $\Delta\Omega$ e L . A grande diferença do método de GCHF [13] para a expansão em funções de base de Roothaan [4] é que no método GCHF as coordenadas geradoras e os expoentes das GTF (ou STF) são gerados de forma acoplada ao processo de discretização e solução das equações de GHW-HF.

Um fato importante é que do ponto de vista prático o método GCHF apresenta uma grande vantagem, pois qualquer rotina Hartree-Fock-Roothaan pode usada para resolver a equação (3.6.18), bastando tomar como funções de base as funções geradoras obtidas no processo de discretização e associar os coeficientes encontrados durante o processo SCF aos valores das funções peso naquele ponto.

Outro ponto é que quando utilizamos o GCHF para geração de bases Gaussianas uma desvantagem em relação à fórmula igualmente temperada fica evidente. No GCHF precisamos reotimizar todos os parâmetros de discretização quando o número de funções usados para compor a base é alterado, enquanto que com a fórmula igualmente temperada basta ampliar o conjunto com uma nova função.

Aqui as equações do método GCHF foram construídas a partir do método RHF para o caso atômico, um formalismo construído a partir do método UHF é apresentado no trabalho de Angelotti e colaboradores de 2012 [49], o Método Coordenada Geradora Hartree-Fock para sistemas moleculares (*Molecular Generator Coordinate HF*, MGCHF) foi apresentado por da Costa e colaboradores em 1991 [50].

Jorge e de Castro em 1999 [51] introduziram uma modificação no método GCHF, que produziu um melhoramento na energia HF atômica sem adição de novas funções de base. Nesta aproximação temos que a equação (3.6.18) se torna

$$\Omega_p = \begin{cases} \Omega_{min} + (p-1)\Delta\Omega, & p = 1, \dots, I \\ \Omega'_{min} + (p-1)\Delta\Omega', & p = I+1, \dots, J \\ \Omega''_{min} + (p-1)\Delta\Omega'', & p = J+1, \dots, L \end{cases} \quad (3.6.27)$$

Desta forma o número de parâmetros a ser otimizado é três vezes maior que no método GCHF, esse novo procedimento foi denominado de método Coordenada Geradora HF Melhorado (*Improved Generator Coordinate HF*, IGCHF) para o caso atômico e, MIGCHF (*Molecular Improved Generator Coordinate HF*, MIGCHF) [52] para o caso molecular.

3.7 Conjunto de Base Universal

O conceito de conjunto de bases universal foi introduzido em 1978 por David M. Silver e colaboradores [10, 11, 12], a proposta foi usar um mesmo conjunto de funções de base, um para cada simetria do estado fundamental, com as mesmas primitivas em cada um dos átomos estudados. Esse conjunto único (para cada simetria) de funções de base deveria ser grande e flexível, de forma que pudesse ser transferido de um sistema atômico para o outro sem grandes perdas na descrição desses átomos.

Esses primeiros conjuntos foram construído utilizando STF através da forma igualmente temperada [9], com as funções de base centradas no núcleo de cada átomo. Essa metodologia de construção foi testada em cálculos de propriedades de sistemas atômicos e moleculares com grande sucesso [10, 11, 12, 53, 54, 55, 56, 57].

Bases universais de funções do tipo Gaussianas também foram geradas através da formula igualmente temperada [9] e usadas para cálculos de propriedades de sistemas moleculares como, por exemplo, nos trabalhos [56, 57] onde um grande número de Gaussianas foi usado para descrever cada sistema, com as GTF centradas nos núcleos atômicos e no centro de ligação.

Em 1987 Mohallem e Trsic [14] usaram o método de Coordenada Geradora Hartree-Fock [13] para construir um conjunto de bases Gaussianas universal para os átomos de Li até Ne . Neste trabalho os parâmetros usados para gerar a malha igualmente espaçada (3.6.26) foram: para os orbitais s ($N = 15$; $\Omega_{min} = -0,55$ $\Delta\Omega = 0.16$ $A = 6, 0$) e para os orbitais p ($N = 9$; $\Omega_{min} = -0,50$ $\Delta\Omega = 0.16$ $A = 6, 0$). Os resultados para a energia Hartree-Fock foram comparados com outros resultados da literatura apresentando

boa concordância com eles. Nessa metodologia os expoentes são vistos como pontos de discretização requeridos para produzir uma integração precisa da equação (3.6.1), dessa forma um conjunto de base universal criado a partir do GCHF necessita de uma malha de pontos (3.6.26) adequada para que a integral (3.6.1) seja resolvida simultaneamente para diferentes átomos [21]. Fazendo uso dessa mesma metodologia de construção [14] vários conjuntos de bases universais (STF ou GTF) foram gerados, como por exemplo, [15, 16, 17, 18, 19, 20], onde um número considerável de funções é usado em cada simetria do estado fundamental de cada átomo. Dentre esses trabalhos o de de Castro e Jorge de 1998 [19] mostra a boa flexibilidade das bases universais geradas através do método GCHF, apresentando uma base universal construída a partir de um conjunto de 34 expoentes de Gaussianas para todos os átomos da tabela periódica, os resultados para as energias totais HF atômicas obtidos com esse conjunto foram muito próximos aos resultados Numéricos HF.

Uma característica das bases universais é a transferibilidade de integrais em sistemas moleculares [10, 11, 12], ou seja, uma vez calculadas as integrais de um e dois elétrons sobre as funções de base em um dado sistema molecular, esses resultados podem ser usados (a menos de um fator multiplicativo referente a carga nuclear) em qualquer outro sistema com as mesmas distâncias internucleares, o que representaria uma grande redução no custo computacional. Outro ponto é que com o compartilhamento de expoentes entre as simetrias de cada átomo as integrais são simplificadas e o espaço de armazenamento em disco desses valores é menor do que num conjunto adaptado [58] representando uma melhora na eficiência computacional [59, 60], sendo que, um único conjunto de integrais pode ser armazenado e usado em cálculos de Interação de Configurações ou perturbativos para diferentes átomos [18].

3.8 Bases Gaussianas Contraídas

Um conjunto de bases pode ser contraído tomando uma combinação linear fixa das funções de bases primitivas, que para o caso de Gaussianas (*primitive Gaussian type function*, PGTF) formando assim um conjunto de base contraído com um número menor de funções (*Contract Gaussian type function*, CGTF), ou seja

$$\eta_i^{(CGTF)} = \sum_{i=1}^k a_i \eta_i^{(PGTF)} \quad (3.8.1)$$

assim os orbitais moleculares são construídos como uma combinação linear das CGTF.

A grande vantagem do uso das CGTF é na economia no tempo computacional em iterações SCF uma vez que o número de parâmetros (coeficientes) a ser otimizado é menor.

Outro ponto importante é que sendo m o número de PGTF e n o número de CGTF, então o processo de contração reduz o número de integrais a serem manipuladas e armazenadas em $(\frac{m}{n})^4$ [58, 61]. A desvantagem é que inevitavelmente haverá uma perda na descrição do sistema se comparado com o conjunto de base formado pelas PGTF, porém, mesmo com essa diferença ainda é vantajoso contrair o conjunto de base uma vez que o ganho no custo computacional é grande.

Uma maneira de fazer a contração é usar um esquema de contração segmentado [62]. Neste esquema cada PGTF que será usada na contração possui apenas um coeficiente (peso), ou seja, contribui apenas para construção uma CGTF, assim um conjunto de PGTF é particionado em conjuntos menores de CGTF, isso pode ser entendido de uma forma mais clara através do exemplo abaixo

$$\boldsymbol{\eta}^{(CGTF)} = \boldsymbol{\eta}^{(PGTF)} \mathbf{P} \quad (3.8.2)$$

onde

$$\boldsymbol{\eta}^{\mathbf{T}(PGTF)} = \begin{bmatrix} e^{-\alpha_1 r^2} \\ e^{-\alpha_2 r^2} \\ e^{-\alpha_3 r^2} \\ e^{-\alpha_4 r^2} \\ e^{-\alpha_5 r^2} \\ r e^{-\alpha_6 r^2} \\ r e^{-\alpha_7 r^2} \end{bmatrix} \quad e \quad \mathbf{P} = \begin{bmatrix} a_1 & 0 & 0 \\ a_2 & 0 & 0 \\ a_3 & 0 & 0 \\ 0 & a_4 & 0 \\ 0 & a_5 & 0 \\ 0 & 0 & a_6 \\ 0 & 0 & a_7 \end{bmatrix} \quad (3.8.3)$$

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

Outra forma de se construir um conjunto CGTF é usando um esquema de contração geral [63], neste esquema cada PGTF pode contribuir para construção várias CGTF como observado no exemplo abaixo

$$\boldsymbol{\eta}^{\mathbf{T}(PGTF)} = \begin{bmatrix} e^{-\alpha_1 r^2} \\ e^{-\alpha_2 r^2} \\ e^{-\alpha_3 r^2} \\ e^{-\alpha_4 r^2} \\ e^{-\alpha_5 r^2} \\ r e^{-\alpha_6 r^2} \\ r e^{-\alpha_7 r^2} \end{bmatrix} \quad e \quad \mathbf{P} = \begin{bmatrix} a_1 & a'_1 & 0 & 0 \\ a_2 & a'_2 & 0 & 0 \\ a_3 & a'_3 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & a_4 & 0 \\ 0 & 0 & a_5 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & a_6 \\ 0 & 0 & 0 & a_7 \end{bmatrix} \quad (3.8.4)$$

neste caso as 7 PGTF foram reduzidas para 4 CGTF.

Uma observação a ser feita é que em ligações químicas os orbitais moleculares mais internos não sofrem grandes mudanças se comparados aos atômicos. Para não haver perda na descrição dos orbitais externos as contrações devem ser feitas preferencialmente nas funções que descrevem os orbitais mais internos.

Capítulo 4

Resultados e Discussões

4.1 Introdução

Neste trabalho apresentamos uma nova metodologia de construção de bases universais, com a qual geramos um Conjunto de Bases Gaussianas Universal (*Universal Gaussian Basis Sets*, UGBS) para os átomos de H até Xe , que está sendo construído em colaboração com os colegas do Grupo de Química Quântica de Vitória (DFIS-UFES), átomos de H até Ar e átomos de Rb até Xe . Ressaltamos que conjuntos não contraídos e com contração segmentada estão sendo gerados. Aqui trabalhamos com os átomos de K até Kr . Apresentamos também os resultados de cálculos teóricos de propriedades moleculares (momento de dipolo elétrico, geometria de equilíbrio e polarizabilidade) com o UGBS contraído e não contraído, gerados neste trabalho (com a inclusão dos átomos de H , C , O , F e Cl) e, comparações com os resultados teóricos obtidos através dos conjuntos ADZP [1, 2, 3], AUG-cc-pVDZ [40, 41, 42, 43, 44] de tamanhos semelhantes.

Tradicionalmente os conjuntos de bases gaussianas universais usam um grande número de funções em cada simetria de cada átomo [14, 15, 16, 17, 19, 56], o que limita o uso desses conjuntos em cálculo de propriedades moleculares [21]. Devido a importância energética do caroço boa parte dessas funções são usadas para descrever essas regiões que não sofrem grandes distorções em ligações químicas. Uma maneira de reduzir o número dessas funções é trocar os orbitais atômicos de caroço por um pseudo potencial [21], outra forma é usar um esquema de contração nas bases atômicas de forma que as funções contraídas sejam aquelas que descrevam os orbitais mais internos, deixando funções primitivas para descrever os orbitais de valência.

Outro ponto de destaque é que, em geral, as bases universais não possuem funções de polarização e difusas, que são importantes em cálculos de propriedades moleculares para descreverem possíveis distorções dos orbitais mais externos que ocorrem em ligações químicas. Uma alternativa seria a inclusão de funções de polarização e difusas extraídas de

outros conjuntos de bases encontrados na literatura. Outra possibilidade seria a inclusão de funções centradas no centro da ligação, como o usado na base universal de Moncrieff e Wilson [56], aperfeiçoando a descrição dos orbitais moleculares.

4.2 Geração do Conjunto de Bases Universal

A geração do UGBS para os átomos de H até Xe ocorreu a partir de uma sequência única expoentes (SUE), que foi construída de acordo com a equação (3.6.26) do Método de Coordenada Geradora Hartree-Fock [13]. Neste trabalho apresentaremos os resultados para os átomos de K até Kr onde utilizamos 20 expoentes dessa SUE, esses 20 expoentes são apresentados na Tabela 4.1. A escolha dos parâmetros de discretização $\Delta\Omega = 0.15257299$, $\Omega_{min} = 0.00466982$ e $L = 20$ (ver equação 3.6.26) usados na construção da SUE se deu a partir do do conjunto DZP [64, 65], de modo que os expoentes encontrados representassem de forma média todas as simetrias de todos os átomos de H até Xe .

Todas as simetrias do estado fundamental de cada um dos átomos de K até Kr foram descritas por funções gaussianas construídas a partir de subconjuntos da SUE. De forma complementar, visando reduzir o tamanho do conjunto de base, foram retiradas as funções gaussianas que resultaram nas menores influências na energia atômica total HF, até que o número de primitivas de cada simetria do estado fundamental fosse semelhante ao conjunto DZP [64, 65] de Jorge e colaboradores (ver Tabela 4.3).

Com o objetivo de diminuir o custo computacional em cálculos de propriedades moleculares, um esquema de contração segmentado foi usado em cada simetria do estado fundamental de cada um dos átomos estudados (Tabela 4.3), onde as funções contraídas foram preferencialmente aquelas com os maiores expoentes, deixando não contraídos os expoentes usados para descrever os orbitais mais externos. A relação entre o número de funções primitivas e contraídas de cada base atômica é apresentada na Tabela 4.3.

Funções correlacionadas de polarização, escolhidas da SUE, foram acrescentadas a cada átomo, tornando o U20 mais adequado para cálculo de propriedades de sistemas moleculares. O critério usado para a escolha das funções de polarização foi tomar o expoente que resultasse na menor energia total MP2 de cada átomo. Acrescentamos também uma função difusa em cada simetria de cada átomo cujo expoente foi escolhido de modo a produzir a menor energia total para cada ânion (energia total HF para simetrias do estado fundamental e MP2 para simetrias de polarização). Na Tabela 4.2 indicamos todos os expoentes usados no conjunto de bases U20, seguindo a numeração definida na Tabela Table 4.2 on page 52, incluindo os expoentes usados nas funções de polarização e difusas, para cada um dos átomos de K até Kr .

Analizando os expoentes das simetrias s , p e d de cada átomo (ver Tabela 4.2)

notamos que, em geral, eles não obedecem a uma sequência contínua, como sugerido pela discretização (3.6.26) proposta no método GCHF [13], isso se deve ao processo de retirada de expoentes com menor importância do ponto de vista energético e a metodologia usada no acréscimo de funções de polarização e difusas.

No conjunto U20 a base de cada simetria atômica de K até Kr é construída a partir de subconjuntos da SUE apresentada na Tabela 4.1 e esta, por sua vez, é subconjunto de uma SUE maior usada na construção das bases para os átomos de H até Xe . Dessa forma há um compartilhamento das funções exponenciais entre os orbitais atômicos, o que é uma generalização do conceito de camada usado nos cálculos de integrais moleculares em programas como GAUSSIAN e GAMESS [15, 16].

Uma característica do conjunto U20 gerado neste trabalho, proveniente do método de escolha das bases Gaussianas atômicas, é a sua expansividade, seja através da ampliação da SUE ou apenas da ampliação das bases atômicas individuais. Essa característica foi usada quando incluímos funções de polarização e difusas ao conjunto.

A metodologia usada na geração do U20 possibilita a criação de conjuntos de bases para todos os átomos da Tabela Periódica, sendo que é possível construir conjuntos mais extensos, através da escolha de novos parâmetros de discretização. Isso possibilita a geração de uma sequência hierárquica de bases adequada para uso em métodos de extrapolação para o limite do conjunto de base completo [66, 67]. Por outro lado, para átomos mais pesados, o estudo dos efeitos relativísticos torna-se mais importante e a metodologia usada neste trabalho não leva em conta tais efeitos.

Tabela 4.1: Sequência única de expoentes de gaussianas usada na construção do U20, para átomos de K até Kr .

| Nº | Expoentes |
|-----------|------------------|
| 1 | 167156,57972885 |
| 2 | 66919,67612067 |
| 3 | 26790,70760696 |
| 4 | 10725,42569972 |
| 5 | 4293,83046271 |
| 6 | 1718,99750729 |
| 7 | 688,18563186 |
| 8 | 275,50910452 |
| 9 | 110,29766266 |
| 10 | 44,15670549 |
| 11 | 17,67775121 |
| 12 | 7,07713323 |
| 13 | 2,83326845 |
| 14 | 1,13427427 |
| 15 | 0,45409679 |
| 16 | 0,18179368 |
| 17 | 0,07277951 |
| 18 | 0,02913664 |
| 19 | 0,01166460 |
| 20 | 0,00466982 |

Tabela 4.2: Expoentes escolhidos para as bases Gaussianas do conjunto U20

| Átomos | Expoentes escolhidos ^a | | | | Simetria <i>f</i> | Tamanhos das Bases |
|-----------|-----------------------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|--------------------|
| | Simetria <i>s</i> | Simetria <i>p</i> | Simetria <i>d</i> | Simetria <i>f</i> | | |
| <i>K</i> | 1, 3 – 16, 18, 20 | 5 – 16, 18 | 13, 14 | – | 17s 13p 2d | |
| <i>Ca</i> | 1, 3 – 15, 17, 18 | 5 – 16 | 11 | – | 16s 12p 1d | |
| <i>Sc</i> | 1, 3 – 15, 17, 18, 20 | 5 – 16, 18 | 12 – 16, 17 | 16, 17 | 17s 13p 6d 2f | |
| <i>Ti</i> | 2 – 15, 17, 18, 20 | 5 – 16, 18 | 11 – 16, 17 | 15, 17 | 17s 13p 7d 2f | |
| <i>V</i> | 2 – 15, 17 – 19 | 5 – 16, 18 | 11 – 17 | 14, 15 | 17s 13p 7d 2f | |
| <i>Cr</i> | 2 – 15, 17, 19 | 5 – 16, 18 | 11 – 16, 19 | 14, 15 | 16s 13p 7d 2f | |
| <i>Mn</i> | 1 – 15, 17, 18 | 5 – 17 | 11 – 15, 18 | 14, 15 | 17s 13p 6d 2f | |
| <i>Fe</i> | 2 – 15, 17, 18 | 5 – 16, 18 | 10 – 15, 17 | 13, 14 | 16s 13p 7d 2f | |
| <i>Co</i> | 2 – 15, 17, 18 | 4 – 16 | 10 – 15, 17 | 13, 14 | 17s 13p 7d 2f | |
| <i>Ni</i> | 2 – 14, 17, 19 | 4 – 16 | 10 – 15, 17 | 13, 14 | 16s 13p 7d 2f | |
| <i>Cu</i> | 1 – 14, 17, 19 | 4 – 16 | 10 – 16 | 13, 14 | 16s 13p 7d 2f | |
| <i>Zn</i> | 2 – 14, 16 – 18 | 4 – 15, 17 | 10 – 16 | 13, 14 | 16s 13p 7d 2f | |
| <i>Ga</i> | 1 – 14, 16 – 18 | 6 – 18 | 10 – 16 | 12, 13 | 17s 13p 7d 2f | |
| <i>Ge</i> | 1 – 17 | 6 – 18 | 9 – 15 | 12, 13 | 17s 13p 7d 2f | |
| <i>As</i> | 1 – 17 | 6 – 18 | 9 – 15 | 12, 13 | 17s 13p 7d 2f | |
| <i>Se</i> | 1 – 17 | 6 – 18 | 9 – 15 | 12, 13 | 17s 13p 7d 2f | |
| <i>Br</i> | 1 – 17 | 5 – 17 | 9 – 15 | 12, 13 | 17s 13p 7d 2f | |
| <i>Kr</i> | 1 – 17 | 5 – 17 | 9 – 15 | 12, 13 | 17s 13p 7d 2f | |

^aNumeração dos expoentes correspondente à Tabela 4.1.

4.3 Resultados e Discussões Sobre as Propriedades Moleculares

4.3.1 Geometria de Equilíbrio

Na Tabela 4.4 apresentamos as geometrias de equilíbrio obtidas para as moléculas de $AsCl_3$, AsF_3 , BrO , CuF e $GeFH_3$. Além dos valores experimentais [68], os resultados teóricos calculados com o programa GAUSSIAN 09 [69], com os métodos MP2 e DFT(B3LYP), para os conjuntos ADZP [1, 2, 3], AUG-cc-pVDZ [40, 41, 42, 43, 44], U20 e U20 não contraído (U20-NC) de distâncias e ângulos de ligação para a geometria de equilíbrio são apresentados. Com os resultados experimentais [68] e os valores teóricos calculados neste trabalho obtivemos que os Desvios Absolutos Médios (DAM) para o método MP2 nas distâncias de ligação foram de 0,011 para o conjunto ADZP; 0,027 para o AUG-cc-pVDZ; 0,012 para os conjuntos U20 e 0,011 para o U20-NC. Já para os cálculos B3LYP os desvios foram de 0,022 para o conjunto ADZP; 0,038 para o AUG-cc-pVDZ; de 0,027 para o U20 e de 0,024 para o conjunto U20-NC.

A partir desses resultados observamos que no parâmetro distância de ligação o maior DAM MP2 foi encontrado com o conjunto AUG-cc-pVDZ sendo que os conjuntos ADZP, U20 e U20-NC apresentaram DAM muito próximos. O maior DAM B3LYP foi encontrado com o AUG-cc-pVDZ e o menor foi obtido com o conjunto ADZP seguido pelo U20-NC.

Os DAM para os ângulos de ligação com o método MP2 foram de 0,21 para o conjunto ADZP; 0,26 para o AUG-cc-pVDZ; 0,30 para o U20 e de 0,41 para o U20-NC, com o método B3LYP os DAM foram de 0,54 para o conjunto ADZP; 0,48 para o AUG-cc-pVDZ; de 0,60 para o U20 e de 0,67 para o U20-NC.

Podemos notar que o maior DAM MP2 para ângulos de ligação foi obtido com o conjunto U20-NC e o menor foi encontrado com o conjunto ADZP seguido pelo conjunto AUG-cc-pVDZ. Para o método B3LYP o maior valor de DAM foi obtido com o conjunto U20-NC e o menor foi encontrado com o AUG-cc-pVDZ seguido pelo conjunto ADZP.

Observamos que há uma tendência de aumento das distâncias e ângulos de ligação quando usamos DFT(B3LYP) em relação ao cálculo MP2.

Destacamos e que há uma boa concordância entre todos os resultados teóricos das distâncias e ângulos de ligação, indicando que o conjunto U20 produz resultados comparáveis aos produzidos com bases adaptadas de tamanhos semelhantes para cálculo teórico de geometria molecular.

4.3.2 Momento de Dipolo Elétrico

Na Tabela 4.5 apresentamos os resultados teóricos obtidos neste trabalho com os conjuntos ADZP [1, 2, 3], AUG-cc-pVDZ [40, 41, 42, 43, 44], U20 e U20-NC de momento de dipolo elétrico para 6 sistemas moleculares ($AsCl_3$, AsF_3 , BrO , CuF , $FGeH_3$ e OCS_e) onde usamos a geometria experimental [68] em todas as moléculas e o programa GAUSSIAN 09 [69] para a realização dos cálculos. Os valores experimentais [68], também mostrados nesta tabela e são usados como referência para o cálculo do Desvio Percentual Médio (DPM). Os DPM para o momento de dipolo elétrico MP2 foram de 7,82% para o conjunto ADZP; 7,52% para o AUG-cc-pVDZ; 2,99% para o U20 e de 3,08% para o U20-NC. Para B3LYP foram de 7,25% para o ADZP; 6,77% para o AUG-cc-pVDZ; 6,86% para o U20 e de 6,51% para o U20-NC. Para o CISD foram de 8,30% para o ADZP; 6,73% para o AUG-cc-pVDZ; 6,41% para o U20 e de 7,26% para o U20-NC.

Os maiores valores de DPM obtidos com os métodos MP2, B3LYP e CISD foram encontrados com o conjunto ADZP [1, 2, 3], e os menores com o conjunto U20, exceto para caso B3LYP, que o menor DPM foi obtido com o U20-NC. Isso indica que os resultados teóricos de momento de dipolo elétrico obtidos com os conjuntos U20 e U20-NC são competitivos em relação aos conjuntos adaptados ADZP e AUG-cc-pVDZ de tamanhos semelhantes.

4.3.3 Polarizabilidade

Na Tabela 4.6 apresentamos os resultados teóricos de polarizabilidade para os sistemas moleculares $AsCl_3$, CH_2Br_2 , $GeCl_4$, SeF_6 , $TiCl_4$ e Br_2 , calculados neste trabalho com os conjuntos ADZP [1, 2, 3], AUG-cc-pVDZ [40, 41, 42, 43, 44], U20 e U20-NC, com o programa GAUSSIAN 09 [69]. Os parâmetros geométricos usados em todas as moléculas foram os experimentais [68]. Os valores experimentais [68], também mostrados nesta tabela, são usados como referência para o cálculo do DPM. Os DPM para a polarizabilidade MP2 foram de 23,00% para o conjunto ADZP; 19,43% para o AUG-cc-pVDZ; 22,95% para o U20 e de 23,22% para o U20-NC. Para B3LYP foram de 21,88% para o ADZP; 18,65% para o AUG-cc-pVDZ; 22,70% para o U20 e de 22,21% para o U20-NC. Para o CISD foram de 26,29% para o ADZP; 22,65% para o AUG-cc-pVDZ; 26,61% para o U20 e de 27,06% para o U20-NC.

Observamos que os menores DPM com os métodos MP2, B3LYP e CISD foram obtidos com o conjunto AUG-cc-pVDZ [40, 41, 42, 43, 44], e os maiores com o conjunto U20-NC, exceto para o método B3LYP, que o maior DPM foi obtido com o conjunto U20. Notamos também que há uma boa concordância entre todos os DPM, indicando que os conjuntos U20 e U20-NC gerados neste trabalho são competitivos em relação aos conjuntos de bases adaptados ADZP e AUG-cc-pVDZ para cálculo de polarizabilidade.

Observamos também que os valores teóricos de polarizabilidade obtidos com os conjuntos ADZP, AUG-cc-pVDZ, U20 e U20-NC subestimam os valores experimentais em todos os sistemas estudados, atribuímos esse fato ao uso de um pequeno número de funções de polarização e difusas em cada um desses conjuntos de base.

Tabela 4.4: Distâncias e ângulos de ligação para alguns sistemas moleculares.

| Moléculas | Método | Parâmetros ^a Geométricos | ADZP ^b | AUG-cc-pVDZ ^c | U20 ^d | U20-NC ^d | Experimental ^e |
|--------------------------|--------------|--|-------------------|--------------------------|------------------|---------------------|--|
| <i>AsCl</i> ₃ | <i>MP2</i> | <i>As - Cl</i> | 2, 183 | 2, 194 | 2, 189 | 2, 183 | |
| | | $\angle ClAsCl$ | 98, 70 | 98, 84 | 99, 06 | 99, 08 | <i>As - Cl</i> = 2, 165 $\angle ClAsCl$ = 98, 60 |
| | <i>B3LYP</i> | <i>As - Cl</i> | 2, 211 | 2, 216 | 2, 218 | 2, 212 | |
| | | $\angle ClAsCl$ | 99, 66 | 99, 70 | 99, 87 | 99, 88 | |
| <i>AsF</i> ₃ | <i>MP2</i> | <i>As - F</i> | 1, 721 | 1, 744 | 1, 725 | 1, 722 | |
| | | $\angle FAsF$ | 95, 95 | 96, 03 | 95, 93 | 96, 10 | <i>As - F</i> = 1, 710 $\angle FAsF$ = 95, 90 |
| | <i>B3LYP</i> | <i>As - F</i> | 1, 729 | 1, 756 | 1, 741 | 1, 737 | |
| | | $\angle FAsF$ | 96, 080 | 96, 14 | 96, 10 | 96, 2 | |
| <i>BrO</i> | <i>MP2</i> | <i>Br - O</i> | 1, 7309 | 1, 7455 | 1, 7235 | 1, 7231 | |
| | <i>B3LYP</i> | <i>Br - O</i> | 1, 7376 | 1, 7552 | 1, 7403 | 1, 7410 | <i>Br - O</i> = 1, 7176 |
| <i>CuF</i> | <i>MP2</i> | <i>Cu - F</i> | 1, 7459 | 1, 7779 | 1, 7449 | 1, 7433 | |
| | <i>B3LYP</i> | <i>Cu - F</i> | 1, 7667 | 1, 7790 | 1, 7565 | 1, 7520 | <i>Cu - F</i> = 1, 7449 |
| | | <i>Ge - H</i> | 1, 509 | 1, 526 | 1, 514 | 1, 510 | |
| | <i>MP2</i> | <i>Ge - F</i> | 1, 744 | 1, 769 | 1, 750 | 1, 747 | <i>Ge - H</i> = 1, 522 <i>Ge - F</i> = 1, 732 $\angle HGeH$ = 113, 0 |
| <i>GeFH</i> ₃ | | $\angle HGeH$ | 112, 48 | 112, 55 | 112, 56 | 112, 4 | |
| | <i>B3LYP</i> | <i>Ge - H</i> | 1, 530 | 1, 537 | 1, 534 | 1, 532 | |
| | | <i>Ge - F</i> | 1, 752 | 1, 775 | 1, 762 | 1, 759 | |
| | | $\angle HGeH$ | 112, 64 | 112, 85 | 112, 67 | 112, 6 | |

^a - e \angle representam respectivamente as distâncias de ligação em Å e ângulos de ligação em graus

^b Calculados neste trabalho com as bases das referências [1, 2]

^c Calculados neste trabalho com as bases das referências [40, 41, 42, 43, 44]

^d este trabalho (as bases para *Cl*, *F*, *O*, *H* e *C* foram obtidos do UGBS para *H* até *Xe*, extensão deste trabalho)

^e [68]

Tabela 4.5: Momento de dipolo elétrico (em Debye) calculado com as geometrias experimentais para alguns sistemas moleculares

| Molécula | Método | ADZP ^a | AUG-cc-pVDZ ^b | U20 ^c | U20-NC ^c | Experimental ^d |
|-------------------------|--------------|-------------------|--------------------------|------------------|---------------------|---------------------------|
| <i>AsCl₃</i> | <i>MP2</i> | 1,46 | 1,49 | 1,65 | 1,67 | |
| | <i>B3LYP</i> | 1,47 | 1,55 | 1,61 | 1,62 | 1,59 ± 0,08 |
| | <i>CISD</i> | 1,52 | 1,56 | 1,72 | 1,79 | |
| <i>AsF₃</i> | <i>MP2</i> | 2,52 | 2,44 | 2,55 | 2,62 | |
| | <i>B3LYP</i> | 2,52 | 2,51 | 2,51 | 2,58 | 2,59 ± 0,05 |
| | <i>CISD</i> | 2,67 | 2,62 | 2,70 | 2,77 | |
| <i>BrO</i> | <i>MP2</i> | 1,54 | 1,49 | 1,64 | 1,63 | |
| | <i>B3LYP</i> | 1,81 | 1,73 | 1,89 | 1,90 | 1,76 ± 0,04 |
| | <i>CISD</i> | 1,42 | 1,41 | 1,49 | 1,49 | |
| <i>CuF</i> | <i>MP2</i> | 5,71 | 5,68 | 5,70 | 5,68 | |
| | <i>B3LYP</i> | 5,31 | 5,13 | 5,29 | 5,27 | 5,77 ± 0,029 |
| | <i>CISD</i> | 6,05 | 6,05 | 6,05 | 6,04 | |
| <i>FGeH₃</i> | <i>MP2</i> | 2,26 | 2,22 | 2,28 | 2,27 | |
| | <i>B3LYP</i> | 2,21 | 2,21 | 2,24 | 2,23 | 2,33 ± 0,12 |
| | <i>CISD</i> | 2,33 | 2,29 | 2,36 | 2,36 | |
| <i>OCS_e</i> | <i>MP2</i> | 0,59 | 0,64 | 0,71 | 0,72 | |
| | <i>B3LYP</i> | 0,88 | 0,88 | 0,86 | 0,88 | 0,73 ± 0,02 |
| | <i>CISD</i> | 0,60 | 0,65 | 0,69 | 0,70 | |

^a Calculados neste trabalho com as bases das referências [1, 2, 3]

^b Calculados neste trabalho com as bases das referências [40, 41, 42, 43, 44]

^ceste trabalho (as bases para *Cl*, *F*, *O*, *H* e *C* foram obtidos do UGBS para *H* até *Xe*, extensão deste trabalho)

^d[68]

Tabela 4.6: Polarizabilidade de dipolo calculadas com as geometrias experimentais (em $Bohr^3$) para alguns sistemas moleculares

| Moléculas | Método | ADZP ^a | AUG-cc-pVDZ ^b | U20 ^c | U20-NC ^c | Experimental ^d |
|------------|--------------|-------------------|--------------------------|------------------|---------------------|---------------------------|
| $AsCl_3$ | <i>MP2</i> | 72, 17 | 72, 58 | 72, 45 | 73, 89 | |
| | <i>B3LYP</i> | 73, 03 | 73, 37 | 73, 60 | 73, 89 | 100, 55 |
| | <i>CISD</i> | 70, 02 | 70, 77 | 69, 85 | 70, 04 | |
| CH_2Br_2 | <i>MP2</i> | 50, 15 | 54, 57 | 53, 04 | 51, 94 | |
| | <i>B3LYP</i> | 52, 62 | 56, 19 | 55, 46 | 54, 15 | 62, 89 |
| | <i>CISD</i> | 49, 42 | 53, 84 | 51, 88 | 50, 84 | |
| $GeCl_4$ | <i>MP2</i> | 80, 78 | 80, 32 | 80, 83 | 80, 83 | |
| | <i>B3LYP</i> | 82, 51 | 82, 63 | 83, 02 | 82, 95 | 101, 90 |
| | <i>CISD</i> | 77, 44 | 77, 61 | 77, 01 | 76, 97 | |
| SeF_6 | <i>MP2</i> | 33, 903 | 33, 736 | 33, 97 | 34, 01 | |
| | <i>B3LYP</i> | 34, 308 | 34, 626 | 34, 45 | 34, 5 | 49, 47 |
| | <i>CISD</i> | 31, 44 | 31, 43 | 31, 36 | 31, 33 | |
| $TiCl_4$ | <i>MP2</i> | 98, 39 | 99, 579 | 98, 72 | 98, 46 | |
| | <i>B3LYP</i> | 94, 73 | 94, 91 | 94, 95 | 95, 00 | 110, 67 |
| | <i>CISD</i> | 88, 52 | 89, 5 | 88, 59 | 88, 43 | |
| Br_2 | <i>MP2</i> | 34, 96 | 41, 44 | 32, 56 | 32, 01 | |
| | <i>B3LYP</i> | 36, 25 | 42, 12 | 33, 76 | 33, 23 | 47, 37 |
| | <i>CISD</i> | 35, 29 | 41, 47 | 32, 86 | 32, 40 | |

^a Calculados neste trabalho com as bases das referências [1, 2, 3].

^b Calculados neste trabalho com as bases das referências [40, 41, 42, 43, 44].

^c este trabalho (as bases para *Cl*, *F*, *O*, *H* e *C* foram obtidos do UGBS para *H* até *Xe*, extensão deste trabalho).

^d [68].

Capítulo 5

Conclusões

Conjuntos de base U20-NC e U20 foram gerados com sucesso para os átomos de K até Kr , a partir de uma metodologia simples proposta neste trabalho (Seção 4.2).

Os conjuntos U20 e U20-NC gerados neste trabalho se mostraram competitivos em relação aos conjuntos de bases adaptados de tamanhos semelhantes em cálculos teóricos de geometria de equilíbrio, momento de dipolo elétrico e polarizabilidade. Isso indica que a metodologia usada na construção dos conjuntos U20 e U20-NC é confiável e pode ser usada na geração de uma sequência hierárquica de conjuntos de base, permitindo, dessa forma, o uso de métodos de extrapolação para o limite do conjunto de base completo [66, 67].

Comparando os resultados obtidos com os conjuntos U20 e U20-NC podemos concluir que os esquemas de contração segmentado usados em cada átomo de K até Kr não produziram perdas significativas na precisão das propriedades estudadas, mostrando que a contração segmentada pode ser usada para diminuir o custo computacional dos conjuntos de bases Gaussianas universais em cálculos de propriedades moleculares sem grandes perdas de precisão.

Explorando a característica de expansividade dos conjuntos U20 e U20-NC mais funções de polarização e difusas podem ser escolhidas da SUE e acrescentadas a base de cada átomo, o que possivelmente melhoraria os resultados de propriedades moleculares.

Estudos futuros devem ser feitos para verificar a real capacidade da metodologia de construção de base proposta neste trabalho. Por exemplo, pode-se construir uma sequência hierárquica de conjuntos de bases a ser usada em métodos de extrapolação para o limite do conjunto de base completo [66, 67].

Referências Bibliográficas

- [1] NETO, A. C.; MUNIZ, R. C. E. P.; JORGE, F. E. Gaussian basis sets for correlated wave functions. Hydrogen, Helium, first- and second-row atoms. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, v. 718, p. 219, 2005.
- [2] CAMILETTI, G. et al. Augmented gaussian basis sets of double and triple zeta valence qualities for the atoms K and Sc - Kr: Applications in HF, MP2, and DFT calculations of molecular electric properties. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, v. 910, p. 122, 2009.
- [3] de OLIVEIRA, P. J. P. et al. Augmented gaussian basis set of double zeta valence quality for the atoms Rb and Y-Xe: Application in DFT calculations of molecular electric properties. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, v. 948, p. 43, 2010.
- [4] ROOTHAAN, C. C. J. New developments in molecular orbital theory. *Reviews of Modern Physics*, v. 23, p. 69, 1951.
- [5] FOCK, V. Näherungsmethode zur lösung des quantenmechanischen mehrkörperproblems. *Z Physik*, v. 61, p. 126, 1930.
- [6] SLATER, J. C. Atomic shielding constants. *Physical Review*, v. 36, p. 57, 1930.
- [7] BOYS, S. F. Electronic wave functions. A general method of calculation for stationary states of any molecular system. *Proceedings of the Royal Society A*, v. 200, p. 542, 1950.
- [8] MCWEENY, R. Gaussian approximations, to wave functions. *Nature*, v. 166, p. 21, 1950.
- [9] REEVES, C. M.; HARRISON, M. C. Use of gaussian functions in the calculation of wavefunctions for small molecules. The ammonia molecule. *The Journal Of Chemical Physics*, v. 39, p. 11, 1963.
- [10] SILVER, D. M.; NIEUWPOORT, W. C. Universal atomic basis sets. *Chemical Physics Letters*, v. 57, p. 421, 1978.

- [11] SILVER, D. M.; WILSON, S. Universal basis sets for electric structure calculations. *The Journal Of Chemical Physics*, v. 69, p. 3787, 1978.
- [12] SILVER, D. M.; WILSON, S.; NIEUWPOORT, W. C. Universal basis sets and transferability of integrals. *International Journal of Quantum Chemistry*, v. 14, p. 635, 1978.
- [13] MOHALLEM, J. R.; DREIZLER, R. M.; TRSIC, M. A Grifftin-Hill-Wheeler Version of the Hartree-Fock equations. *International Journal of Quantum Chemistry*, v. 30(S20), p. 45, 1986.
- [14] MOHALLEM, J. R.; TRSIC, M. A universal gaussian basis set for atoms Li through Ne based on a generator coordinate version of the Hartree-Fock equations. *Journal of Chemical Physics*, v. 86, p. 5043, 1987.
- [15] JORGE, F. E.; de Castro, E. V. R.; SILVA, A. B. F. da. Accurate universal gaussian basis set for Hydrogen through Lanthanum generated with the generator coordinate Hartree-Fock method. *Chemical Physics*, v. 216, p. 317, 1997.
- [16] JORGE, F. E.; de Castro, E. V. R.; SILVA, A. B. F. da. A universal gaussian basis set for atoms Cerium through Lawrencium generated with the generator coordinate Hartree-Fock method. *Journal of Computacional Chemistry*, v. 18, p. 1565, 1997.
- [17] JORGE, F. E.; FRANCO, M. L. A universal gaussian basis set for positive and negative ions from H through Xe. *Chemical Physics*, v. 253, p. 21, 2000.
- [18] JORGE, F. E.; MARTINS, R. F. Accurate universal basis set for H through Xe for Hartree-Fock calculations. *Chemical Physics*, v. 233, p. 1, 1998.
- [19] CASTRO, E. V. R. de; JORGE, F. E. Accurate universal gaussian basis set for all atoms of the periodic table. *Journal of Chemical Physics*, v. 108, p. 5225, 1998.
- [20] JORGE, F. E.; FANTIN, P. A. A universal basis set for cations and anions generated with the generator coordinate Hartree-Fock. *Chemical Physics*, v. 249, p. 105, 1999.
- [21] GIORDAN, M.; CUSTODIO, R.; MORGON, N. H. A universal basis set to be used along with pseudopotentials. *Chemical Physics Letters*, v. 279, p. 396, 1997.
- [22] BORN, M.; OPPENHEIMER, R. Zur quantentheorie der molekein. *Ann. Phys.*, v. 84, p. 457, 1927.
- [23] POPLE, J. A.; NESBET, R. K. Self-consistent orbitals for radicals. *The Journal Of Chemical Physics*, v. 22, p. 571, 1954.

- [24] ROOHTHAAN, C. C. J. Self-consistent field theory for open shells os electronic systems. *Rev.Mod.Physics*, v. 32, p. 179, 1960.
- [25] MORGON, N. H.; COUTINHO, K. *Métodos de Química Teórica e Modelagem Molecular*. 1. ed. São Paulo: Livraria da Física, 2007.
- [26] LEVINE, I. N. *Quantum Chemistry*. 5. ed. New Jersey: Prentice Hall, 2000.
- [27] HARTREE, D. R. The wave mechanics of an atom with a non-coulomb central field. *Proc. Cambridge Phil. Soc*, v. 24, p. 89, 1928.
- [28] SLATER, J. C. The theory of complex spectra. *The Physical Review*, v. 34, p. 1293, 1929.
- [29] SZABO, A.; OSTLUND, N. S. *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*. Revised edition. New York: Dover, 1996.
- [30] THORNTON, S. T.; MARION, J. B. *Classical Dynamics Of Particles And Systems*. 5. ed. California: Thomson, 2004.
- [31] KOOPMANS, T. A. Über die zuordnung von wellenfunktionen und eigenwerten zu den einzelnen elektronen eines atoms. *Physica*, v. 1, p. 104, 1934.
- [32] MAYER, I. *Simple Theorems, Proofs, and Derivations in Quantum Chemistry*. 1. ed. New York: Kluwer Academic/Plenum Publisher, 2003.
- [33] MOLLER, C.; PLESSET, M. S. Note on an approximation treatment for many-electrons systems. *The Physical Review*, v. 46, p. 618, 1934.
- [34] MACHADO, K. D. *Teoria do Eletromagnetismo*. 3. ed. Volume 1; Ponta Grossa: UEPG, 2007.
- [35] JENSEN, F. *Introduction to Computational Chemistry*. 2. ed. New York: Wiley, 2006.
- [36] BECKE, A. D. Basis-set-free density-functional quantum chemistry. *International Journal of Quantum Chemistry*, v. 23, p. 599, 1989.
- [37] GUILLEMIN, J. V.; ZENER, C. Über eine einfache eigenfunktion für den grundzustand des li-atoms und der ionen mit drei elektronen. *Zeitschrift für Physik*, v. 61, p. 199, 1930.
- [38] ZENER, C. Analytic atomic wave functions. *Physical Review*, v. 36, p. 51, 1930.
- [39] ROOHTHAAN, C. C. J.; BAGUS, P. S. *Methods in Computational Physics*. New York: Academic Press, 1963.

- [40] DUNNING, T. Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. The atoms Boron through Neon and Hydrogen. *Journal of Chemical Physics*, v. 90, p. 1007, 1989.
- [41] KENDALL, R. A.; DUNNING, T. H.; HARRISON, R. J. Electron affinities of the first row atoms revisited. Systematic basis sets and wave functions. *Journal of Chemical Physics*, v. 96, p. 6796, 1992.
- [42] WOON, D. E.; DUNNING, T. H. Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. The atoms aluminum through argon. *Journal of Chemical Physics*, v. 98, p. 1358, 1993.
- [43] WOON, D. E.; DUNNING, T. H. Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. Calculation of static electrical response properties. *Journal of Chemical Physics*, v. 100, p. 2975, 1994.
- [44] WILSON, A. K. et al. Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. The atoms gallium through krypton. *Journal of Chemical Physics*, v. 110, p. 7667, 1999.
- [45] HUZINAGA, S.; KLOBUKOWSKI, M. ; TATEWAKI, H. The well-tempered GTF basis sets and their applications in the SCF calculations on N₂, CO, Na₂, and P₂. *Canadian Journal of Chemistry*, v. 63, p. 1812, 1985.
- [46] HILL, D. L.; WHEELER, J. A. Nuclear constitution and the interpretation of fission phenomena. *Physical Review*, v. 89, p. 1102, 1953.
- [47] GRIFFIN, J. J.; WHEELER, J. A. Collective motions in nuclei by the method of generator coordinates. *Physical Review*, v. 108, p. 311, 1957.
- [48] MOHALLEM, J. R. A further study on the discretisation of the Griffin-Hill-Wheeler Equation. *Zeitschrift für Physik D: Atoms, Molecules and Clusters*, v. 3, p. 339, 1986.
- [49] ANGELOTTI, W. F. D.; HAIDUKE, R. L. A.; TRSIC, M. The generator coordinate method in the unrestricted Hartree-Fock formalism. *International Journal of Quantum Chemistry*, v. 112, p. 941, 2012.
- [50] da COSTA, H. F. M. et al. The generator coordinate Hartree-Fock method for molecular systems. Formalism and first applications to H₂, LiH and Li₂. *Chemical Physics*, v. 154, p. 379, 1991.
- [51] JORGE, F.; CASTRO, E. de. Improved generator coordinate Hartree-Fock method: application to first-row atoms. *Chemical Physics Letters*, v. 302, p. 454, 1999.

- [52] JORGE, F.; CENTODUCATTE, R.; de Castro, E. Improved generator coordinate Hartree-Fock method for molecular systems: application to H₂, Li₂ and LiH. *Theoretical Chemistry Accounts*, v. 103, p. 477, 2000.
- [53] WILSON, S.; SILVER, D. M. Universal basis sets im molecular calculations. *Chemical Physics Letters*, v. 63, p. 367, 1979.
- [54] COOPER, D. L.; WILSON, S. Ab initio calculations of molecular spin-orbit coupling constants using a universal even-tempered basis set of exponential functions. *Journal of Chemical Physics*, v. 76, p. 6088, 1982.
- [55] COOPER, D. L.; WILSON, S. Universal even-tempered basis sets for negative molecular ions. *Journal of Chemical Physics*, v. 78, p. 2456, 1983.
- [56] MONCRIEFF, D.; WILSON, S. A universal basis set for high-precision molecular electronic structure studies. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, v. 27, p. 1, 1994.
- [57] MONCRIEFF, D.; KOBUS, J.; WILSON, S. A universal basis set for high-precision electric structure studies. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, v. 28, p. 4555, 1995.
- [58] MONTERO, L. A.; DÍAZ, L. A.; BADER, R. *Introduction to Advanced Topics of Computational Chemistry*. 1. ed. Habana, Cuba: Editorial de la Universidad de La Habana, 2003.
- [59] DITCHFIELD, R.; HEHRE, W. J.; POPLE, J. A. Self-consistent molecular-orbital methods. An extended gaussian-type basis for molecular-orbital studies of organic molecules. *The Journal Of Chemical Physics*, v. 54, p. 724, 1971.
- [60] HEHRE, W. J.; DITCHFIELD, R.; POPLE, J. A. Self-consistent molecular orbital methods. Further extensions of gaussian-type basis sets for use in molecular orbital studies of organic molecules. *The Journal Of Chemical Physics*, v. 56, p. 2257, 1972.
- [61] DUNNING, T. H. Gaussian basis functions for use in molecular calculations. Contraction of (9s5p) atomic basis sets for the first row atoms. *The Journal Of Chemical Physics*, v. 53, p. 2823, 1970.
- [62] TAKETA, H.; HUZINAGA, S.; O-OHATA, K. Gaussian-expansion methods for molecular integrals. *Journal of the Physical Society of Japan*, v. 21, p. 2313, 1966.
- [63] RAFFENETTI, R. C. General contraction of gaussian atomic orbitals: Core, valence, polarization, and diffuse basis sets; molecular integral evaluation. *The Journal Of Chemical Physics*, v. 59, n. 10, p. 4452, 1973.

- [64] NETO, A. C. et al. Gaussian basis sets for correlated wave functions. hydrogen, helium, first- and second-row atoms. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, v. 718, p. 219, 2005.
- [65] CAMILETTI, G. G.; MACHADO, S. F.; JORGE, F. E. Gaussian basis set of double zeta quality for atoms K through Kr: Application in DFT calculations of molecular properties. *Journal of Computational Chemistry*, v. 29, p. 2434, 2008.
- [66] HELGAKER, T. et al. Basis-set convergence of correlated calculations on water. *Journal of Chemical Physics*, v. 106, p. 9639, 1997.
- [67] HALKIERA, A. et al. Basis-set convergence in correlated calculations on Ne, N₂, and H₂O. *Chemical Physics Letters*, v. 286, p. 243, 1998.
- [68] LIDE, D. R. *Handbook of Chemistry and Physics*. 90. ed. Internet Version 2010: CRC, 2010.
- [69] FRISCH, M. J. et al. *Gaussian 09*. Revision A.1. Wallingford CT: Gaussian Inc., 2009.