

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

HENRIQUE RAULINO COELHO DA CRUZ

CONJUNTO DE BASES GAUSSIANAS UNIVERSAL PARA ÁTOMOS
DE Rb ATÉ Xe

VITÓRIA, 2013

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

HENRIQUE RAULINO COELHO DA CRUZ

CONJUNTO DE BASES GAUSSIANAS UNIVERSAL PARA ÁTOMOS
DE Rb ATÉ Xe

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Centro de Ciência 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

Dedicatória

Dedico este trabalho a minha esposa Keila dos Santos Lichteneld, a minha mãe Terezinha Medeiros Coelho da Cruz, a meu pai Raimundo Raulino da Cruz por sempre me apoiarem em todos os momentos de minha vida.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Jeová Deus por ter me dado forças para alcançar mais um objetivo na vida.

À CAPES e a FAPES pelo apoio financeiro.

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

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

Aos colegas do PPGFIS, especialmente ao Fernando Néspoli Nassar Pansini que sempre me apoiou por transmitir o que conhecia, me ajudando assim a concluir este trabalho.

A minha família, Raimundo, Terezinha e Evelyn, pelo por todo apoio e compreensão.

A minha esposa pela paciência, compreensão e companheirismo prestados durante todo este período.

Sumário

RESUMO	vi
ABSTRACT	vii
LISTA DE TABELAS.....	viii
LISTA DE ABREVIATURAS.....	ix
CAPÍTULO 1	1
Introdução.....	1
CAPÍTULO 2	5
Métodos	5
2.1 Introdução	5
2.2 – A equação de Hartree-Fock-Roothaan	5
2.2.1 - O método de Hartree	5
2.2.2 – O método SCF de Hartree-Fock.....	9
2.2.3 – Equações de Hartree-Fock	10
2.2.4 - O Método de Roothaan	18
2.2.5 – Hartree-Fock restrito	18
2.2.6 – A Equação de HF-Roothaan.....	20
2.2.7- Energia de Correlação Eletrônica	24
2.3- Teoria de Perturbação de Møller-Plesset de 2ª Ordem	25
2.3.1 – A partição de Møller-Plesset.....	25
2.3.2 – Regras de Slater-Condon.....	27
2.3.3 – As correções na energia MP.....	30
2.4 – Método Coordenada Geradora Hartree Fock	32
2.4.1 – Discretização Integral.....	34
2.5 - Método Coordenada Geradora Hartree-Fock Melhorado	36
CAPÍTULO 3	38
Funções e Conjuntos de Bases.....	38
3.1 – Introdução	38
3.2 – Orbitais Hidrogenóides	38
3.3 – Funções Tipo Slater.....	39
3.4 – Funções Tipo Gaussianas	40
3.5 - Conjuntos de Bases Mínima, Dupla Zeta e Estendida	41

3.6 - Bases de Valência e de Valência Separada.....	42
3.7 - Funções de Polarização.....	43
3.8 - Funções Difusas.....	43
3.9 - Bases Igualmente Temperadas e Bem Temperadas.....	44
3.10 – Conjunto de bases Contraído.....	46
3.11- Bases Universais.....	48
CAPÍTULO 4.....	50
Resultados e Discussões.....	50
4.1 – Introdução.....	50
4.2 - Geração do Conjunto de Bases Universal.....	50
4.3 - Resultados e Discussões Sobre as Propriedades Moleculares.....	52
4.3.1 – Geometria de Equilíbrio.....	52
4.3.2 – Momento de Dipolo Elétrico.....	53
4.3.3 – Polarizabilidade.....	54
CAPÍTULO 5.....	61
CONCLUSÕES.....	61
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	62

RESUMO

Neste trabalho foram gerados conjuntos de bases gaussianas Universal, não contraído e com contração segmentada, para os átomos de Rb até Xe. Tais conjuntos foram construídos a partir de uma sequência única contendo 26 expoentes, obtidos a partir do conjunto de bases DZP (Barros e colaboradores, 2010). A partir desta sequência única foram obtidas todas as funções gaussianas necessárias para construção da base de cada átomo, obedecendo-se o critério de menor energia total HF. Também foi proposto um esquema de contração segmentada para cada átomo estudado e foram adicionados funções de polarização e difusas ao conjunto. Aplicação de nossos conjuntos de bases universal não contraído e contraído foi feita em cálculos teóricos de geometrias de equilíbrio, momentos de dipolo elétrico e polarizabilidades para alguns sistemas moleculares e comparações foram feitas com resultados teóricos obtidos a partir de conjuntos de bases adaptados de tamanho semelhante e com resultados experimentais, de onde constatamos que o conjunto Universal contraído é apropriado para o cálculo de propriedades moleculares.

ABSTRACT

In this work we generate Universal Gaussian basis sets, uncontracted and with segmented contraction, for the atoms from Rb through Xe. These sets were generated from a single sequence containing 26 exponents, obtained from the DZP (Barros and collaborators, 2010) basis set. From the single sequence we get all Gaussian functions required to construct a base for each atom, obeying the criterion of lowest total HF energy. Also a segmented contraction schema was proposed for the studied atoms and, polarization and diffuse functions were added to the set. We applied our Universal sets, uncontracted and contracted, to perform theoretical calculations of equilibrium geometries, electric dipole moments and polarizabilities for some molecular systems, and comparisons were made with theoretical results obtained from adapted Gaussian basis set of similar size, and with experimental results. From this comparisons we found that our contracted universal set is appropriate for calculating molecular properties.

LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1: Sequencia única de expoentes de Gaussianas usada na construção do U26 e U26-NC, para os átomos de Rb até Xe.....	55
Tabela 4.2: Expoentes escolhidos para as bases Gaussianas do conjunto U26 e U26-NC	56
Tabela 4.3: Esquema de contração do U26 (exceto funções de polarização e difusas) e tamanho das bases originais (não contraídas) e contraídas	57
Tabela 4.4: Distâncias e ângulos de ligação para alguns sistemas moleculares.....	58
Tabela 4.5: Momento de dipolo elétrico (em Debye) calculado com as geometrias experimentais para alguns sistemas moleculares.....	59
Tabela 4.6: Polarizabilidade de dipolo média calculada com a geometria experimental (em Bohr ³) para alguns sistemas moleculares	60

LISTA DE ABREVIATURAS

AXZP, X=D, T, Q e 5	<i>Augmented basis set of double, triple, quadruple and quintuple Zeta Valence Qualities Plus Polarization Functions</i>
CGBS	<i>Contracted Gaussian Basis Set</i>
CGTF	<i>Contract Gaussian Type Function</i>
CISD	<i>Configuration Interaction Singles and Doubles</i>
DAM	<i>Desvio Absoluto Médio</i>
DFT	<i>Density Functional Theory</i>
DPM	<i>Desvio Percentual Médio</i>
GBS	<i>Gaussian Basis Set</i>
GC	<i>Generator Coordinate</i>
GCHF	<i>Generator Coordinate Hartree-Fock</i>
GTF	<i>Gaussian Type Function</i>
GTO	<i>Gaussian Type Orbital</i>
HF	<i>Hartree-Fock</i>
HFR	<i>Hartree-Fock-Roothaan</i>
ID	<i>Integral Discretization</i>
IGCHF	<i>Improved Generator Coordinate Hartree-Fock</i>
LHF	<i>Limite Hartree-Fock</i>
MIGCHF	<i>Molecular Improved Generator Coordinate Hartree-Fock</i>

MP	<i>Møller-Plesset</i>
MP2	<i>Second Order Møller-Plesset Perturbation Theory</i>
RSPT	<i>Rayleigh-Schrödinger Perturbation Theory</i>
RHF	<i>Restricted Hartree-Fock</i>
ROHF	<i>Restricted Open-Shell Hartree-Fock</i>
SCF	<i>Self Consistent Field</i>
SO	<i>Spin-Orbital</i>
STF	<i>Slater Type Function</i>
STO	<i>Slater Type Orbital</i>
SUE	<i>Sequência Única de Expoentes</i>
U26	<i>Conjunto de Bases Gaussianas Universal com contração segmentada, gerado neste trabalho</i>
U26-NC	<i>Conjunto de Bases Gaussianas Universal não contraído gerado neste trabalho</i>
UGBS	<i>Universal Gaussian Basis Set</i>
UHF	<i>Unrestricted Hartree-Fock</i>
VD	<i>Variational Discretization</i>
XZ, X= S, D, T, Q	<i>Single, Double, Triple and Quadruple Zeta</i>
XZP, X= D, T, Q, 5, 6	<i>Basis Sets of Double, Triple, Quadruple, Quintuple, and Sextuple Zeta Valence Qualities Plus Polarization Functions</i>

CAPÍTULO 1

Introdução

Em Química quântica o objetivo central é a obtenção de soluções da equação de Schrödinger para a determinação precisa de propriedades de sistemas atômicos e moleculares. Em geral a solução exata não é factível, tornando necessária a utilização de métodos aproximativos. Um método usado para construção de funções de onda de sistemas contendo mais de um elétron foi apresentado por Douglas Rayner Hartree (Hartree, 1928). Este método é chamado de método do campo autoconsistente (*Self-Consistent Field, SCF*). Tal método descreve a função de onda total como um produto de n funções espaciais de um elétron, levando em consideração que cada elétron está sob influência do potencial gerado pelo núcleo e pelos demais $n - 1$ elétrons. A Função de onda é obtida por um processo iterativo, usado até que ocorra convergência da função de onda total dentro de um critério previamente estabelecido. Contudo o método de Hartree desconsidera a antissimetria com respeito a troca de dois elétrons da função de onda total, além de não explicitar o spin do elétron. A solução destes problemas foram propostas por John Clarke Slater e Vladimir Aleksandrovich Fock (Slater, 1930a; Fock, 1930), que desenvolveram de forma independente o método SCF que posteriormente ficou conhecido como método SCF de Hartree-Fock (HF). Este método considera a função de onda total antissimétrica em relação à troca de dois elétrons quaisquer e contém o spin eletrônico, substituindo assim os orbitais de Hartree por spin-orbitais (SOs).

Para o estudo da estrutura eletrônica de moléculas poliatômicas o método HF se mostrou computacionalmente inviável. Para simplificar esta metodologia, Clemens C. J. Roothaan propôs uma solução para o estudo de moléculas poliatômicas, expandindo a parte espacial dos spin-orbitais (SOs) moleculares em termos de um conjunto completo de funções conhecidas, chamadas de funções de base. Este método ficou conhecido como método Hartree-Fock-Roothaan (HFR) (Roothaan, 1951).

As funções de base mais utilizadas no método HFR foram as funções tipo Slater (*Slater – Type Functions, STF*), que descrevem bem as regiões próximas e afastadas do núcleo atômico e as funções do tipo Gaussianas (*Gaussian – Type Functions, GTF*), tais funções são mais apropriadas para descrever regiões intermediárias. Contudo, em cálculos moleculares, as integrais multicêntricas envolvendo STFs produzem custo computacional elevado, praticamente proibitivo para moléculas grandes. Boys (1950) propôs o uso de GTFs em cálculos moleculares, pois elas permitem simplificação na solução de integrais envolvendo mais de um núcleo.

Outro método bem difundido em cálculos moleculares é o método de perturbação de Møller-Plesset de segunda ordem (*Second Order Møller-Plesset Perturbation Theory, MP2*) (Møller e Plesset, 1934). Tal método toma como ponto de partida a teoria de perturbação para muitos corpos para átomos e moléculas. Møller e Plesset propuseram o uso da função de Hartree-Fock como função perturbada de ordem zero e levaram em consideração a correlação eletrônica.

Mohallem e colaboradores (1986) apresentaram uma versão integral das equações de Hartree Fock. Este método é chamado de método Coordenada Geradora Hartree Fock (*Generator Coordinate Hartree Fock, GCHF*). O método GCHF é usado com sucesso em cálculos atômicos e moleculares (Mohallem e colaboradores, 1986; Mohallem e Trsic, 1987; da costa e colaboradores, 1992 a e b; Morgan e colaboradores, 1997; Jorge e colaboradores, 1997 a, b e 1998; Pinheiro e colaboradores 1997 a e b; Jorge e Muniz, 1999; Jorge e Franco, 2000; Centoducatte e colaboradores, 2001; Jorge e Aboul Hosn, 2001; Jorge e Barros, 2002). O método GCHF também foi usado para a construção de bases universais (Mohallem e Trsic, 1987).

Jorge e de Castro (Jorge e de Castro, 1999) apresentaram o método coordenada Geradora Hartree Fock Melhorado (*Improved GCHF, IGCHF*), que tem sido usado com sucesso na geração de conjunto de bases Gaussianas (*Gaussian Basis Set, GBS*) adaptados para sistemas atômicos (Jorge e de Castro, 1999; de Castro e colaboradores, 1999; Centoducatte e colaboradores, 2001; Canal Neto e Colaboradores, 2002; Librelon e Jorge, 2003) e moleculares (Pinheiro e colaboradores, 1999 e 2000; Pires e Jorge, 2003). E no ano 2000, Jorge e colaboradores estenderam o método IGCHF para moléculas (*Molecular IGCHF, MIGCHF*).

Neste trabalho temos como objetivos apresentar conjuntos de bases universais não contraídos (U26-NC) e com contração segmentada (U26) para os átomos Rb até Xe e mostrar que o conjunto contraído é capaz de produzir resultados satisfatórios em cálculos de propriedades de sistemas moleculares, com custo computacional reduzido.

Nos próximos capítulos são apresentados: no capítulo 2 os formalismos dos métodos usados ao longo deste trabalho para a construção do conjunto de bases proposto; no capítulo 3 as funções de base e conjuntos de base mais usados na literatura; no capítulo 4 os resultados e as discussões do conjunto de bases universal gerado neste trabalho; e finalmente, no capítulo 5, as conclusões obtidas através de nossos resultados.

CAPÍTULO 2

Métodos

2.1 Introdução

Neste capítulo serão apresentados os métodos HF e MP2, utilizados na construção dos conjuntos de bases universal gerados neste trabalho e o método Coordenada Geradora HF, cuja estrutura inspirou a construção dos conjuntos de bases universais propostos neste trabalho.

2.2 – A equação de Hartree-Fock-Roothaan

2.2.1 - O método Hartree

O melhor procedimento para obter uma função de onda consiste em determinar, em primeiro lugar, uma função de onda aproximada empregando o método de Hartree-Fock. O método de Hartree-Fock é, em geral, o ponto de partida para a utilização de orbitais atômicos e moleculares em sistemas multieletrônicos. O método de HF pode ser visto como um aperfeiçoamento do método de Hartree.

O operador hamiltoniano para um átomo com n elétrons é

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

onde supomos que o núcleo é uma massa pontual infinitamente pesada (Levine, 2005).

A primeira soma da equação (2.1) contém os operadores energia cinética para os n elétrons. A segunda soma é a energia potencial para as atrações entre os elétrons e o núcleo de carga Ze' (para um átomo neutro, $Z = n$). A última soma é a energia potencial para as repulsões intereletrônicas; o índice $j = i + 1$ faz com que se evite contar duas vezes a mesma repulsão intereletrônica e exclui os termos do tipo e'^2 / r_{ii} ,

onde $e' \equiv e/(4\pi\epsilon_0)$. É importante resaltar que o hamiltoniano acima não leva em consideração a interação spin-órbita.

A Equação de Schrödinger para o átomo não é separável, devido aos termos de repulsão intereletrônica e'/r_{ij} . Em 1928 foi proposto por Hartree (Hartree, 1928) que a função de onda total de um átomo multieletrônico fosse aproximada por um simples produto de orbitais atômicos, a saber:

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

Dessa forma, buscamos as funções g_1, g_2, \dots, g_n que minimizam a integral variacional

$$\int \phi^* \hat{H} \phi d\tau / \int \phi^* \phi d\tau.$$

Aplicamos o princípio variacional com as funções g_i da equação (2.2). Mesmo após encontrarmos as melhores funções g_i possíveis, a equação (2.2) continua sendo uma função de onda aproximada pois a equação de Schrödinger multieletrônica não é separável, de modo que a função de onda correta não pode ser escrita como produto de n funções monoelétrônicas.

Para simplificar, aproximamos os melhores orbitais atômicos possíveis por orbitais dados pelo produto de um fator radial por um harmônico esférico:

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

Esta aproximação geralmente é empregada em cálculos atômicos.

O procedimento para calcular as funções g_i é denominado método do campo autoconsistente (SCF) de Hartree. Hartree chegou ao procedimento SCF por meio de argumentos físicos intuitivos.

O procedimento de Hartree é o seguinte. Primeiramente, escolhemos uma função de onda na forma do produto de vários orbitais como mostrado a seguir:

$$\phi_0 = s_1(r_1, \theta_1, \phi_1)s_2(r_2, \theta_2, \phi_2)\dots s_n(r_n, \theta_n, \phi_n). \quad (2.4)$$

Cada função s_i é uma função normalizada de r multiplicada por um harmônico esférico. Uma seleção razoável para ϕ_0 seria um produto de orbitais hidrogenóides (Eq. 3.1) com números atômicos efetivos. Para a função (2.4) a densidade de probabilidade do elétron i é $|s_i|^2$. Agora, vamos nos concentrar no elétron 1, e considerar os elétrons 2, 3, ..., n como formando uma distribuição estática de carga elétrica através da qual se move o elétron 1. Estamos assim fazendo a média das interações instantâneas entre o elétron 1 e os demais elétrons. A energia potencial de interação entre as cargas puntiformes Q_1 e Q_2 é $V_{12} = Q_1 Q_2 / 4\pi\epsilon_0 r_{12}$. Sendo Q_2 uma distribuição contínua de cargas, de forma que ρ_2 seja a correspondente densidade de carga. A carga infinitesimal que está no volume infinitesimal dv_2 é $\rho_2 dv_2$, e, somando as interações entre Q_1 e os elementos infinitesimais de carga, teremos

$$V_{12} = \frac{Q_1}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho_2}{r_{12}} dv_2$$

Para o elétron 2, a densidade de carga da hipotética nuvem de carga é dada por $\rho_2 = -e|s_1|^2$, e para o elétron 1, $Q_1 = -e$. Portanto

$$V_{12} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{|s_1|^2}{r_{12}} dv_2$$

Somando as interações com os outros elétrons, teremos

$$V_{12} + V_{13} + \dots + V_{1n} = \sum_{j=2}^n e'^2 \int \frac{|s_j|^2}{r_{1j}} dv_j - \frac{Ze'^2}{r_1} \quad (2.5)$$

Onde $e' = e/4\pi\epsilon_0$.

Supondo agora que o potencial efetivo que atua sobre um elétron em um átomo pode aproximar-se de maneira adequada mediante uma função que depende somente de r , é possível demonstrar que esta aproximação, conhecida como aproximação de campo central é, em geral, válida. Então, fazemos uma média de $V_1(r_1, \theta_1, \phi_1)$ sobre os ângulos, para obter uma energia potencial que depende somente de r_1 :

$$V_1(r_1) = \frac{\int_0^{2\pi} \int_0^\pi V_1(r_1, \theta_1, \phi_1) \sin\theta_1 d\theta_1 d\phi_1}{\int_0^{2\pi} \int_0^\pi \sin\theta d\theta d\phi} \quad (2.6)$$

Agora, usamos $V_1(r_1)$ como energia potencial na equação de Schrödinger monoelétrica,

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_1^2 + V_1(r_1) \right] t_1(1) = \varepsilon_1 t_1(1) \quad (2.7)$$

e resolvemos esta equação para obter $t_1(1)$, que será um orbital melhorado para o elétron 1. Na equação (2.7), ε_1 é a energia do orbital do elétron 1 nesta etapa de aproximação. Visto que a energia potencial na em (2.7) é esfericamente simétrica, o fator angular de $t_1(1)$ é um harmônico esférico caracterizado pelos números quânticos l_1 e m_1 . O fator radial $R(r_1)$ da função t_1 é dado pela equação de Schrödinger unidimensional. Obtemos um conjunto de soluções de $R(r_1)$, onde o número de nós k compreendidos entre os pontos limite ($r = 0$ e ∞) começa valendo zero para a energia mais baixa, e aumenta em 1 para cada energia superior. Agora definimos o número quântico n como $n \equiv l + 1 + k$, onde $k = 0, 1, 2, \dots$. Deste modo, teremos orbitais 1s, 2s, 2p, e assim sucessivamente (com energias orbitais que aumentam com n), e o número de nós radiais ($n - l - 1$) é o mesmo que nos átomos hidrogenóides. No entanto, posto que $V_1(r_1)$ não seja um potencial de Coulomb simples, o fator radial $R(r_1)$ não é uma função hidrogenóide. Do conjunto de soluções $R(r_1)$, tomamos a que corresponde ao orbital que estamos melhorando.

Consideremos agora o elétron 2, que supomos movendo-se em uma nuvem com densidade carga

$$-e [|t_1(1)|^2 + |t_3(3)|^2 + |t_4(4)|^2 + \dots + |t_n(n)|^2]$$

devido aos demais elétrons. Calculamos a energia potencial efetiva $V_2(r_2)$ e resolvemos a equação de Schrödinger monoelétrica do elétron 2 para obter um orbital melhorado $t_2(2)$. Continuamos este processo até obtermos um conjunto de orbitais melhorados para os n elétrons. Então, voltamos ao elétron 1 e repetimos o processo. Continuamos calculando os orbitais melhorados até que não haja nenhuma alteração entre duas interações sucessivas, de acordo com o critério de convergência estabelecido. O conjunto final de orbitais proporciona a função de onda do campo autoconsistente de Hartree.

Para se obter a energia do átomo na aproximação SCF não basta apenas somar as energias dos orbitais eletrônicos. A energia potencial em (2.7) inclui, como média, a

energia das repulsões entre os elétrons 1 e 2, 1 e 3, ..., 1 e n. Quando calculamos ε_2 , resolvemos uma equação de Schrödinger monoelétrica cuja energia potencial inclui as repulsões entre os elétrons 2 e 1, 2 e 3, 2 e 4, ..., 2 e n. Se tomamos $\sum_i \varepsilon_i$, estamos contando cada repulsão interelétrica duas vezes. Para obter corretamente a energia total E do átomo, devemos tomar

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

$$E = \sum_{i=1}^n \varepsilon_i - \sum_i \sum_{j>i} J_{ij} \quad (2.8)$$

onde as repulsões médias dos elétrons nos orbitais foram subtraídas das somas das energias orbitais, e onde usamos a notação J_{ij} para representarmos as integrais de Coulomb.

2.2.2 – O método SCF de Hartree-Fock

A função de onda proposta por Hartree dada na equação (2.2) trás algo fundamentalmente incorreto. No procedimento de Hartree, a condição fraca do princípio de exclusão é satisfeita, visto que somente um elétron ocupa cada estado quântico. Porém a condição de antissimetria não é satisfeita (Eisberg e Resnick, 1979). Qualquer aproximação para a função de onda verdadeira deveria incluir explicitamente o spin e deveria ser antissimétrica com respeito a troca de dois elétrons quaisquer. Portanto, no lugar de orbitais espaciais devemos usar spin-orbitais. Em 1930 Fock e Slater deram início ao cálculo SCF que utiliza spin-orbitais antisimetrizados denominado Método SCF de Hartree-Fock (HF).

As equações diferenciais para calcular os orbitais de Hartree-Fock tem a mesma forma geral que a dada na Equação (2.7)

$$\mathcal{F}\chi_a = \varepsilon_a \chi_a, \quad a = 1, 2, \dots, n \quad (2.9)$$

onde χ_a é o a -ésimo spin-orbital, e \mathcal{F} o chamado operador de Fock (ou de Hartree-Fock) é o Hamiltoniano de Hartree-Fock efetivo, e o valor próprio ε_a é a energia orbital do spin-orbital a . O operador de HF, \mathcal{F} , tem termos adicionais comparado com o

Hamiltoniano de Hartree efetivo dado pelos termos entre colchetes da equação (2.7). A expressão de HF para a energia total do átomo contém integrais de troca \mathcal{K}_{ij} além das integrais de Coulomb que aparecem na expressão de Hartree (2.8).

2.2.3 – Equações de Hartree-Fock

Vamos admitir a aproximação de Born-Oppenheimer (1927) e desprezar quaisquer efeitos relativísticos, de forma que o problema consiste em resolver a equação de Schrödinger eletrônica

$$\hat{H}\Phi = E\Phi \quad (2.10)$$

onde

$$\hat{H} = - \sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \quad (2.11)$$

é a parte eletrônica do operador Hamiltoniano molecular. Nesta Expressão m é a massa do elétron, Z_A o número atômico do núcleo A , r_{ij} a distância entre os elétrons i e j , e r_{iA} a distância entre o elétron i e o núcleo A ; N e M indicam, respectivamente, os números de elétrons e núcleos do sistema.

Utilizando o sistema de unidades atômicas, onde a distância é dada em raios de Bohr e a energia em Hartree, podemos reescrever o Hamiltoniano eletrônico como

$$\hat{H} = - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}}. \quad (2.12)$$

Como mencionado, o princípio de Pauli para férmions exige que a função de onda que descreve um sistema de muitos elétrons seja antissimétrica perante uma troca das coordenadas de dois desses elétrons. Como a antissimetria é uma característica dos determinantes, uma forma conveniente é expandir a função de onda eletrônica num conjunto completo de funções determinantis, conhecidas como determinantes de Slater (Slater, 1929). Entretanto, este problema oferece grandes complicações e uma primeira e boa aproximação consiste em utilizar um único determinante, escolhido de forma ótima. Esta é a essência do método de HF e, de acordo com este modelo, a função de onda de muitos elétrons é escrita como

$$\Phi_0 = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_1(\mathbf{x}_1) & \chi_2(\mathbf{x}_1) & \dots & \chi_N(\mathbf{x}_1) \\ \chi_1(\mathbf{x}_2) & \chi_2(\mathbf{x}_2) & \dots & \chi_N(\mathbf{x}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_1(\mathbf{x}_N) & \chi_2(\mathbf{x}_N) & \dots & \chi_N(\mathbf{x}_N) \end{vmatrix} \quad (2.13)$$

onde os χ 's são os spin-orbitais moleculares. Os χ 's são ortonormais e o fator $\frac{1}{\sqrt{N!}}$ é uma constante de normalização para Φ_0 .

Para deduzir a equação de Hartree-Fock, cujas soluções são spin-orbitais moleculares, reescrevemos a função de onda HF (2.13) na forma

$$\Phi_0 = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{i=1}^{N!} (-1)^{p_i} \mathcal{P}_i \{ \chi_1(\mathbf{x}_1) \chi_2(\mathbf{x}_2) \dots \chi_N(\mathbf{x}_N) \} \quad (2.14)$$

onde \mathcal{P}_i é o operador que gera a i -ésima permutação dos índices de \mathbf{x} e p_i é o número de trocas necessárias para transformar a sequência original 1, 2, 3, ..., N, na i -ésima permutação. Esta forma é equivalente à forma determinantal.

Agora calcularemos o valor esperado do operador Hamiltoniano (2.12). Pode-se observar que o operador \hat{H} pode ser separado em duas partes como mostrado a seguir:

$$\hat{H} = O_1 + O_2 \quad (2.15)$$

onde

$$O_1 = \sum_{i=1}^N h(i) \quad (2.16)$$

com

$$h(i) = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \frac{1}{r_{iA}} \quad (2.17)$$

e

$$O_2 = \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (2.18)$$

Vamos considerar inicialmente o cálculo de

$$\langle \Phi_0 | O_1 | \Phi_0 \rangle = \langle \Phi_0 | h(1) + \dots + h(N) | \Phi_0 \rangle \quad (2.19)$$

Como os elétrons são indistinguíveis, devemos ter

$$\langle \Phi_0 | h(1) | \Phi_0 \rangle = \langle \Phi_0 | h(2) | \Phi_0 \rangle = \dots = \langle \Phi_0 | h(N) | \Phi_0 \rangle \quad (2.20)$$

de forma que

$$\begin{aligned} \langle \Phi_0 | O_1 | \Phi_0 \rangle &= N \langle \Phi_0 | h(1) | \Phi_0 \rangle \\ &= N \times \frac{1}{N!} \sum_{i=1}^{N!} \sum_{j=1}^{N!} (-1)^{p_i} (-1)^{p_j} \\ &\quad \times \langle \mathcal{P}_i \chi_1(1) \chi_2(2) \dots \chi_N(N) | h(1) | \mathcal{P}_j \chi_1(1) \chi_2(2) \dots \chi_N(N) \rangle \end{aligned} \quad (2.21)$$

A integração sobre as coordenadas dos elétrons 2, 3, ..., N só será diferente de zero se cada um desses elétrons ocupar o mesmo spin-orbital nas permutações \mathcal{P}_i e \mathcal{P}_j . Mas se os elétrons 2, 3, ..., N ocuparem os mesmos spin-orbitais em ambas as permutações, o elétron 1 também terá que ocupar o mesmo spin-orbital (o que sobrou). Assim as permutações \mathcal{P}_i e \mathcal{P}_j terão que ser iguais, e portanto

$$\begin{aligned} \langle \Phi_0 | O_1 | \Phi_0 \rangle &= \frac{1}{(N-1)!} \\ &\quad \times \sum_{j=1}^{N!} \langle \mathcal{P}_j \chi_1(1) \chi_2(2) \dots \chi_N(N) | h(1) | \mathcal{P}_j \chi_1(1) \chi_2(2) \dots \chi_N(N) \rangle. \end{aligned} \quad (2.22)$$

Quando se soma considerando todas as permutações, o elétron 1 ocupa cada spin-orbital a $\{a = 1, 2, \dots, N\}$ $(N-1)!$ vezes, com as integrais sobre os elétrons 2, 3, ..., N iguais a 1. Assim

$$\langle \Phi_0 | O_1 | \Phi_0 \rangle = (N-1)! \times \frac{1}{(N-1)!} \sum_{a=1}^N \langle \chi_a(1) | h(1) | \chi_a(1) \rangle \quad (2.23)$$

Definindo a notação

$$\langle a | h | a \rangle = \langle \chi_a | h | \chi_a \rangle = \langle \chi_a(1) | h(1) | \chi_a(1) \rangle \quad (2.24)$$

Podemos escrever

$$\langle \Phi_0 | O_1 | \Phi_0 \rangle = \sum_{a=1}^N \langle a | h | a \rangle. \quad (2.25)$$

Considere agora a integral de dois elétrons

$$\langle \Phi_0 | O_2 | \Phi_0 \rangle = \left\langle \Phi_0 \left| \frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{r_{13}} + \dots \right| \Phi_0 \right\rangle \quad (2.26)$$

como os elétrons são indistinguíveis, podemos escrever

$$\left\langle \Phi_0 \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \Phi_0 \right\rangle = \left\langle \Phi_0 \left| \frac{1}{r_{13}} \right| \Phi_0 \right\rangle = \dots \quad (2.27)$$

De forma que

$$\langle \Phi_0 | O_2 | \Phi_0 \rangle = \frac{N(N-1)}{2} \left\langle \Phi_0 \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \Phi_0 \right\rangle \quad (2.28)$$

onde $N(N-1)/2$ é o número de elementos que aparecem na Eq. (2.26). Assim

$$\begin{aligned} \langle \Phi_0 | O_2 | \Phi_0 \rangle &= \frac{N(N-1)}{2} \frac{1}{N!} \times \sum_{i=1}^{N!} \sum_{j=1}^{N!} (-1)^{p_i} (-1)^{p_j} \\ &\times \left\langle \mathcal{P}_i \chi_1(1) \chi_2(2) \dots \chi_N(N) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \mathcal{P}_j \chi_1(1) \chi_2(2) \dots \chi_N(N) \right\rangle \end{aligned} \quad (2.29)$$

Uma vez que o operador $1/r_{12}$ só envolve os elétrons 1 e 2, os elétrons 3, 4, ..., N devem ocupar os mesmos spin-orbitais nas duas permutações. Se os elétrons 1 e 2 ocuparem, respectivamente, os orbitais a e b $\{a, b = 1, 2, \dots, N\}$ na permutação \mathcal{P}_i , existem duas possibilidades para a permutação \mathcal{P}_j ; (1) o elétron 1 ocupa o orbital a e o elétron 2 ocupa o orbital b , de forma que $\mathcal{P}_j = \mathcal{P}_i$; (2) o elétron 1 ocupa o orbital b e o elétron 2 ocupa o orbital a , de forma que \mathcal{P}_j difere de \mathcal{P}_i pela troca das coordenadas dos elétrons 1 e 2. Como existem $(N-2)!$ maneiras diferentes de arranjar os elétrons 3, 4, ..., N nos $N-2$ spin-orbitais restantes e como as integrais sobre as coordenadas desses elétrons são iguais a 1, podemos escrever

$$\begin{aligned} \langle \Phi_0 | O_2 | \Phi_0 \rangle &= (N-2)! \frac{N(N-1)}{2} \\ &\times \frac{1}{N!} \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \left\langle \chi_a(1) \chi_b(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \chi_a(1) \chi_b(2) - \chi_b(1) \chi_a(2) \right\rangle \end{aligned} \quad (2.30)$$

Definindo a notação

$$\langle ab|cd \rangle = \left\langle \chi_a(1) \chi_b(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \chi_c(1) \chi_d(2) \right\rangle \quad (2.31)$$

podemos escrever

$$\langle \Phi_0 | O_2 | \Phi_0 \rangle = \frac{1}{2} \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N (\langle ab|ab \rangle - \langle ab|ba \rangle) \quad (2.32)$$

Definindo a notação

$$\langle ab||ab \rangle = \langle ab|ab \rangle - \langle ab|ba \rangle \quad (2.33)$$

Podemos escrever

$$\langle \Phi_0 | O_2 | \Phi_0 \rangle = \frac{1}{2} \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \langle ab||ab \rangle \quad (2.34)$$

Dos resultados (2.25) e (2.34), podemos escrever o valor esperado do operador \hat{H} como

$$E = \langle \Phi_0 | \hat{H} | \Phi_0 \rangle = \sum_{a=1}^N \langle a|h|a \rangle + \frac{1}{2} \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \langle ab||ab \rangle$$

ou

$$E = \langle \Phi_0 | \hat{H} | \Phi_0 \rangle = \sum_a \langle a|h|a \rangle + \frac{1}{2} \sum_{a,b} \langle ab||ab \rangle \quad (2.35)$$

Adotaremos que a ausência de limites no somatório implica que a e b variam de 1 até N .

Agora, vamos obter uma equação de autovalores para os spin-orbitais moleculares. Para isso faremos uso do teorema variacional (Levine 2000; Szabo e Ostlund, 1996; Vianna, Fazzio e Canuto, 2004) que afirma que, dada uma função de

onda normalizada, Φ_0 , que satisfaz as condições de contorno apropriadas para o problema de interesse, o valor esperado do operador Hamiltoniano é um limite superior para a energia exata do estado fundamental, ou seja,

$$\langle \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle \geq E_{Exata} \quad (2.36)$$

A ideia do método HF é combinar o princípio variacional com a suposição de que a função de onda que descreve o sistema molecular é um determinante de Slater. Assim, em algum sentido, podemos dizer que a melhor função de onda é aquela que conduz a um mínimo valor médio do operador Hamiltoniano, que neste contexto, é o funcional dos spin-orbitais moleculares. Desta forma, devemos minimizar o funcional em (2.35) sob a restrição de que os spin-orbitais moleculares permaneçam ortonormais, ou seja,

$$\langle \chi_a | \chi_b \rangle - \delta_{ab} = 0 \quad (2.37)$$

Podemos resolver este tipo de problema, onde condições de vínculo se fazem presentes, utilizando-se a técnica dos multiplicadores indeterminados de Lagrange (Thornton e Marion, 2004). O método consiste em minimizar o funcional

$$\mathcal{L}[\chi] = E[\chi] - \sum_{a,b} \epsilon_{ab} (\langle \chi_a | \chi_b \rangle - \delta_{ab}) \quad (2.38)$$

onde os coeficientes ϵ_{ab} são os multiplicadores de Lagrange.

Se cada um dos spin-orbitais sofrer uma pequena variação $\delta\chi$, então \mathcal{L} sofrerá uma variação $\delta\mathcal{L}$. De modo que teremos

$$\begin{aligned} \delta\mathcal{L} = & \sum_a \langle \delta\chi_a | h | \chi_a \rangle + \sum_{a,b} \{ \langle \delta\chi_a \chi_b | \chi_a \chi_b \rangle - \langle \delta\chi_a \chi_b | \chi_b \chi_a \rangle \} \\ & - \sum_{a,b} \epsilon_{ab} \langle \delta\chi_a | \chi_b \rangle + \text{complexo conjugado} \end{aligned} \quad (2.39)$$

Definindo os operadores de Coulomb, \mathcal{J}_b , e de troca, \mathcal{K}_b , através das expressões

$$\mathcal{J}_b(1)\chi_a(1) = \left\langle \chi_b(1) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \chi_b(1) \right\rangle \chi_a(1) \quad (2.40)$$

$$\mathcal{K}_b(1)\chi_a(1) = \left\langle \chi_b(1) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \chi_a(1) \right\rangle \chi_b(1) \quad (2.41)$$

podemos escrever

$$\delta\mathcal{L} = \sum_a \langle \delta\chi_a(1) | \left\{ \left[h(1) + \sum_b [J_b(1) - \mathcal{K}_b(1)] \right] | \chi_a(1) \rangle - \sum_b \epsilon_{ab} | \chi_b(1) \rangle \right\} + \text{complexo conjugado} \quad (2.42)$$

Para que \mathcal{L} seja um mínimo devemos ter $\delta\mathcal{L} = 0$. Como $\delta\chi_a$ é arbitrário, podemos fazer

$$\left\{ h(1) + \sum_b [J_b(1) - \mathcal{K}_b(1)] \right\} \chi_a(1) = \sum_b \epsilon_{ab} \chi_b(1) \quad (2.43)$$

A quantidade entre chaves

$$\mathcal{F} = h(1) + \sum_b [J_b(1) - \mathcal{K}_b(1)] \quad (2.44)$$

é o chamada operador de Fock. Em termos deste operador, podemos escrever

$$\mathcal{F}(1)\chi_a(1) = \sum_b \epsilon_{ab}\chi_b(1) \quad (2.45)$$

A equação (2.45) pode ser simplificada utilizando-se uma transformação unitária. Sem nos ater a muitos detalhes, teremos que (Morgon e Coutinho, 2007)

$$\epsilon'_{ab} = \epsilon'_{a}\delta_{ab}. \quad (2.46)$$

Dessa forma a Eq. (2.45) pode ser reescrita como

$$\mathcal{F}(1)\chi'_a(1) = \sum_b \epsilon'_{a}\delta_{ab}\chi'_b(1) = \epsilon'_{a}\chi'_a(1) \quad (2.47)$$

Suprimindo as linhas, podemos escrever

$$\mathcal{F}(1)\chi_a(1) = \epsilon_a\chi_a(1) \quad (2.48)$$

que é chamada equação canônica de Hartree-Fock. Os spin-orbitais obtidos são chamados spin-orbitais canônicos.

Por meio de (2.48) obtemos

$$\epsilon_a = \left\langle \chi_a(1) \left| h(1) + \sum_b [J_b(1) - \mathcal{K}_b(1)] \chi_a(1) \right. \right\rangle, \quad (2.49)$$

que é uma expressão para as energias orbitais.

Usando as definições dos operadores de Coulomb e de troca, é fácil verificar que

$$\epsilon_a = \langle a|h|a\rangle + \sum_b \langle ab||ab\rangle \quad (2.50)$$

aplicando \sum_a em (2.50), teremos

$$\sum_a \epsilon_a = \sum_a \langle a|h|a\rangle + \sum_{a,b} \langle ab||ab\rangle \quad (2.51)$$

Da Eq. (2.34), temos que

$$E = \sum_a \epsilon_a - \frac{1}{2} \sum_{a,b} \langle ab||ab\rangle \quad (2.52)$$

Notamos, portanto que a energia eletrônica total não é igual à soma das energias orbitais. As energias orbitais são autovalores do operador de Fock que inclui a energia de repulsão entre um dado elétron e todos os demais. Desta forma, somar as energias orbitais implica em contar a energia de repulsão elétron-elétron total duas vezes. Para compensar a contagem dupla, a energia de repulsão elétron-elétron deve ser subtraída.

A respeito da Equação de HF podemos fazer duas observações. Primeiro, o operador de HF depende das soluções da equação. Segundo, existe uma equação para cada orbital que depende dos outros orbitais através do operador de HF. Sendo assim, as equações devem ser resolvidas de forma acoplada, através de aproximações sucessivas. Por isso, se diz que o método HF é um método autoconsistente, ou seja, no processo iterativo os χ 's que são soluções da equação de Hartree-Fock devem ser os mesmos χ 's a partir dos quais se obteve o operador de Fock.

2.2.4 - O Método de Roothaan

A equação de HF pode ser resolvida numericamente para sistemas atômicos ou moleculares com poucos elétrons, porém para sistemas maiores este tipo de solução não é viável. Uma alternativa, inicialmente proposta por Slater (1929) e posteriormente formalizada por Roothaan (1951), é expandir a parte espacial dos spin-orbitais moleculares em termos de um conjunto de funções de base conhecidas. Isto leva à equação de Hartree-Fock-Roothaan no caso restrito.

2.2.5 – Hartree-Fock restrito

Se o sistema de interesse possuir um número par de elétrons e o estado eletrônico for de camada fechada, é conveniente fazer a restrição de cada orbital espacial que esteja associado a dois elétrons, um com spin α , spin “para cima”, e o outro com spin β , spin “para baixo”; este método é chamado de Hartree-Fock Restrito (RHF).

Os spin-orbitais moleculares podem ser separados escrevendo-se

$$\chi_a(x_1) = \phi_p(r_1)\alpha(1) \quad \text{ou} \quad \chi_a(x_1) = \phi_p(r_1)\beta(1)$$

Nesta seção, vamos reescrever a equação de Hartree-Fock em um formato onde somente as partes espaciais dos spin-orbitais moleculares se fazem presentes. Por simplicidade, vamos supor que o sistema de interesse seja um singlete de camadas fechadas onde cada orbital molecular está ocupado por dois elétrons, um com spin α e o outro com spin β (Roothaan, 1951). Neste caso os spin-orbitais podem ser escritos como $\chi_1 = \phi_1\alpha$, $\chi_2 = \phi_1\beta$, $\chi_3 = \phi_2\alpha$, $\chi_4 = \phi_2\beta$, e assim por diante.

Da definição (2.44), a eq. (2.48) pode ser escrita como

$$h(1)\chi_a(1) + \sum_b \left\{ \left\langle \chi_b(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \chi_b(2) \right\rangle \chi_a(1) - \left\langle \chi_b(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \chi_a(2) \right\rangle \chi_b(1) \right\} = \epsilon_a \chi_a(1) \quad (2.53)$$

Supondo que $\chi_a = \phi_p\alpha$ (o mesmo resultado seria obtido se fizéssemos $\chi_a = \phi_p\beta$), temos

$$\begin{aligned}
h(1)\phi_p(1)\alpha(1) + \sum_{q=1}^{N/2} \left\{ \left\langle \phi_q(2)\alpha(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \phi_q(2)\alpha(2) \right\rangle \phi_p(1)\alpha(1) \right. \\
\left. - \left\langle \phi_q(2)\alpha(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \phi_p(2)\alpha(2) \right\rangle \phi_q(1)\alpha(1) \right\} \\
+ \sum_{q=1}^{N/2} \left\{ \left\langle \phi_q(2)\beta(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \phi_q(2)\beta(2) \right\rangle \phi_p(1)\alpha(1) \right. \\
\left. - \left\langle \phi_q(2)\beta(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \phi_p(2)\alpha(2) \right\rangle \phi_q(1)\beta(1) \right\} = \epsilon_p \phi_p(1)\alpha(1) \quad (2.54)
\end{aligned}$$

onde no primeiro somatório fizemos $\chi_b = \phi_q\alpha$ e no segundo fizemos $\chi_b = \phi_q\beta$.

Multiplicando a equação acima á esquerda por $\alpha^*(1)$ e integrando na coordenada de spin, temos

$$\begin{aligned}
h(1)\phi_p(1) + \sum_{q=1}^{N/2} \left\{ \left\langle 2\phi_q(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \phi_q(2) \right\rangle \right. \\
\left. - \left\langle \phi_q(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \phi_p(2) \right\rangle \phi_q(1) \right\} = \epsilon_p \phi_p(1) \quad (2.55)
\end{aligned}$$

onde usamos o fato de que $\langle \alpha|\alpha \rangle = \langle \beta|\beta \rangle = 1$ e $\langle \alpha|\beta \rangle = \langle \beta|\alpha \rangle = 0$.

Definindo os operadores de Coulomb e de troca para camadas fechadas através das expressões

$$J_q(1)\phi_p(1) = \left\langle \phi_q(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \phi_q(2) \right\rangle \phi_p(1) \quad (2.56)$$

$$\mathcal{K}_q(1)\phi_p(1) = \left\langle \phi_q(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \phi_p(2) \right\rangle \phi_q(1) \quad (2.57)$$

e o operador de Fock espacial para camadas fechadas como

$$\mathcal{F} = h(1) + \sum_{q=1}^{N/2} [2J_q(1) - \mathcal{K}_q(1)]. \quad (2.58)$$

Podemos escrever a equação de Hartree-Fock espacial para camadas fechadas como

$$f(1)\phi_p(1) = \epsilon_p \phi_p(1). \quad (2.59)$$

Esta equação tem um formato muito parecido com o da eq.(2.47) mas envolve somente as partes espaciais dos spin-orbitais moleculares.

Como mencionado, o método RHF é usado se o sistema de interesse possuir um número par de elétrons e o estado eletrônico for de camada fechada. Mas, pode ser que nenhuma restrição seja feita aos orbitais moleculares, neste caso usamos o método Hartree-Fock não Restrito (UHF) (Pople e Nesbet, 1954). Em geral este esquema é conveniente para sistemas de camada aberta. Sistemas de camada aberta também podem ser descritos por uma função de onda do tipo restrito, onde as partes espaciais dos spin-orbitais duplamente ocupados são forçadas a serem as mesmas. Neste caso o método a ser usado é o método Hartree-Fock Restrito para Camada Aberta (ROHF) (Roothaan, 1960). Visto que não usamos o método UHF na construção das bases geradas neste trabalho, não será apresentada nesta dissertação a demonstração deste método. Para detalhes sobre o método ROHF ver (Roothaan, 1960).

2.2.6 – A Equação de HF-Roothaan

Nesta seção vamos apresentar uma formalidade do método HF que tem como essência a expansão dos orbitais moleculares em termos de um conjunto de funções de base conhecidas $\{g_v(r)\}$. A ideia é escrever os orbitais moleculares como

$$\phi(r) = \sum_{v=1}^k C_{vp} g_v(r) \quad (2.60)$$

onde k é o número de funções do conjunto e os C_{vp} 's são coeficientes a serem determinados.

Substituindo a expansão (2.60) na equação de Hartree-Fock (2.59), temos

$$f(1) \sum_{v=1}^k C_{vp} g_v(r_1) = \epsilon_p \sum_{v=1}^k C_{vp} g_v(r_1)$$

Multiplicando por $g_\mu^*(r_1)$ e integrando, temos

$$\sum_{v=1}^k C_{vp} \langle g_\mu(1) | f(1) | g_v(1) \rangle = \epsilon_p \sum_{v=1}^k C_{vp} \langle g_\mu(1) | g_v(1) \rangle \quad (2.61)$$

onde $g_v(1) \equiv g_v(r_1)$.

Definindo os elementos da matriz de superposição como $S_{\mu\nu} = \langle g_\mu(1) | g_\nu(1) \rangle$ e da matriz de Fock como $F_{\mu\nu} = \langle g_\mu(1) | f(1) | g_\nu(1) \rangle$ podemos escrever

$$\sum_{v=1}^k F_{\mu v} C_{vp} = \epsilon_p \sum_{v=1}^k S_{\mu v} C_{vp} \quad (2.62)$$

Em forma matricial,

$$FC = SC\epsilon \quad (2.63)$$

onde C é uma matriz quadrada $k \times k$ para a expansão dos coeficientes C_{vp} (Szabo e Ostlund, 1996)

$$C = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & \cdots & C_{1k} \\ C_{21} & C_{22} & \cdots & C_{2k} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ C_{k1} & C_{k2} & \cdots & C_{kk} \end{pmatrix}$$

e ϵ_p é uma matriz diagonal que contém as energias orbitais: $\epsilon_{pq} = \epsilon_p \delta_{pq}$.

$$\epsilon = \begin{pmatrix} \epsilon_1 & & & 0 \\ & \epsilon_2 & & \\ & & \ddots & \\ 0 & & & \epsilon_k \end{pmatrix}$$

Esta equação matricial é comumente chamada de equação de Hartree-Fock-Roothaan (HFR).

Vamos obter agora uma expressão para a matriz de Fock em termos de integrais de 1 e 2 elétrons envolvendo as funções de base. Da definição do operador de Fock (2.58), podemos escrever

$$\begin{aligned} f(1)g_v(1) &= h(1)g_v(1) + \sum_{q=1}^{N/2} \left\langle \phi_q(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \phi_q(2) \right\rangle g_v(1) \\ &\quad - \sum_{q=1}^{N/2} \left\langle \phi_q(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| g_v(2) \right\rangle \phi_q(1) \end{aligned} \quad (2.64)$$

Multiplicando por $g_\mu^*(1)$ e integrando, e depois substituindo $\phi_q(r)$ através da expansão (2.59), teremos

$$\begin{aligned}
 F_{\mu\nu} = & \langle g_\mu(1) | h(1) | g_\nu(1) \rangle \\
 & + 2 \sum_{q=1}^{N/2} \sum_{\lambda,\sigma} C_{\lambda q}^* C_{\sigma q} \left\langle g_\mu(1) g_\lambda(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| g_\nu(1) g_\sigma(2) \right\rangle - \\
 & - \sum_{q=1}^{N/2} \sum_{\lambda,\sigma} C_{\lambda q}^* C_{\sigma q} \left\langle g_\mu(1) g_\lambda(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| g_\sigma(2) g_\nu(2) \right\rangle \quad (2.65)
 \end{aligned}$$

Definindo os elementos da matriz Hamiltoniana de caroço como

$$H_{\mu\nu} = \langle g_\mu(1) | h(1) | g_\nu(1) \rangle$$

e os elementos da matriz densidade como

$$P_{\sigma\mu} = 2 \sum_{q=1}^{N/2} C_{\lambda q}^* C_{\sigma q}$$

podemos escrever

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu} + G_{\mu\nu}$$

onde

$$G_{\mu\nu} = \sum_{\lambda,\sigma} P_{\sigma\mu} [\langle \mu\lambda | \sigma\nu \rangle - \frac{1}{2} \langle \mu\lambda | \nu\sigma \rangle]$$

é a parte da matriz de Fock que envolve a integral de dois elétrons.

Duas observações devem ser feitas a respeito da equação de HFR. Primeiro F depende de C , de maneira que esta equação matricial deve ser resolvida de forma autoconsistente. Além disso, na maioria das vezes, o conjunto de funções de base não é ortogonal, de forma que a matriz S não é diagonal. Esta dificuldade pode ser contornada fazendo-se uma transformação linear sobre o conjunto de funções de base. A ideia é expandir os orbitais moleculares em termos de um novo conjunto de funções de base $\{g'_\nu(r)\}$.

A equação de HFR toma a forma simples (Morgon e Coutinho 2007; Jensen 1999)

$$F' C' = C' \epsilon$$

Esta equação tem a forma de uma equação de autovalor matricial canônica que pode ser resolvida com relativa facilidade. Vale a pena mencionar que, pelo fato de F' depender de C' , uma vez que F depende de C , ela deve ser resolvida de forma iterativa (autoconsistente).

A energia eletrônica para estados de camadas fechadas (Morgon e Coutinho, 2007)

$$E = 2 \sum_p h_{pp} + \sum_{p,q} (2J_{pq} - \mathcal{K}_{pq}) \quad (2.66)$$

onde

$$h_{pp} = \langle p|h|p \rangle; \quad J_{pq} = \langle pq|pq \rangle; \quad \mathcal{K}_{pq} = \langle pq|qp \rangle$$

pode ser reescrita em termos das matrizes H, F e P . O termo de caroço pode ser escrito como

$$2 \sum_p h_{pp} = \sum_{\nu,\mu} P_{\mu\nu} H_{\nu\mu}$$

O termo de Coulomb é dado por

$$\sum_{p,q} 2J_{pq} = \frac{1}{2} \sum_{\mu,\nu} P_{\mu\nu} \sum_{\lambda,\sigma} P_{\sigma\lambda} \langle \nu\lambda|\mu\sigma \rangle$$

E o termo de troca é dado por

$$\sum_{p,q} \mathcal{K}_{pq} = \frac{1}{4} \sum_{\mu,\nu} P_{\mu\nu} \sum_{\lambda,\sigma} P_{\sigma\lambda} \langle \nu\lambda|\sigma\mu \rangle$$

de forma que o termo que envolve integrais de dois elétrons em (2.64) pode ser escrito como

$$\sum_{p,q} (2J_{pq} - \mathcal{K}_{pq}) = \frac{1}{2} \sum_{\mu,\nu} P_{\mu\nu} \sum_{\lambda,\sigma} P_{\sigma\lambda} \left(\langle \nu\lambda|\mu\sigma \rangle - \frac{1}{2} \langle \nu\lambda|\sigma\mu \rangle \right) = \frac{1}{2} \sum_{\mu,\nu} P_{\mu\nu} G_{\nu\mu}$$

e portanto

$$E = \sum_{\nu,\mu} P_{\mu\nu} \left(H_{\nu\mu} + \frac{1}{2} G_{\nu\mu} \right) = \frac{1}{2} \sum_{\nu,\mu} P_{\mu\nu} (2H_{\nu\mu} + G_{\nu\mu}) = \frac{1}{2} \sum_{\nu,\mu} P_{\mu\nu} (H_{\nu\mu} + F_{\nu\mu}) \quad (2.67)$$

2.2.7- Energia de Correlação Eletrônica

O método HF possui algumas limitações como:

- Imprecisão associada à expansão em um conjunto de funções de base finito. Visto que um conjunto de funções de base completo deve possuir um número infinito de funções, o que impossibilita o uso desse método em um cálculo exato. Na prática os conjuntos de funções devem ser finitos e é necessário estabelecer um compromisso entre precisão e custo computacional.
- Outra limitação do método se deve à suposição de que a função de onda que descreve o sistema pode ser representada por um único determinante de Slater. Na verdade, uma função de onda antissimétrica geral pode ser escrita em termos de um conjunto completo de determinantes, porém no método de HF somente um determinante é considerado. Fisicamente falando, cada elétron está sujeito a um potencial efetivo, chamado potencial autoconsistente, que considera suas interações com os outros elétrons através de uma média, mas os detalhes das interações particulares entre cada par de elétrons ficam perdidos.

A energia de correlação é a diferença entre a energia exata (não relativística) e a energia de HF (Löwdin, 1959):

$$E_{corr} = E_{exata} - E_{HF} \quad (2.68)$$

Apesar de frequentemente pequena em comparação com a energia total do sistema, a energia de correlação eletrônica é essencial para a descrição dos processos eletrônicos e a sua exclusão pode levar a resultados incorretos.

2.3- Teoria de Perturbação de Møller-Plesset de 2ª Ordem

Nesta seção será mostrado como a energia de correlação eletrônica, pode ser obtida através da teoria de perturbação (Schrödinger, 1926). Para isto vamos particularizar, para o caso específico de um sistema atômico ou molecular, as expressões gerais de perturbação de Rayleigh-Schrödinger (*Rayleigh-Schrödinger Perturbation Theory - RSPT*), cuja ideia central é dividir o Hamiltoniano em uma parte principal que possui autofunções conhecidas, chamada Hamiltoniano não perturbado, e uma parte restante, chamada perturbação. Por fim apresentaremos a correção de segunda ordem para o método de Møller-Plesset.

2.3.1 – A partição de Møller-Plesset

O primeiro passo no desenvolvimento de uma teoria de perturbação para sistemas moleculares é a escolha da partição do Hamiltoniano eletrônico dado na Eq. (2.12). Uma opção interessante é definir o Hamiltoniano não perturbado como

$$H^{(0)} = \sum_{i=1}^N \mathcal{F}(i) \quad (2.69)$$

onde \mathcal{F} é o operador de Fock definido na Eq. (2.43). Note que a soma em i é sobre os elétrons do sistema. Esta escolha é conhecida como partição Møller-Plesset (1934) e a teoria de perturbação obtida é chamada de perturbação de Møller-Plesset (MP). Faremos nossa discussão em termos dos spin-orbitais, de forma que os resultados são válidos tanto para RHF (Roothaan, 1951) como para UHF (Pople e Nesbet, 1954).

Fazendo $H^{(0)}$ atuar na função de onda HF, Φ_0 , obtemos

$$H^{(0)}\Phi_0 = \sum_c \epsilon_c \Phi_0 \quad (2.70)$$

de forma que Φ_0 é a autofunção de $H^{(0)}$ com autovalor $\sum_c \epsilon_c$, onde a soma em c abrange os spin-orbitais presentes no determinante HF.

2.3.1.1- Determinantes excitados

Para obter o espectro completo de $H^{(0)}$, vamos utilizar o conceito de determinantes excitados. A ideia é a seguinte: em cálculo SCF, realizado como um conjunto de k funções de base, obtém-se um total de $2k$ spin-orbitais moleculares, dos quais somente os N spin-orbitais de menor energia são incluídos no determinante HF. Estes são chamados spin-orbitais ocupados. Os $2k - N$ spin-orbitais restantes são chamados spin-orbitais virtuais. Um determinante excitado é constituído trocando-se um ou mais spin-orbitais ocupados, aqui representados pelas letras a, b, c, \dots , por spin-orbitais virtuais, indicados por r, s, t, \dots . A notação Φ_a^r indica um determinante, onde o spin-orbital ocupado a foi substituído pelo spin-orbital virtual r . Um determinante deste tipo é chamado de simplesmente excitado. Da mesma forma, Φ_{ab}^{rs} indica um determinante onde os spin-orbitais ocupados a e b foram substituídos pelos spin-orbitais virtuais r e s . Determinantes deste tipo são denominados duplamente excitados. Determinantes com substituições de ordem superiores são constituídos de forma análoga. Para completar a ideia, observe que os determinantes excitados também são autofunções de $H^{(0)}$. Consideremos, por exemplo, o caso de Φ_a^r . Como o spin-orbital a foi removido e o spin-orbital r foi incluído em seu lugar, temos

$$H^{(0)}\Phi_a^r = \sum_c (\epsilon_c - \epsilon_a + \epsilon_r)\Phi_a^r \quad (2.71)$$

Analogamente

$$H^{(0)}\Phi_{ab}^{rs} = \sum_c (\epsilon_c - \epsilon_a - \epsilon_b + \epsilon_r + \epsilon_s)\Phi_{ab}^{rs} \quad (2.72)$$

e assim por diante. Então o conjunto completo das autofunções do operador $H^{(0)}$, que podem ser geradas a partir de um dado conjunto de funções de base, é constituído do determinante HF mais os determinantes excitados. Portanto, as correções perturbativas na energia e na função de onda para um sistema de muitos elétrons podem ser obtidas a partir destes determinantes.

A definição do hamiltoniano não perturbado, dada pela equação (2.69), implica na perturbação

$$V = H - H^{(0)} = \sum_i h(i) + \sum_{i < j} \frac{1}{r_{ij}} - \sum_i F(i) \quad (2.73)$$

da eq.(2.44), teremos que

$$V = \sum_{i<j} \frac{1}{r_{ij}} - \sum_i v^{HF}(i) \quad (2.74)$$

onde

$$v^{HF}(i) = \sum_c (J_c - \mathcal{K}_c). \quad (2.75)$$

O primeiro termo de V dá a interação exata elétron-elétron, enquanto o segundo conta esta interação duas vezes na forma de uma média. Portanto V tem o papel de corrigir a contagem dupla da interação elétron-elétron em $H^{(0)}$ e, ao mesmo tempo, dar uma descrição detalhada das interações individuais entre os elétrons.

Para calcular as correções perturbativas na energia, necessitamos calcular elementos de matriz dos tipos $\langle \Phi | O_1 | \tilde{\Phi} \rangle$ e $\langle \Phi | O_2 | \tilde{\Phi} \rangle$, onde Φ e $\tilde{\Phi}$ denotam as autofunções de $H^{(0)}$ (o determinante HF e os determinantes excitados),

$$O_1 = \sum_i v^{HF}(i) \quad (2.76)$$

e

$$O_2 = \sum_{i<j} \frac{1}{r_{ij}} \quad (2.77)$$

Desta forma,

$$\langle \Phi | V | \tilde{\Phi} \rangle = \langle \Phi | O_1 - O_2 | \tilde{\Phi} \rangle \quad (2.78)$$

2.3.2 – Regras de Slater-Condon

A obtenção de regras para o cálculo dos elementos de matriz de O_1 e O_2 é conhecida como regras de Slater-Condon (Szabo e Ostlund, 1989). Por conveniência, nossa análise será de acordo com o número de orbitais em que os determinantes Φ e $\tilde{\Phi}$ são diferentes. Como os spin-orbitais presentes em Φ e $\tilde{\Phi}$ podem ser tanto ocupados como virtuais vamos denotá-los por m, n, p, \dots .

No caso, em que $\Phi = \tilde{\Phi}$, assim como demonstrado em (2.25) e (2.34), podemos fazer

$$\langle \Phi | O_1 | \Phi \rangle = \sum_m \langle m | v^{HF} | m \rangle \quad (2.79)$$

$$\langle \Phi | O_2 | \Phi \rangle = \frac{1}{2} \sum_{m,n} \langle mn | mn \rangle \quad (2.80)$$

onde m e n indicam spin-orbitais presentes no determinante Φ . Usando as definições de J_c e \mathcal{K}_c dadas em (2.39) e (2.40), temos

$$\langle \Phi | O_1 | \Phi \rangle = \sum_c \langle m | J_c - \mathcal{K}_c | m \rangle = \sum_m \sum_c \langle mc | mc \rangle \quad (2.81)$$

Podemos notar que m pode ser tanto um spin-orbital ocupado quanto um spin-orbital virtual, ao passo que c é obrigatoriamente um spin-orbital ocupado.

Consideraremos agora o caso em que Φ e $\tilde{\Phi}$ diferem por um spin-orbital. Por exemplo, supomos que Φ inclui o spin-orbital χ_p e $\tilde{\Phi}$ inclui o spin-orbital χ_q , como todos os outros spin-orbitais iguais. Seguindo o raciocínio da seção (2.2.3), podemos escrever

$$\begin{aligned} \langle \Phi | O_1 | \tilde{\Phi} \rangle &= \\ &= N \times \frac{1}{N!} \sum_{i=1}^{N!} \sum_{j=1}^{N!} (-1)^{p_i} (-1)^{p_j} \\ &\quad \times \langle \mathcal{P}_i \chi_p(1) \chi_2(2) \dots \chi_N(N) | v^{HF}(1) | \mathcal{P}_j \chi_q(1) \chi_2(2) \dots \chi_N(N) \rangle \end{aligned} \quad (2.82)$$

Realizando o mesmo tipo de cálculo na seção (2.2.3), temos

$$\langle \Phi | O_1 | \tilde{\Phi} \rangle = \langle p | v^{HF} | q \rangle = \langle p | J_c - \mathcal{K}_c | q \rangle = \sum_c \langle pc | qc \rangle \quad (2.83)$$

Para o operador de dois elétrons, temos

$$\langle \Phi | O_2 | \tilde{\Phi} \rangle = (N-2)! \frac{N(N-1)}{2} \sum_{i=1}^{N!} \sum_{j=1}^{N!} (-1)^{p_i} (-1)^{p_j}$$

$$\times \langle \mathcal{P}_i \chi_p(1) \chi_2(2) \dots \chi_N(N) | v^{HF}(1) | \mathcal{P}_j \chi_q(1) \chi_2(2) \dots \chi_N(N) \rangle \quad (2.84)$$

Neste caso, os orbitais diferentes χ_p e χ_q podem ser ocupados pelo elétron 1 ou pelo elétron 2. Os elétrons 3,4,... devem ocupar os mesmos spin-orbitais nas duas permutações, de forma que existem quatro possibilidades de arranjar os elétrons 1 e 2. Depois de fazer algumas análises sobre as possibilidades de arranjar os elétrons 1 e 2 veremos que (Morgon e Coutinho, 2007)

$$\langle \Phi | O_2 | \tilde{\Phi} \rangle = \sum_m \langle pm || qm \rangle \quad (2.85)$$

Onde $\chi_m = m$ é um dos spin-orbitais presentes, tanto em Φ quanto em $\tilde{\Phi}$.

Por fim, vamos analisar o caso em que Φ e $\tilde{\Phi}$ diferem por dois spin-orbitais. Por exemplo, Φ inclui os spin-orbitais χ_m e χ_n e $\tilde{\Phi}$ inclui os spin-orbitais χ_p e χ_q , com todos os outros spin-orbitais iguais. Neste caso

$$\langle \Phi | O_1 | \tilde{\Phi} \rangle = 0 \quad (2.86)$$

Porque, como O_1 é um operador de 1 elétron, é inevitável o aparecimento de integrais do tipo $\langle \chi_m(i) | \chi_p(i) \rangle$, que obviamente são nulas. Para O_2 temos

$$\begin{aligned} \langle \Phi | O_2 | \tilde{\Phi} \rangle &= \frac{N(N-1)}{2} \sum_{i=1}^{N!} \sum_{j=1}^{N!} (-1)^{p_i} (-1)^{p_j} \\ &\times \langle \mathcal{P}_i \chi_m(1) \chi_n(2) \dots \chi_N(N) | v^{HF}(1) | \mathcal{P}_j \chi_p(1) \chi_q(2) \dots \chi_N(N) \rangle \end{aligned} \quad (2.87)$$

Os elétrons 3,4,... devem ocupar os mesmos spin-orbitais nas duas permutações, e da mesma forma que antes, existem quatro possibilidades de arranjar os elétrons 1 e 2. O resultado final é (Morgon e Coutinho, 2007)

$$\langle \Phi | O_2 | \tilde{\Phi} \rangle = \langle mn || pq \rangle \quad (2.88)$$

Prosseguindo com nossa análise, é fácil concluir que se Φ e $\tilde{\Phi}$ diferem por três ou mais orbitais teremos $\langle \Phi | O_1 | \tilde{\Phi} \rangle = \langle \Phi | O_2 | \tilde{\Phi} \rangle = 0$.

Os resultados obtidos para os elementos de matriz de V dada pela Eq.(2.78) em cada caso são:

$$1. \Phi = \tilde{\Phi} = \Phi_0$$

Neste caso o elemento de matriz de V dado pela Eq. (2.81), onde m é um spin-orbital ocupado em Φ_0 que vamos denotar por a . Assim

$$\langle \Phi_0 | V | \Phi_0 \rangle = \langle \Phi_0 | O_1 - O_2 | \Phi_0 \rangle = \frac{1}{2} \sum_{a,c} \langle ac | | ac \rangle \quad (2.89)$$

$$2. \Phi = \Phi_0 \text{ e } \tilde{\Phi} = \Phi_a^r$$

Neste caso, os determinantes diferem por um orbital e os elementos de matriz O_1 e O_2 são dados pelas equações (2.85) e (2.86) com $p = a$ (ocupado) e $q = r$ (virtual).

$$\langle \Phi_0 | H | \Phi_a^r \rangle = \langle \Phi_0 | H^{(0)} | \Phi_a^r \rangle + \langle \Phi_0 | V | \Phi_a^r \rangle \quad (2.90)$$

$$3. \Phi = \Phi_0 \text{ e } \tilde{\Phi} = \Phi_{ab}^{rs}$$

Neste caso o elemento de matriz O_1 é zero e o elemento de matriz O_2 é dado pela Eq. (2.88) com $m = a, n = b, p = r$ e $q = s$. Assim

$$\langle \Phi_0 | V | \Phi_a^r \rangle = \langle \Phi_0 | O_2 | \Phi_{ab}^{rs} \rangle = \langle ab | | rs \rangle \quad (2.91)$$

Para determinantes com substituições de ordens mais altas temos

$$\langle \Phi_0 | V | \Phi_{abc}^{rst} \rangle = \langle \Phi_0 | O_2 | \Phi_{abcd}^{rstu} \rangle = \dots = 0 \quad (2.92)$$

porque nestes casos, os determinantes diferem por três ou mais spin-orbitais.

É importante salientar que elementos de matriz entre determinantes duplamente excitados e determinantes simplesmente, triplamente ou quadruplicamente excitados não são necessariamente nulos, porque podem diferir por dois spin-orbitais ou menos.

2.3.3 – As correções na energia MP

De acordo com a Eq. (2.70),

$$E_0^{(0)} = \sum_c \epsilon_c \quad (2.93)$$

A correção de primeira ordem é dada pela Eq. (2.89), de forma que a energia corrigida até a primeira ordem é dada por

$$E_0^{(0)} + E_0^{(1)} = \sum_c \epsilon_c - \frac{1}{2} \sum_{a,c} \langle ac || ac \rangle \quad (2.94)$$

De acordo com a Eq. (2.52), isto é exatamente a energia HF, o que significa que as correções na energia HF só são obtidas por MP a partir de segunda ordem.

Para a correção de segunda ordem. Como só os determinantes duplamente excitados interagem com o determinante Φ_0 , podemos escrever (ver Morgon e Coutinho, 2007)

$$E_0^{(2)} = \sum_{a<b} \sum_{r<s} \frac{|\langle \Phi_0 | V | \Phi_{ab}^{rs} \rangle|^2}{E_0^{(0)} - E_{ab}^{rs}} \quad (2.95)$$

O numerador desta equação é dado pela Eq. (2.91) e o denominador pelas equações (2.70) e (2.72). Usando estes resultados, obtemos

$$E_0^{(2)} = \sum_{a<b} \sum_{r<s} \frac{|\langle ab || rs \rangle|^2}{\epsilon_a + \epsilon_b - \epsilon_r - \epsilon_s} \quad (2.96)$$

Onde as restrições $a < b$ e $r < s$ têm o papel de evitar a inclusão da mesma substituição mais de uma vez. Como os termos com $a = b$ e $r = s$ são nulos, estas restrições podem ser relaxadas com o cuidado de se incluir um fator $1/2$ para cada uma delas. Fazendo assim, obtemos

$$E_0^{(2)} = \frac{1}{4} \sum_{a,b} \sum_{r,s} \frac{|\langle ab || rs \rangle|^2}{\epsilon_a + \epsilon_b - \epsilon_r - \epsilon_s} \quad (2.97)$$

que é conhecida como energia de segunda ordem na forma de Brandow (Brandow, 1967). Desta forma, a energia MP2 é definida através da expressão

$$E_{MP2} = E_{HF} + E_0^{(2)}.$$

Uma vez que a correção de primeira ordem apenas recupera a energia HF, a correção de segunda ordem na energia é na verdade a correção de mais baixa ordem da teoria de perturbação de MP. Correções de energia de ordem superiores a correções de energia de segunda ordem podem ser encontradas na referência (Morgon e Coutinho, 2007).

Um aspecto do método MP que deve ser mencionado, é o fato dele não ser variacional, o que significa que a energia obtida pode estar abaixo da energia exata. Isto sugere uma desvantagem em relação aos métodos variacionais. Na prática, esta desvantagem não se verifica, porque na maioria das vezes os fenômenos de interesse são descritos por propriedades para as quais não existe nenhum princípio variacional.

2.4 – Método Coordenada Geradora Hartree Fock

Em 1986, Mohallem e colaboradores deram uma interpretação contínua para a função de onda de um elétron na teoria HF, originando o método Coordenada Geradora Hartree Fock (GCHF). Este método teve como base os métodos Coordena Geradora (*Generator Coordinate, GC*) (Hill e Wheeler 1953; Griffin e Wheller, 1957) e HF (Fock, 1930 e Slater, 1930). No método GCHF a função de onda de um elétron é uma transformada integral

$$\psi_i = \int \phi_i(1; \alpha) f_i(\alpha) d\alpha \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (9.98)$$

em um sistema com n orbitais, $\phi_i(\alpha)$ são as funções geradoras, geralmente GTFs (Boys, 1950) ou STFs (Slater, 1930), $f_i(\alpha)$ são as funções peso e α é a coordenada geradora.

A função de onda total de um sistema de camada fechada de $2n$ elétrons pode ser escrita como um determinante de Slater

$$\Psi(1, 2, \dots, 2n) = |\psi_1(1)\psi_1(2) \dots \psi_n(2n)| \quad (2.99)$$

que é usada para construir o funcional da energia

$$E[f(\alpha)] = \frac{\langle \Psi | H | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \quad (2.100)$$

onde H é o Hamiltoniano do sistema. Minimizando o funcional da energia em relação à função peso

$$\frac{\delta E}{\delta f(\alpha)} = 0 \quad (2.101)$$

obtêm-se as equações de Griffin-Wheeler-Hartree-Fock (GWHF)

$$\int [F(\alpha, \beta) - \epsilon_i S(\alpha, \beta)] f_i(\beta) d\beta = 0 \quad (2.102)$$

onde os ϵ_i são as energias orbitais, $F(\alpha, \beta)$ é o núcleo de Fock e $S(\alpha, \beta)$ é o núcleo de recobrimento, $F(\alpha, \beta)$ e $S(\alpha, \beta)$ são dados pelas seguintes formas

$$F(\alpha, \beta) = h(\alpha, \beta) + \sum_{j=1}^n 2 J_j(\alpha, \beta) - \mathcal{K}_j(\alpha, \beta) \quad (2.103)$$

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

onde

$$\begin{bmatrix} h(\alpha, \beta) \\ J_j(\alpha, \beta) \\ \mathcal{K}_j(\alpha, \beta) \end{bmatrix} = \left\langle \phi_i(1; \alpha) \left| \begin{array}{c} \hat{h}(1) \\ \hat{J}(1) \\ \hat{\mathcal{K}}(1) \end{array} \right| \phi_i(1; \beta) \right\rangle \quad (2.104)$$

$J_j(\alpha, \beta)$ e $\mathcal{K}_j(\alpha, \beta)$ são os núcleos de Coulomb e de troca respectivamente. As expressões explícitas para os núcleos de um elétron $h(\alpha, \beta)$, de Coulomb e de troca, são dadas, de maneiras respectivas, da seguinte forma:

$$h(\alpha, \beta) = \langle \phi_i(1; \alpha) | \hat{h}(1) | \phi_i(1; \beta) \rangle \quad (2.105)$$

$$J_j(\alpha, \beta) = \iint f_j(\alpha') f_j(\beta') V(\alpha, \alpha', \beta, \beta') d\alpha' d\beta' \quad (2.106)$$

$$\mathcal{K}_j(\alpha, \beta) = \iint f_j(\alpha') f_j(\beta') V(\alpha, \alpha', \beta', \beta) d\alpha' d\beta' \quad (2.107)$$

onde

$$\hat{h}(1) = -\frac{\nabla_1^2}{2} - \frac{Z}{r_1}, \quad (2.108)$$

$$V(\alpha, \alpha', \beta, \beta') = \langle \phi_i(1; \alpha) \phi_j(2; \alpha') | \hat{h}(1) | \phi_j(2; \beta') \phi_i(1; \beta) \rangle \quad (2.109)$$

e

$$V(\alpha, \alpha', \beta, \beta') = \langle \phi_i(1; \alpha) \phi_j(2; \alpha') | \hat{h}(1) | \phi_j(2; \beta) \phi_i(1; \beta') \rangle \quad (2.110)$$

As soluções da Eq. (2.102) são obtidas, para cada i , por um procedimento iterativo, começando com um conjunto de $f_i(\alpha)$ inicial [por exemplo, $f_i(\alpha) = 0$, ou a solução da Eq. (2.5) sem os termos de repulsão eletrônica] e com um critério numérico arbitrário para a convergência. Em cada iteração, as integrações são realizadas através da técnica de discretização integral, mantendo a representação contínua das equações de GWHF. Aqui, explora-se a representação contínua do método GC, isto é, realiza-se uma integração numérica precisa da Eq. (2.102), pois além de proporcionar um maior refinamento ao método GCHF, evita-se a otimização de parâmetros não lineares.

2.4.1 – Discretização Integral

Foi verificado por Mohallem (1986) que uma alternativa eficaz para a discretização das equações de GWHF é uma integração numérica cuidadosa, que preserve o caráter contínuo da integral. Este procedimento é conhecido como discretização integral (ID) e é formalmente mais elegante que a discretização variacional (VD), em que os pontos de discretização são avaliados variacionalmente (Broeckhove e Deumens, 1979; Arickx e colaboradores, 1981), com o objetivo de se obter uma melhor convergência para a energia E . Na técnica ID, o procedimento para obtenção da solução das equações de autovalores está acoplado à escolha de parâmetros lineares através da função peso $f(\alpha)$.

Quando STFs são escolhidas como funções geradoras, a técnica ID é suficiente para que o intervalo de integração seja totalmente coberto. Porém, quando se usa GTFs, as funções peso são mais difusas, ou seja, o intervalo de integração torna-se muito largo, uma vez que $f(\alpha)$ decai de modo extremamente lento quando α cresce, impossibilitando que pontos de discretização igualmente espaçados, que correspondem ao número de funções geradoras usado na base de uma dada simetria atômica, cubram de forma adequada a região de integração. Com o intuito de melhorar a distribuição dos pontos de discretização, tornando o processo de discretização integral mais eficiente

quando se utilizam GTFs, Mohallem (1986) acrescentaram à técnica ID a seguinte troca de rótulos para o espaço da coordenada geradora α :

$$\Omega = \frac{\ln \alpha}{A} \quad (2.111)$$

onde $A > 1$ é um fator de escala determinado numericamente. Apesar do intervalo de integração ser $(-\infty, +\infty)$, as funções peso associadas à GTFs tornam-se estreitas e suaves, ou seja, podem ser adequadamente discretizadas com pontos igualmente espaçados no espaço Ω .

Mesmo que o comportamento de STFs não seja alterado pela mudança de rótulos, seu uso torna-se facultativo.

A técnica ID aplicada às equações de GWHF, Eq. (2.102), gera simultaneamente um conjunto de coordenadas geradoras $\{\Omega_k\}$ e um conjunto de expoentes para as funções de base. Ao se aplicar a técnica ID ao método GCHF, o intervalo de integração de cada simetria atômica deve ser totalmente coberto por pontos igualmente espaçados. Portanto, constrói-se para cada simetria atômica uma malha de pontos $\{\Omega_k\}$ dada pela relação:

$$\Omega_k = \Omega_{min} + (N - 1)\Delta\Omega \quad (2.112)$$

onde Ω_{min} é o menor valor de Ω , $\Delta\Omega$ é um incremento e N é o número de pontos previamente escolhido usado na discretização.

Os valores dos parâmetros de integração (Ω_{min} , $\Delta\Omega$ e N) são determinados tendo em mente a melhor integração numérica possível das equações de GWHF, dentro de uma precisão numérica previamente estabelecida (Da Costa e colaboradores, 1987; Mohallem e Trsic, 1987). Pode-se notar que a ID conduz a um conjunto de valores da coordenada geradora Ω , $\{\Omega_k\}$, que corresponde a um conjunto de expoentes no espaço original α , $\{\alpha_i\}$. Na discretização integral, os N pontos de discretização são igualmente espaçados no espaço Ω dentro do intervalo de integração, o que permite uma boa descrição de todos os orbitais, tanto os mais próximos quanto os mais afastados do núcleo. Uma vez que as equações de GWHF são obtidas através da minimização da

energia total em relação às funções peso $f_i(\alpha)$, uma boa descrição destas funções é fundamental para se obter, por exemplo, valores satisfatórios da energia atômica total. Assim, o objetivo principal da integração numérica, que é implementada através da técnica ID, é determinar as melhores funções peso, isto é, obter o melhor conjunto de parâmetros de integração (Ω_{min} , $\Delta\Omega$ e N).

O método GCHF, tem sido usado com sucesso para gerar conjuntos de bases GTFs e STFs para vários sistemas atômicos e moleculares (da Silva e Trsic 1996; Jorge e Muniz 1999; Jorge e About Hosn, 2001).

O método GCHF usa somente uma sequencia aritmética de pontos igualmente espaçados $\{\Omega_k\}$ para gerar conjuntos de bases Gaussianas (GBSs), sendo denominados por Jorge e de Castro (1999) de GBSs simplesmente otimizados (SOGBSs).

2.5 - Método Coordenada Geradora Hartree-Fock Melhorado

Uma alternativa ao método GCHF foi proposto por Jorge e de Castro (1999), que introduziram uma modificação no processo de discretização do método GCHF (Mohallem e colaboradores 1986). Esta metodologia foi chamada de método IGCHF (Jorge e de Castro 1999). A ideia é usar três sequências aritméticas para cada simetria atômica. Isto permite a formação de distribuições diferentes para os expoentes pequenos, intermediários e grandes. O novo espaço da coordenada geradora é discretizado para cada simetria s , p , d e f em três sequências aritméticas independentes:

$$\Omega_k = \begin{cases} \Omega_{min} + (k - 1)\Delta\Omega & k = 1, 2, \dots, J \\ \Omega'_{min} + (k - 1)\Delta\Omega' & k = J + 1, 2, \dots, L \\ \Omega''_{min} + (k - 1)\Delta\Omega'' & k = L + 1, 2, \dots, N. \end{cases} \quad (2.113)$$

Dessa forma para um dado número N de funções de base, o número de parâmetros a serem otimizados por simetria atômica, é três vezes maior que a do método GCHF original. Foram alcançadas melhoras significativas nos resultados de energias HF atômicas, devido ao aumento do número de parâmetros de discretização (Jorge e de Castro 1999). Os GBSs gerados através das Eqs. (2.111) e (2.113) foram chamados de GBSs triplamente otimizados (*triple-optimized* GBSs - TOGBSs) (Jorge e de Castro 1999). Jorge e colaboradores (2002) estenderam o método IGCHF para moléculas, com o método IGCHF molecular (*molecular* IGCHF - MIGCHF). Deve-se ressaltar que ao utilizar a Eq. (2.113) teremos três sequencias aritméticas independentes para gerar os

expoentes das funções de base de uma dada simetria atômica, resultando em 6 parâmetros variacionais por simetria, o que dificulta a aplicação do método IGCHF na geração de bases universais. Portanto, para construção de nosso conjunto de bases universal, utilizamos uma única sequência de expoentes, com apenas 2 parâmetros variacionais, em acordo com o método GCHF.

CAPÍTULO 3

Funções e Conjuntos de Bases

3.1 – Introdução

Como proposto por Roothaan, os orbitais HF podem ser representados através de uma combinação linear de um conjunto completo de funções conhecidas, que são chamadas de funções de base. A escolha da base é fundamental em cálculos RHF. Em geral, um conjunto de parâmetros contidos nas funções de base são otimizados para adequá-los ao sistema atômico ou molecular estudado. Ao escolher uma base a ser utilizada em determinado cálculo, deve-se levar em conta seu tamanho, o tipo de função de base e o nível de adequação das bases aos sistemas escolhidos e ao método de cálculo a ser realizado. O tamanho da base e o método utilizado estão diretamente relacionados ao custo computacional envolvido nos cálculos.

A seguir, apresentamos algumas discussões sobre as funções de bases mais utilizadas na literatura, e também serão discutidas as vantagens e desvantagens de seus usos.

3.2 – Orbitais Hidrogenóides

A forma geral dos orbitais atômicos hidrogenóides é dada pela solução da equação de Schrödinger não relativística para o átomo de hidrogênio (Griffiths, 2011)

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

onde, n, l e m são os números quânticos principal, azimutal e magnético, respectivamente; $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ é o harmônico esférico correspondente a l e m ; a é o raio de Bohr; L_{n-l-1}^{2l+1} são os polinômios de Laguerre associados.

Inicialmente, utilizava-se como funções de átomos multieletrônicos as soluções exatas da equação de Schrödinger não relativística, contudo os orbitais hidrogenóides, como foram apresentados na eq. (3.1), não formam um conjunto completo.

3.3 – Funções Tipo Slater

A primeira intuição na escolha de uma função matemática para a realização de um cálculo atômico é a utilização de funções semelhantes às de um orbital atômico hidrogenóide. Por esta razão, Zener (1930) e Slater (1930b) propuseram, para a descrição da parte radial dos orbitais atômicos, as funções chamadas funções de Slater, que são definidas por,

$$r^{n^*-1}e^{-(Z-s)/n^*}r \quad (3.2)$$

onde, n^* é o número quântico efetivo, s é a constante de blindagem, Z é o número atômico e $(Z - s)$ é a carga nuclear efetiva, sendo os parâmetros n^* e s definidos pelas regras do Slater. Depois, Roothaan e Bagus (1963) escreveram um método SCF para átomos, conhecido como método de combinação linear de orbitais atômicos (LCAO). Eles introduziram as funções

$$r^{n-1}e^{-\zeta r}Y_{lm}(\theta, \varphi) \quad (3.3)$$

onde n, l e m são os números quânticos principal, azimutal e magnético, respectivamente; $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ é o harmônico esférico correspondente a l e m , e ζ é o expoente orbital. Onde o expoente orbital é dado por

$$\zeta = \frac{(Z - s)}{n^*}$$

Em geral, esta função é denominada orbital tipo Slater (STO) ou função tipo Slater (STF). É bem conhecido o excelente comportamento mostrado pelas STFs próximas e distantes do núcleo atômico. Quando assumimos o modelo de núcleo puntiforme, os conjuntos de base STF reproduzem corretamente as regiões próximas do núcleo sem aumentar os números quânticos angulares. Outro fato é que as STF decaem adequadamente, de um modo semelhante ao dos orbitais atômicos nas regiões mais distantes do núcleo.

Para os átomos de He a Kr, conjuntos de bases STFs foram otimizados com respeito a energia atômica por Clementi (1965). Este trabalho foi posteriormente revisto, aprimorado e estendido até o átomo de Xe por Clementi e Roetti (1974), e até o átomo de Rn por McLean e McLean (1981).

As STFs são apropriadas para o cálculo de propriedades físicas e químicas de sistemas atômicos e diatômicos com alta precisão, porém em cálculos moleculares onde surgem integrais de mais de 2 centros elas tornam custoso o processo de resolução numérica das integrais.

3.4 – Funções Tipo Gaussianas

As funções gaussianas, geralmente denominadas por orbital do tipo Gaussiano (GTO) ou função tipo gaussiana (GTF), são as funções usuais em cálculos moleculares. As GTFs esféricas foram propostas pela primeira vez por Boys (1950) e McWeeny (1950). Estas funções são definidas por

$$r^{n-1} e^{-\alpha r^2} Y_{lm}(\theta, \varphi) \quad (3.4)$$

sendo α o expoente GTF, l e m são números quânticos azimutal e magnético, respectivamente, ao passo que n é dado por

$$n = l + 1, l + 3, l + 5 \dots \quad (3.5)$$

Geralmente, n é usado apenas como $n = l + 1$.

GTFs cartesianas são usadas em cálculos moleculares porque as integrais de vários centros são mais facilmente resolvidas devido ao teorema de Gauss, que permite expressar o produto de duas funções gaussianas centradas em dois pontos diferentes do espaço como uma outra função gaussiana centrada num terceiro ponto situado sobre a linha que une os dois pontos iniciais (Shavitt, 1963). Estas GTFs cartesianas são definidas por:

$$x^i y^j z^k e^{-\alpha r^2} \quad (3.6)$$

onde i, j e k são números inteiros positivos.

A primeira derivada de uma GTF com respeito à r , quando r tende para zero, é nula. A descrição da GTF na região $r \rightarrow 0$, a qual é uma função suave, sem bico, contrasta com as STFs. Este comportamento é refletido por não cumprir a condição de bico no núcleo, relacionado ao potencial Coulombiano infinito entre núcleo puntiforme e elétrons. Também, quando $r \rightarrow \infty$, as GTFs decaem muito rapidamente. Estes fatores implicam que, geralmente, GTF com um alto expoente não físico têm de ser incluídas para melhorar o comportamento em $r \rightarrow 0$. São necessários que os números quânticos l sejam superiores aos de l dos orbitais atômicos para a obtenção de energias atômicas precisas. Apesar deste comportamento, as GTFs são amplamente utilizados em química computacional, pois permitem simplificações nos cálculos das integrais de vários centros.

Podemos concluir que, a nível atômico, STFs dão maior precisão que GTFs. As GTFs apresentam certa deficiência na descrição de regiões próximas e afastadas do núcleo. Porém, em cálculos de estruturas moleculares torna-se inviável o uso de STFs devido às dificuldades das integrações. Neste caso o uso de GTF, torna-se mais adequado.

3.5 - Conjuntos de Bases Mínima, Dupla Zeta e Estendida

Clementi e Roetti (1974) nomearam alguns conjuntos de base como single zeta (SZ), dupla zeta (DZ) e estendida. No conjunto de base SZ, que é o conjunto de base mínima, o número de funções de base (STFs) coincide com o número de subcamadas atômicas ocupadas. Ou seja, há apenas um parâmetro ζ para cada subnível. SZ é a base com o menor número possível de funções. Não proporciona bons resultados quantitativos, porém, é útil em estudos qualitativos de estruturas eletrônicas moleculares, visto que demanda pouco tempo computacional. É mais recomendável usar as STFs, pois estas se assemelham com a forma conhecida dos orbitais atômicos (Szabo e Ostlund 1996). Se houver duas funções de base (STFs) por subcamada, elas terão n e l idênticos, mas ζ diferente, um conjunto de base neste formato é definido como DZ. Este conjunto de base, em geral, é utilizado em cálculos de propriedades de moléculas pequenas. Bases com mais funções que a base DZ são chamadas de bases estendidas. Se triplicarmos o número de funções da base mínima, teremos uma base tripla zeta (TZ).

Se quadruplicarmos o número de funções da base mínima, teremos uma base quádrupla zeta (QZ), e assim por diante. Se fosse possível aumentar o tamanho até que o conjunto de base completo (infinito) fosse alcançado, este conjunto de base produziria o limite HF. Esta nomenclatura tornou-se padrão em química quântica, independentemente do tipo de funções que define o conjunto de base. Podemos usar bases cada vez mais extensas, porém isso pode elevar muito o custo computacional tornando alguns cálculos proibitivos. Outra coisa a ser levada em consideração é que nem sempre uma base mais extensa produz resultados mais precisos para as propriedades de um dado sistema.

3.6 - Bases de Valência e de Valência Separada

Também podemos utilizar em cálculos moleculares conjunto de bases de valência. Bases de valência são formadas somente pelos orbitais de valência dos átomos que participam das ligações químicas. Tais bases podem ser empregadas de forma conveniente em cálculos moleculares, uma vez que as camadas mais internas dos átomos são pouco afetadas na formação de moléculas. Os orbitais de valência são os maiores responsáveis pelas mudanças ocorridas nas funções moleculares em relação às funções atômicas. Geralmente, utilizam-se as bases de valência em cálculos semi empíricos de moléculas grandes.

As bases de valência separada são uma extensão das bases de valência. Para uma melhor descrição dos orbitais da camada de valência, podemos dividir a região de cada orbital de valência em duas partes. A parte interna da camada de valência, sendo representada por uma única Gaussiana contraída, e a parte externa da camada de valência representada por uma ou mais Gaussianas primitivas ou contraídas. Por exemplo, as bases de valência separada 3-21G, 4-31G e 6-31G têm duas funções de base para cada orbital de valência e uma única função para a camada interna. Uma série de conjuntos de bases de valência separadas foram desenvolvidos e aplicados com sucesso em cálculos moleculares (Bikley colaboradores, 1980; Rassalov e colaboradores, 1998 e 2001).

A notação para o conjunto de bases de valência separada é definida pelo grupo de John Pople como sendo X-YZG. Neste caso, X representa o número de Gaussianas primitivas compreendendo cada função de base. O Y e Z indicam que os orbitais de valência são compostos de duas funções de base cada uma, o primeiro é composto de

uma combinação linear de funções gaussianas primitivas Y , o outro é composto de uma combinação linear de funções gaussianas primitivas Z . Neste caso, a presença de dois números após o hífen implica que este conjunto de base é um conjunto de base DZ de valência. Conjuntos de base de valência separada triplo e quádruplo zeta também são usados, sendo representados como $X-YZWG$, $X-YZWVG$, etc., onde Y, Z, W e V são os números de gaussianas primitivas em cada contração.

3.7 - Funções de Polarização

O orbital atômico é a região do espaço onde a densidade de probabilidade de encontrar o elétron está concentrada. Mesmo sabendo que para regiões afastadas do núcleo, a probabilidade de encontrar o elétron é pequena, em cálculos atômicos precisos, deve-se considerar a probabilidade de encontrar o elétron em orbitais desocupados. Orbitais atômicos que participam de uma ligação química sofrem deformações e, em vista disso adiciona-se funções de polarização (em geral funções de momento angular mais elevado que os do estado fundamental) aos conjuntos de bases atômicas para que se tenha uma melhor descrição dessas deformações.

No caso dos conjuntos de Pople (1974), um asterisco (*) no final do conjunto de base, como no caso do conjunto de base $6-31G^*$, indica que a polarização foi tomada em consideração nos orbitais p . O conjunto de base polarizada representa o orbital como mais do que apenas p , adicionando-se funções de polarização de simetria d aos átomos pesados. Dois asteriscos (**) no final do conjunto de base, como no caso do conjunto de base $6-31G^{**}$, significa que a polarização foi levada em conta também o orbital s , adicionado-se uma função de polarização de simetria p ao átomo de hidrogênio.

3.8 - Funções Difusas

Utilizamos as funções difusas para melhorar a representação de sistemas que tenham densidades eletrônicas significativas a longas distâncias. Tais funções são necessárias sempre que elétrons ligados fracamente estão presentes, como no caso dos ânions, compostos com pares isolados ou nos estados excitados, e dímeros ligados a hidrogênio, que tem densidade eletrônica significativa a grandes distâncias do núcleo, ou quando a propriedade de interesse é dependente da parte mais externa da função de

onda (por exemplo, polarizabilidade). Para melhorar a precisão de tais sistemas, por exemplo, foram formadas as bases 3-21+G e 6-31+G* a partir dos conjuntos 3-21G e 6-31G* pela adição de quatro funções altamente difusas (s, p_x, p_y, p_z) a cada átomo pesado. Uma função altamente difusa é uma função com um expoente orbital muito pequeno (normalmente de 0.1 a 0.01). Os conjuntos 3-21++G e 6-31++G* também incluem uma função altamente difusa em cada átomo de hidrogênio.

3.9 - Bases Igualmente Temperadas e Bem Temperadas

O primeiro passo após a escolha da função matemática a ser utilizada como função de base é a preparação para a sua utilização nos cálculos moleculares. Este requisito implica que o conjunto de bases deve fornecer uma descrição precisa dos átomos que formam a molécula e uma boa estimativa da deformação na estrutura eletrônica molecular. A primeira condição pode ser satisfeita com a otimização de todos os expoentes que dizem respeito à energia atômica. A segunda pode ser determinada pela flexibilidade da base definida na descrição da relaxação do orbital atômico quando a molécula é formada. Isto é, a descrição apropriada da região de valência é influenciada pelo esquema de contração e pelas funções de polarização e difusas empregadas. A otimização do conjunto de base exige um alto custo computacional, que aumenta com o tamanho do conjunto de base considerado. Dessa forma, foram criadas vias alternativas para a produção de bases com utilização de menos parâmetros variacionais, como os conjuntos de base igualmente temperada (Reeves e Harrison 1963; Ruedenberg e colaboradores 1973; Schmidt e Ruedenberg 1979) ou bem temperada (Huzinaga, Klobukowski e Tatewaki, 1985 a e b; Huzinaga e Miguel, 1990; Huzinaga e Klobukowski, 1993; Klobukowski, 1994). Geralmente, essas técnicas têm sido utilizadas para conjuntos de bases GTF.

Conjuntos de base em que os expoentes orbitais formam uma série geométrica foram propostos por Reeves (Reeves e Harrison, 1963). Ruedenberg e colaboradores (1973) utilizaram tais conjuntos de bases de forma ampla em cálculos atômicos e moleculares, com o intuito de trabalharem com uma base mais extensa, e mais flexível. Estes conjuntos são chamados de igualmente temperados com o expoente $\zeta_i = \alpha\beta^i$,

onde α e β , são constantes fixadas para um determinado tipo de função e carga nuclear. As constantes α e β podem ser escritas da seguinte forma (Jensen, 2007)

$$\zeta_i = \alpha\beta^i, \quad i = 1, 2, 3, \dots, M \quad (3.7)$$

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

$$\ln \alpha = a \ln(\beta - 1) + a' \quad (3.8)$$

Onde a, a', b e b' são constantes que só dependem do tipo de átomo e do tipo de função (s ou p). Conjuntos de bases igualmente temperadas podem dar origem, de forma simples, a uma sucessão de conjuntos de bases, pelo acréscimo de funções ao conjunto anterior, o que garante convergência para uma base completa. A desvantagem é que essa convergência é um pouco lenta, e, para obtenção de erros pequenos nos cálculos de energia, faz-se necessário o acréscimo de muitas funções.

Bases igualmente temperadas também possibilitam a construção de conjuntos de bases universais (Silver e Nieuwpoort, 1978 a e b; Silver e Wilson, 1978).

Conjuntos de bases igualmente temperadas tem a mesma proporção entre os expoentes ao longo de todo intervalo de valores dos expoentes. A partir de considerações químicas é geralmente preferível cobrir a região de valência melhor do que a região próxima do núcleo atômico. Isto pode ser conseguido pelos conjuntos de bases bem temperadas. A ideia é semelhante à dos conjuntos de bases igualmente temperadas, com os expoentes sendo gerado por uma fórmula adequada contendo apenas alguns parâmetros a serem otimizados. Os expoentes em uma base bem temperada de tamanho M são gerados de acordo com a seguinte equação (Jensen 2007):

$$\zeta_i = \alpha\beta^i \left[1 + \gamma \left(\frac{i}{M} \right)^\delta \right]; \quad i = 1, 2, \dots, M \quad (3.9)$$

Os parâmetros α, β, γ e δ são otimizados para cada átomo e são maiores que zero. Os expoentes são os mesmos para funções de diferentes momentos angulares s, p, e d e momentos angulares mais altos. Huzinaga e Klobukowski (1985b) verificaram que o uso da fórmula (3.9) ameniza o problema da dependência linear e a convergência da energia total é rápida.

3.10 – Conjunto de bases Contraído

Dado que, a formação de uma ligação química das camadas internas dos átomos não experimentam grandes mudanças, é geralmente aceito que a sua descrição no ambiente molecular será semelhante à sua descrição no átomo. Esta é a ideia principal por trás da contração das funções de base em química quântica. Usualmente é realizada por conjuntos de bases GTF.

Um conjunto de bases contraído GTF é definido por bases de GTFs contraídas (CGTF), sendo cada uma determinada por uma combinação linear de GTFs primitivas. Os orbitais moleculares serão uma combinação linear dos CGTFs cujos coeficientes são obtidos no cálculo eletrônico molecular. No entanto, nem os expoentes primitivos dos GTFs nem os coeficientes envolvidos na CGTF definida são modificados ao longo dos cálculos.

Normalmente, uma vez que o conjunto de base GTF primitiva é escolhido, um cálculo SCF atômico neste conjunto de base é realizado (Dunning Jr. e Hay, 1977). Neste cálculo os expoentes são otimizados e o conjunto de orbitais atômicos final produz os coeficientes que irão definir os CGTFs. Existem basicamente três razões que justificam o uso de CGTFs como conjuntos de bases:

- A economia de tempo computacional de cada interação SCF que é conseguido quando algumas funções de bases primitivas são contraídas. Além disso, esta economia afeta cálculos pós HF na qual o tempo depende da quinta potência do tamanho do conjunto de base,
- A economia de tempo computacional nos cálculos das integrais moleculares, refletido no tamanho das matrizes em que as integrais são mantidas na memória do computador. Sendo m e n sendo os números de GTFs primitivas e contraídas, respectivamente, o processo de contração reduz em $(m/n)^4$ o número de integrais calculadas a ser armazenadas,
- A redução da complexidade da otimização da função de onda, que depende de vários parâmetros não lineares (Reeves e Harrison, 1963).

Dois principais esquemas de contração foram propostos: a contração segmentada (Dunning Jr, 1970; Hehre, Stewart e Pople, 1969) e a contração geral (Raffenetti, 1973). Na primeira, cada CGTF é composta por um conjunto disjunto (ou quase disjunto) de expoentes enquanto na contração geral um mesmo conjunto de expoentes é usado em todas as CGTFs de cada simetria. É necessária uma avaliação posterior dos expoentes atômicos para o dimensionamento da CGTF.

A alteração de um conjunto de base GTF primitivas $\{\chi_i\}_{i=1}^n$ para um conjunto de base CGTF $\{\varphi_i\}_{i=1}^m$ pode ser escrito em termos de matrizes

$$\varphi_{CGTF} = \chi_{GTF} U \quad (3.10)$$

onde φ_{CGTF} é o vetor de dimensão $1 \times m$ que contém o conjunto de base CGTF, χ_{GTF} é o vetor de dimensão $1 \times n$ que contém o conjunto de base GTF primitiva e U é a matriz de mudança de base com dimensão $n \times m$. Este esquema segmentado tem sido amplamente utilizado em cálculos de química computacional. Como exemplos, pode-se citar o XZP (X = D, T, Q, 5, 6), AXZP (X = D, T, Q, 5, 6) (Canal Neto e colaboradores, 2005; de Oliveira e colaboradores, 2010; Fantin e colaboradores, 2007; Camiletti e colaboradores, 2009; de Oliveira e Jorge, 2008) e o STO-NG (N = 3,4,5 ou 6) (Hehre, Stewart e Pople, 1969; Stewart, 1969; Stewart, 1970; Pople e Hehre, 1978; Pietro, Levi, Hehre e Stewart, 1980; Pietro e Hehre, 1983), o 3-21G (Binkley, Pople e Hehre, 1980; Gordon, Binkley e Pople, 1982; Pietro e colaboradores, 1982), a 4-31G (Ditchfield, Hehre e Pople, 1971; Hehre, Ditchfield e Pople 1972; Hariharan e Pople, 1973), o 6-31G (Ditchfield, Hehre e Pople, 1971; Hehre, Ditchfield e Pople 1972; Hariharan e Pople, 1973; Gordon, 1980), etc. No entanto, existem padrões notáveis no esquema de contração segmentada. Normalmente, o conjunto de base CGTF construído sob este esquema dá energias mais elevadas do que as obtidas com o conjunto de GTF primitivo. Muitas vezes, há funções primitivas que contribuem significativamente em orbital atômico (Dunning Jr, 1977), pelo que a sua atribuição a uma ou outra CGTF torna-se clara. Este problema poderia ser evitado incluindo a função primitiva duas vezes no CGTF que conduz a um aumento indesejável do tamanho do conjunto de base primitiva.

Cada CGTF é definida como um orbital atômico no esquema de contração geral. Isto é, todas as GTFs primitivas dadas na base definida de uma dada simetria l podem contribuir para toda CGTF desta simetria. Este esquema tem várias vantagens:

1. A melhor descrição dos orbitais atômicos, que é o conjunto de base CGTF, dá a mesma energia que o conjunto de primitivas não contraída,
2. Uma análise mais fácil da função de onda molecular devido ao significado físico da CGTF
3. E a redução do erro de superposição do conjunto de base (Bardo e Ruedenberg, 1989).

Como mencionado acima, as CGTFs geradas com o esquema de contração geral reproduzem exatamente os orbitais atômicos, descrito pelo conjunto não contraído, mas a descrição molecular adequada também exige uma boa descrição de orbitais moleculares de valência. Para cada orbital atômico de valência, além de outra CGTF é adicionada uma GTF não contraída. De preferência, estas novas GTFs terão o mesmo expoente da difusa da GTF primitiva, incluída no conjunto de base inicial, a fim de não aumentar o tamanho do conjunto de base.

Apesar das vantagens do esquema geral, o esquema segmentado é ainda mais amplamente utilizado. Isto devido ao fato de que, a nível computacional o esquema segmentado é mais fácil de implementar do que o geral.

3.11- Bases Universais

Convencionalmente os conjuntos de bases utilizados nos cálculos eletrônicos têm um pequeno número de funções, com a finalidade de limitar os requisitos computacionais. No entanto, para alcançar uma alta precisão, o tamanho do conjunto de base deverá ser aumentado. Silver e Nieuwpoort (1978) introduziram o conceito de base universal como base que pode descrever satisfatoriamente vários átomos. Segundo esses autores, as bases universais devem ter um grau de flexibilidade que permita sua transferência, de molécula para molécula, sem necessidade de reotimização. Seguindo esta ideia Wilson e colaboradores (Silver, Wilson e Nieuwpoort, 1978; Wilson, 1980 a e b) sugeriram o uso de bases STF e GTF igualmente temperadas, grandes o suficiente para reproduzir com precisão as energias atômicas dos elementos pertencentes a primeira linha da tabela periódica. Por exemplo, no seu trabalho inicial, (Silver, Wilson e Nieuwpoort, 1978) foi gerado um conjunto de base universal STF, contendo nove funções s e seis funções p,

para os átomos B aos átomos Ne. As energias atômicas obtidas tiveram uma precisão de 0,5 - 1,5 mhartrees. A grande vantagem dos conjuntos de bases universais é a flexibilidade na transferência das integrais. Como consequência, da utilização deste mesmo conjunto de bases, para cada átomo no sistema molecular, o cálculo e o armazenamento de integrais é simplificado e reduzido. Conjunto de bases universal igualmente temperado mais sofisticado foi proposto por Clementi e Corongiu (Clementi e Corongiu, 1982 a e b). Eles Impuseram seis restrições para o conjunto de bases, relacionadas com o seu tamanho, e o número de funções do tipo l . Eles são chamados de conjuntos de bases geométricas.

O método coordenada Geradora Hartree Fock (GCHF), tem sido usado com sucesso na geração de conjunto de bases Universal. Como exemplo, Trsic e colaboradores apresentaram um conjunto de bases universal para os átomos do Li até Ne (Mohallem e Trsic, 1987; da Costa, Trsic e Mohallem, 1987; da Silva, da Costa e Trsic, 1989; Mohallem, Dreizler e Trsic, 1986) para o qual definiram os expoentes dos conjuntos de bases Gaussianas, através da discretização dos mesmos pontos para diferentes átomos. A precisão obtida para as energias atômicas de Li até Ne variou entre 24 e 100 mhartrees, com respeito ao Limite Hartree Fock de Clementi e Roetti (1974). Em outro exemplo, Moncrieff e Wilson (1994) apresentaram uma base universal para moléculas diatômicas com 14 elétrons com a precisão de 1mhartree na energia total HF, com respeito aos resultados HF numérico (NHF). Posteriormente uma base universal mais precisa gerada através do método MIGCHF foi apresentada por Jorge e Canal Neto (2002).

Assim como no método GCHF, no método IGCHF os expoentes das gaussianas são vistos como pontos de discretização, necessários para produzir uma melhor integração numérica. Sendo assim, bases universais criadas por tais métodos necessitam de uma malha de pontos de discretização adequada para integrar simultaneamente as funções de um elétron de diferentes átomos (Giordan, 1997).

CAPÍTULO 4

Resultados e Discussões

4.1 – Introdução

Um conjunto de Bases Gaussianas Universal (*Universal Gaussian Sets - UGBS*) para os átomos de H até Xe, está sendo construído por membros do Grupo de Química Quântica de Vitória (DFIS-UFES). Tal conjunto de bases está sendo gerado com o auxílio do método GCHF (Mohallem e colaboradores, 1986). Neste trabalho, foram construídos UGBSs não contraídos e com contração segmentada, para os átomos de Rb até Xe.

UGBSs com grande número de funções em cada simetria de cada átomo limitam seus usos em cálculos de propriedades moleculares. Além disso, em geral as bases universais disponíveis na literatura não possuem funções de polarização e difusas, importantes em cálculos de propriedades moleculares, para descrever as possíveis distorções dos orbitais mais externos, que ocorrem em ligações químicas.

Aos UGBSs gerados neste trabalho (U26 e U26-NC) foram adicionadas funções de polarização e difusas e foram realizados cálculos de momento de dipolo elétrico, geometria de equilíbrio e polarizabilidade de alguns sistemas diatômicos. Comparações foram feitas com resultados obtidos a partir de conjunto de bases adaptadas de tamanho similar, ADZP (Barros e colaboradores, 2010) e com resultados experimentais.

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 de Expoentes (SUE), construída com base na eq.(2.112) do método GCHF (Mohallem e colaboradores, 1986). Foram utilizados 26 expoentes dessa SUE, que são os 26 expoentes apresentados na tabela 4.1, e a partir destes, construímos neste trabalho os UGBSs (U26 e U26-NC) para os átomos de Rb à Xe. A escolha dos parâmetros de discretização $\Delta\Omega = 0.15257299$, $\Omega_{min} = 0,00186952$ e $L = 26$ usados na construção da SUE se deu a partir do conjunto DZP (Canal e colaboradores, 2005), de

modo que os expoentes encontrados representassem de forma média todas as simetrias de todos os átomos de H até Xe.

Primeiramente descrevemos todas as simetrias do estado fundamental (s, p e d) dos átomos de Rb até Xe por funções gaussianas construídas a partir de subconjuntos da SUE. Contudo, o tamanho do conjunto de base exigia um custo computacional elevado, de forma que procuramos reduzir o tamanho de nossos conjuntos retirando os expoentes que apresentaram as menores contribuições para a energia atômica total HF. Fizemos isso até que o número de primitivas de cada simetria do estado fundamental fosse semelhante ao número de primitivas do conjunto de bases DZP (Barros e colaboradores, 2010).

O próximo passo realizado neste trabalho foi de encontrar um esquema de contração segmentada para cada simetria do estado fundamental de cada um dos átomos que estudamos. As funções contraídas foram preferencialmente aquelas com os maiores expoentes, deixando não contraídos os expoentes para descrever os orbitais mais externos. Estes esquemas de contração segmentada são apresentados na tabela 4.3. O objetivo da contração das bases é a redução do custo computacional em cálculos de propriedades moleculares.

Por fim acrescentamos a cada átomo estudado neste trabalho, funções correlacionadas de polarização e uma função difusa em cada simetria, tornando assim o U26 mais adequado para o cálculo de propriedades de sistemas moleculares. Para a escolha das funções de polarização, tomamos o expoente da SUE que resultasse na menor energia total MP2 de cada átomo. E para a escolha da difusa em cada simetria de cada átomo, escolhemos o expoente da SUE que produziu a melhor energia total para cada ânion (para simetrias do estado fundamental escolhemos a menor energia total HF e para simetrias de polarização, usamos a menor energia total MP2). Todos os expoentes usados para gerar os conjuntos U26 e U26-NC, bem como o número de expoentes em cada simetria são encontrados na Tabela 4.2. Nesta tabela também são consideradas as funções de polarização e difusas.

Em todos os cálculos com átomos no estado fundamental utilizamos o programa ATOMSCF (Chakravorty e colaboradores, 1989), e para a inclusão das funções de polarização e difusas utilizamos o código GAUSSIAN 09 (Frisch e colaboradores,

2009). Todos os cálculos teóricos foram realizados no laboratório de Química Quântica Computacional (LQQC-DFIS-UFES).

É digno de nota que os expoentes de cada simetria s, p, d e f em cada átomo na Tabela 4.2, em geral, não obedecem a uma sequência contínua, como sugerida pela discretização proposta no método GCHF (Mohallem e colaboradores, 1986). Duas razões para que a sequência contínua dos expoentes, proposta no GCHF, fosse desobedecida, advêm da nova metodologia utilizada na construção das bases. Atribuímos isso a retirada de expoentes com menor importância energética (energia HF) e ao acréscimo de funções de polarização e difusas correlacionadas.

A metodologia usada na geração do U26 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 também possibilita a geração de uma sequência hierárquica de bases adequada para uso em métodos de extrapolação para o limite do conjunto de bases completo (Halkier, 1998). 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.

4.3 - Resultados e Discussões Sobre as Propriedades Moleculares

4.3.1 – Geometria de Equilíbrio

São apresentadas na Tabela 4.4 as geometrias de equilíbrio das seguintes moléculas: *AgBr*, *C₂HI*, *CH₃I*, *FRb*, *HI*, *ICl*, *IRb*, *SnCl₄*, *SnS*, *TeF₆*, *YO* e *ZrO*. São apresentados nesta tabela resultados experimentais (Lide, 2010) e teóricos (este trabalho) para as distâncias e ângulos de ligação das moléculas citadas. Os resultados teóricos foram calculados com os conjuntos ADZP (Canal Neto e colaboradores, 2005; Camiletti e colaboradores, 2009; Barros e colaboradores, 2010), U26 e U26 -NC. Esses cálculos foram realizados com o auxílio do código GAUSSIAN 09 (Frisch e colaboradores, 2009), onde utilizamos os métodos MP2 e DFT (B3LYP). A Tabela 4.4 também apresenta os Desvios Absolutos Médios (DAM) das distâncias ligação para cada método e cada conjunto de bases usado no cálculo da geometria de equilíbrio.

Os DAMs para o método B3LYP nas distâncias de ligação foram 0,021853 para o conjunto ADZP; 0,036373 para o conjunto U26 e 0,0267 para o conjunto U26-NC. Os DAMs para o método MP2 também nas distâncias de ligação são 0,9765 para o conjunto ADZP; 0,1815 para o conjunto U26 e 0,2721 para o conjunto U26-NC. Com base nos resultados obtidos, observamos que para o parâmetro distância de ligação o maior DAM/B3LYP foi encontrado com o conjunto U26 e o menor foi encontrado com o conjunto ADZP, e o maior DAM/MP2 foi encontrado também com o conjunto U26 e o menor foi encontrado com o conjunto U26-NC.

Na Tabela 4.4, são apresentados apenas os resultados do ângulo de ligação da molécula CH_3I . Nas outras moléculas foram mantidas as simetrias e os ângulos permaneceram constantes. Desta forma, calculamos apenas os desvios absolutos do ângulo de ligação da molécula CH_3I que foram, para o método B3LYP de 0,3472 para o conjunto ADZP; 0,4584 para o conjunto U26 e 0,1245 para o conjunto U26-NC; para o método MP2 de 0,9765 para o conjunto ADZP; 0,1815 para o conjunto U26 e 0,2721 para o conjunto U26-NC. Através destes resultados, notamos que o maior desvio foi encontrado com o conjunto ADZP/MP2 e o menor foi encontrada com o conjunto U26-NC/B3LYP.

Os resultados que obtivemos nos cálculos de geometria molecular, nos mostram que há uma boa concordância entre todos os resultados teóricos das distâncias de ligação.

4.3.2 – Momento de Dipolo Elétrico

Os momentos de dipolo elétrico experimentais (Labdolt- Bornstein, 1974; Labdolt- Bornstein, 1992; Suenram, 1990) e teóricos (este trabalho) para as seguintes moléculas: *AgBr*, *FRb*, *HI*, *ICl*, *IRb*, *SnS*, *YO* e *ZrO* são apresentados na Tabela 4.5. Os valores teóricos foram obtidos com os conjuntos de bases ADZP (Canal Neto e colaboradores, 2005; Camiletti e colaboradores, 2009; Barros e colaboradores, 2010), U26 e U26-NC através do código GAUSSIAN 09 (Frisch e colaboradores, 2009). Os métodos utilizados no cálculo desta propriedade para cada molécula mencionada acima foram os métodos B3LYP, MP2 e CISD. Os valores experimentais apresentados na Tabela 4.5 foram usados como referência para o cálculo dos Desvios Percentuais Médios (DPMs). Os DPMs obtidos para o momento de dipolo elétrico B3LYP foram de

6,30% para o conjunto ADZP; 7,10% para o conjunto U26 e; 7,32% para o conjunto U26-NC. Os DPMs obtidos para o momento de dipolo elétrico MP2 foram de 8,05% para o conjunto ADZP; 12,83% para o conjunto U26 e; 8,59% para o conjunto U26-NC e os DPMs obtidos para o momento de dipolo elétrico CISD foram de 9,77% para o conjunto ADZP; 10,78% para o conjunto U26 e 7,29% para o conjunto U26-NC.

Observamos que o maior valor do DPM para o momento de dipolo elétrico foi obtido com o conjunto U26, com o método MP2 e o menor DPM foi obtido com o conjunto ADZP, com o método B3LYP. Os resultados apresentados acima indicam que os conjuntos U26 e U26-NC são competitivos em relação a conjuntos de bases adaptados de tamanhos similares, no cálculo teórico de momento de dipolo elétrico.

4.3.3 – Polarizabilidade

Na Tabela 4.6 são apresentados os resultados de polarizabilidade de dipolo média, experimentais (Labdolt- Bornstein, 1951; Rhee e colaboradores, 1982) e teóricos (este trabalho), para as seguintes moléculas: CH_3I , HI , ICl , $SnCl_4$, TeF_6 . Os valores teóricos foram obtidos com os conjuntos de bases ADZP (Canal Neto e colaboradores, 2005; Barros e colaboradores, Barros e colaboradores, 2010), U26 e U26-NC e foram calculados no código GAUSSIAN 09 (Frisch e colaboradores, 2009). Os métodos utilizados no cálculo desta propriedade para cada molécula estudada foram os métodos B3LYP e MP2. Os valores experimentais apresentados na Tabela 4.6 foram usados como referência para o cálculo do Desvio Percentual Médio (DPM) da polarizabilidade de dipolo média de cada molécula. O DPM obtido para a polarizabilidade de dipolo média B3LYP foram de: 3,73% para o conjunto ADZP; 6,61% para o conjunto U26 e 7,37% para o conjunto U26-NC. Os DPMs obtidos para a polarizabilidade de dipolo média MP2 foram de 4,13% para o conjunto ADZP; 8,37% para o conjunto U26 e 9,14% para o conjunto U26-NC. Observamos que o maior valor de DPM para a polarizabilidade média foi obtido com o conjunto U26-NC no método MP2, enquanto o menor foi obtido com o conjunto ADZP, no método B3LYP. Observamos que os DPM obtidos com o conjunto ADZP são menores que os obtidos com os conjuntos U26 e U26-NC. Esses últimos apresentam DPM em boa concordância, tanto para os cálculos B3LYP quanto para os MP2.

Tabela 4.1: Sequência única de expoentes de gaussianas (SUE) usada na construção do U26 e U26-NC, para os átomos de Rb até Xe.

Nº	Expoentes
1	16254428,54227930
2	6507318,43963546
3	2605148,07793309
4	1042948,26984657
5	417535,22680329
6	167156,57972885
7	66919,67612067
8	26790,70760696
9	10725,42569972
10	4293,83046271
11	1718,99750729
12	688,18563186
13	275,50910452
14	110,29766266
15	44,15670549
16	17,67775121
17	7,07713323
18	2,83326845
19	1,13427427
20	0,45409679
21	0,18179368
22	0,07277951
23	0,02913664
24	0,01166460
25	0,00466982
26	0,00186952

Tabela 4.2: Expoentes escolhidos para as bases Gaussianas do conjunto U26 e U26-NC

Átomos	Expoentes Escolhidos ^a				Tamanhos dos Expoentes
	Simetria s	Simetria p	Simetria d	Simetria f	
<i>Rb</i>	4 – 21,23,25	8 – 23	14 – 20	-	20s16p7d
<i>Sr</i>	3,6 – 23	8 – 22	14 – 19	-	19s15p6d
<i>Y</i>	5 – 23,26	8 – 23	13 – 20,22	21,22	20s16p9d2f
<i>Zr</i>	3,5 – 19,21 – 23,26	8 – 23	14 – 22	20,21	20s16p9d2f
<i>Nb</i>	3,5 – 20,22 – 24	8 – 23	14 – 22	20,23	20s16p9d2f
<i>Mo</i>	4 – 20,22 – 24	8 – 23	14 – 22	20,22	20s16p9d2f
<i>Tc</i>	3,5 – 22,26	8 – 22,24	13 – 20,22	19,20	20s16p9d2f
<i>Ru</i>	4 – 23	7 – 21,24	13 – 21	19,21	20s16p9d2f
<i>Rh</i>	2,4 – 20,22,23	7 – 21,26	13 – 20,22	19,20	20s16p9d2f
<i>Pd</i>	1,3 – 20,25	7 – 21,26	13 – 20,26	19,20	20s16p9d2f
<i>Ag</i>	4 – 20,22 – 24	7 – 22	13 – 21	19,21	20s16p9d2f
<i>Cd</i>	5 – 24	7 – 22	13 – 21	19,20	20s16p9d2f
<i>In</i>	4 – 23	9 – 24	13 – 21	19,22	20s16p9d2f
<i>Sn</i>	4 – 23	8 – 23	13 – 20,23	18,19	20s16p9d2f
<i>Sb</i>	4 – 23	8 – 23	13 – 21	18,19	20s16p9d2f
<i>Te</i>	4 – 23	8 – 23	13 – 21	18,20	20s16p9d2f
<i>I</i>	3 – 22	8 – 23	13 – 21	18,19	20s16p9d2f
<i>Xe</i>	3 – 22	8 – 23	12 – 19,21	18,19	20s16p9d2f

^a Numeração dos expoentes correspondente a Tabela 4.1

Tabela 4.3: Esquema de contração do U26 (exceto funções de polarização e difusas) e tamanho das bases originais (não contraídas) e contraídas.

Átomos	Esquema de Contração			(primitivas) / [Contraídas]
<i>Rb</i>	{9, 2, 2, 2, 1, 1, 1, 1}s	{7, 1, 1, 2, 3, 1}p	{5, 1}d	(19s15p6d)/[8s6p2d]
<i>Sr</i>	{8, 2, 2, 1, 2, 2, 1, 1}s	{7, 1, 1, 2, 3, 1}p	{5, 1}d	(19s15p6d)/[8s6p2d]
<i>Y</i>	{8, 2, 2, 3, 1, 1, 1, 1}s	{6, 2, 1, 2, 3, 1}p	{6, 1, 1}d	(19s15p6d)/[8s6p3d]
<i>Zr</i>	{9, 2, 2, 2, 1, 1, 1, 1}s	{6, 2, 1, 2, 3, 1}p	{5, 2, 1}d	(19s15p6d)/[8s6p3d]
<i>Nb</i>	{9, 2, 2, 2, 1, 1, 1, 1}s	{6, 2, 1, 2, 3, 1}p	{5, 2, 1}d	(19s15p6d)/[8s6p3d]
<i>Mo</i>	{9, 2, 2, 2, 1, 1, 1, 1}s	{7, 1, 1, 2, 3, 1}p	{5, 2, 1}d	(19s15p6d)/[8s6p3d]
<i>Tc</i>	{8, 1, 2, 2, 2, 2, 1, 1}s	{7, 1, 1, 2, 3, 1}p	{6, 1, 1}d	(19s15p6d)/[8s6p3d]
<i>Ru</i>	{9, 2, 2, 2, 1, 1, 1, 1}s	{9, 1, 1, 1, 2, 1}p	{6, 1, 1}d	(19s15p6d)/[8s6p3d]
<i>Rh</i>	{9, 1, 1, 2, 1, 2, 2, 1}s	{9, 1, 2, 1, 1, 1}p	{5, 2, 1}d	(19s15p6d)/[8s6p3d]
<i>Pd</i>	{9, 2, 1, 1, 2, 2, 1, 1}s	{5, 5, 1, 1, 2, 1}p	{6, 1, 1}d	(19s15p6d)/[8s6p3d]
<i>Ag</i>	{8, 1, 1, 3, 2, 2, 1, 1}s	{7, 2, 1, 1, 1, 3}p	{5, 2, 1}d	(19s15p6d)/[8s6p3d]
<i>Cd</i>	{7, 1, 1, 3, 2, 3, 1, 1}s	{9, 2, 1, 1, 1, 1}p	{5, 2, 1}d	(19s15p6d)/[8s6p3d]
<i>In</i>	{8, 1, 1, 3, 2, 2, 1, 1}s	{7, 4, 1, 1, 1, 1}p	{5, 2, 1}d	(19s15p6d)/[8s6p3d]
<i>Sn</i>	{8, 2, 2, 3, 1, 1, 1, 1}s	{7, 1, 2, 3, 1, 1}p	{5, 2, 1}d	(19s15p6d)/[8s6p3d]
<i>Sb</i>	{8, 2, 2, 3, 1, 1, 1, 1}s	{7, 1, 2, 3, 1, 1}p	{5, 2, 1}d	(19s15p6d)/[8s6p3d]
<i>Te</i>	{8, 2, 2, 3, 1, 1, 1, 1}s	{7, 1, 2, 3, 1, 1}p	{5, 2, 1}d	(19s15p6d)/[8s6p3d]
<i>I</i>	{7, 6, 1, 1, 1, 1, 1, 1}s	{7, 1, 2, 3, 1, 1}p	{5, 2, 1}d	(19s15p6d)/[8s6p3d]
<i>Xe</i>	{9, 2, 2, 2, 1, 1, 1, 1}s	{7, 1, 2, 3, 1, 1}p	{6, 1, 1}d	(19s15p6d)/[8s6p3d]

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

Moléculas	Método	Parâmetros ^a		ADZP ^b	U26 ^c	U26-NC ^c	Experimental ^d
		Geométricos	s				
AgBr	B3LYP MP2	Ag-Br		2.364	2.477	2.4326	Ag-Br = 2.3931
		Ag-Br		2.3596	2.4572	2.4036	
C ₂ HI	B3LYP	C-C		1.2165	1.2084	1.2084	C-C = 1.218 C-I = 1.980 C-H = 1.059
		C-I		1.9552	2.004	1.9964	
		C-H		1.074	1.0653	1.0673	
	MP2	C-C		1.238	1.2304	1.2297	
		C-I		1.9387	1.9912	1.9814	
		C-H		1.0751	1.067	1.0719	
CH ₃ I	B3LYP	C-I		2.1194	2.183	2.1607	C-I = 2.132 C-H = 1.084 ∠HCH = 111.2
		C-H		1.094	1.0892	1.0891	
	∠HCH		110.8528	111.6584	111.0755		
	MP2	C-I		2.0733	2.1545	2.1322	
		C-H		1.0941	1.0892	1.093	
∠HCH			110.2235	111.3815	110.9279		
FRb	B3LYP MP2	Rb-F		2.2688	2.341	2.2942	Rb-F = 2.2703
		Rb-F		2.4062	2.4592	2.4306	
HI	B3LYP MP2	H-I		1.5792	1.6507	1.6307	H-I = 1.6090
		H-I		1.5495	1.6292	1.6182	
ICl	B3LYP MP2	I-Cl		2.3696	2.3973	2.3722	I-Cl = 2.3210
		I-Cl		2.3312	2.3773	2.3478	
IRb	B3LYP MP2	Rb-I		3.1676	3.2587	3.2574	Rb-I = 3.1768
		Rb-I		3.3356	3.3882	3.3791	
SnCl ₄	B3LYP MP2	Sn-Cl		2.2863	2.3206	2.3281	Sn-Cl = 2.281
		Sn-Cl		2.2502	2.299	2.2992	
SnS	B3LYP MP2	Sn-S		2.1506	2.2386	2.2393	Sn-S = 2.2090
		Sn-S		2.1421	2.2331	2.2287	
TeF ₆	B3LYP MP2	Te-F		1.8381	1.84	1.8468	Te-F = 1.815
		Te-F		1.8284	1.827	1.8319	
YO	B3LYP MP2	Y-O		1.8305	1.79	1.7895	Y-O = 1.790
		Y-O		1.8821	1.8409	1.8399	
ZrO	B3LYP MP2	Zr-O		1.73	1.7108	1.7174	Zr-O = 1.7116
		Zr-O		1.7586	1.742	1.7472	
DAM ^f	B3LYP/Distância			0.022	0.036	0.027	
	MP2/Distância			0.053	0.054	0.039	

^a – e ∠ representam respectivamente as distâncias de ligação em Å e ângulos de ligação em graus.

^b Calculados neste trabalho com o conjunto de bases das referências (Canal Neto e colaboradores, 2005; Camiletti e colaboradores, 2009; Barros e colaboradores, 2010).

^c Este trabalho (as bases para Br, Cl, F, H, S, O foram obtidos do UGBS para H até Xe, extensão deste trabalho).

^d Os valores experimentais foram retirados de D. R. Lide (Lide, 2010).

^f Desvio Absoluto Médio.

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

Moléculas	Método	ADZP ^a	U26 ^b	U26-NC ^b	Experimental
AgBr	B3LYP	5.4915	5.8836	4.7457	5.62±0.03 ^d
	MP2	6.2654	6.5647	5.2562	
	CISD	6.7076	7.0687	6.0305	
FRb	B3LYP	8.5447	9.4048	8.7605	8.5465±0.0005 ^c
	MP2	8.5814	9.4105	8.7174	
	CISD	8.6637	9.4312	8.7681	
ICl	B3LYP	0.9202	1.1260	1.0270	1.24±0.02 ^c
	MP2	1.1048	1.1206	1.0319	
	CISD	1.1465	1.2693	1.1419	
IRb	B3LYP	11.5061	12.3179	11.8548	≈11.5 ^c
	MP2	11.3218	12.2442	12.1054	
	CISD	11.4150	12.3449	12.1606	
SnS	B3LYP	3.3433	2.9996	3.2190	3.18±0.16 ^c
	MP2	3.5259	2.9594	3.2508	
	CISD	4.1018	3.5694	3.5694	
YO	B3LYP	4.8836	4.6223	4.6572	4.524±0.007 ^e
	MP2	4.6981	4.3282	4.4994	
	CISD	4.7389	4.4418	4.5118	
ZrO	B3LYP	2.4776	2.2753	2.3270	2,55±0.01 ^e
	MP2	2.1093	1.6440	1.8656	
	CISD	2.4054	2.1530	2.1774	
DPM ^f	B3LYP	6,30%	7,09%	7,32%	
	MP2	8,05%	12,83%	8,59%	
	CISD	9,77%	10,78%	7,24%	

^a Calculados neste trabalho com o conjunto de bases das referências (Canal Neto e colaboradores, 2005; Camiletti e colaboradores, 2009; Barros e colaboradores, 2010).

^b Este trabalho (as bases para Cl, F, S O e Br foram obtidos do UGBS para H até Xe, extensão deste trabalho)

^c Os valores experimentais para as moléculas FRb, ICl, IRb e SnS foram extraídos da referência (Labdolt-Bornstein, 1974).

^d Os valores experimentais para a molécula AgBr foram extraídos da referência (Labdolt-Bornstein, 1992).

^e Os valores experimentais para as moléculas YO e ZrO foram extraídos da referência (Suenram, 1990).

^f Desvio Percentual Médio

Tabela 4.6: Polarizabilidade de dipolo média calculada com a geometria experimental (em Bohr³) para alguns sistemas.

Moléculas	Método	ADZP ^a	U26 ^b	U26-NC ^b	Experimental
CH ₃ I	B3LYP	48,72	47,20	46,78	49,53 ^c
	MP2	48,09	45,61	45,32	
HI	B3LYP	34,83	31,51	30,56	36,90 ^d
	MP2	34,61	30,21	29,27	
SnCl ₄	B3LYP	93,38	89,94	90,20	94,27 ^c
	MP2	91,46	87,50	88,07	
TeF ₆	B3LYP	38,32	36,80	36,78	35,90 ^c
	MP2	37,49	35,99	36,20	
ICl	B3LYP	47,17	45,34	45,92	-
	MP2	46,68	44,29	44,81	
DPM ^e	B3LYP	3,73%	6,61%	7,37%	
	MP2	4,13%	8,37%	9,14%	

^a Calculados neste trabalho com o conjunto de bases das referências (Canal Neto e colaboradores, 2005; Barros e colaboradores, Barros e colaboradores, 2010).

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

^c Os valores experimentais para as moléculas CH₃I SnCl₄ e TeF₆ foram extraídos da referência (Labdolt-Bornstein, 1951).

^d Os valores experimentais para a molécula HI foram extraídos da referência (Rhee e colaboradores, 1982).

^e Desvio Percentual Médio

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES

Foram gerados com sucesso, neste trabalho, conjuntos de bases universal de Gaussianas para os átomos Rb até Xe (U26-NC e U26).

Comparação dos resultados apresentados mostra que o conjunto contraído (U26) não produziu perdas significativas na precisão das propriedades estudadas em relação ao conjunto não contraído (U26-NC). Desta forma, concluímos que o esquema de contração segmentada pode ser usado para diminuir o custo computacional dos conjuntos de bases Gaussianas universais em cálculos de propriedades moleculares.

A expansividade dos conjuntos U26 e U26-NC nos permite aumentar o número de funções de polarização e difusas, retiradas da SUE. Acreditamos que este procedimento melhorar e os resultados de propriedades moleculares.

Verificamos que o acréscimo de funções de polarização e difusas ao conjunto U26 o torna competitivo, em relação a conjunto de bases adaptadas de tamanho similar, no cálculo de propriedades moleculares.

A metodologia usada na construção dos conjuntos propostos neste trabalho mostrou ser confiável e pode ser usada na geração de uma sequência hierárquica de conjuntos de base, permitindo assim, o uso de métodos de extrapolação para o limite do conjunto de base completo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Arickx, F. ; Broeckhove, J. ; Deumens, E. ; Van Leuven, P., *J. Comp. Phys.*, **39**, 272, 1981.
- Barbieri, P. L. ; Fantin, P. A. ; Jorge, F. E., *Molecular Physics*, **104**, 2945, 2006.
- Bardo R. D. ; Ruedenberg, K., *J. Chem. Phys.*, **59**, 5956, 1973.
- Barros, C. L. ; De Oliveira, P. J. P. ; Jorge, F. E. ; Canal Neto, A. ; Campos, M., *Molecular Physics (Print)*, **108**, 1965, 2010.
- Binkley, J. S. ; Pople, J. A. ; Hehre, E. J., *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 939, 1980.
- Born, M. ; Oppenheimer, R., *Ann. Phys.*, **84**, 457, 1927.
- Boys, S. F., *Proceedings of the Royal Society of London Series A* **200**, 542, 1950.
- Brandow, B. H., *Rev. Mod. Phys.*, **39**, 771, 1967.
- Broeckhove, J. ; Deumens E., *Z. Phys. A.*, **292**, 243, 1979.
- Camiletti, G. G. ; Machado, S. F. ; Jorge, F. E. *Journal of Computational Chemistry*, **29**, 2434, 2008.
- Camilletti, G. G. ; Canal Neto, A; Jorge, F. E. ; Machado, S. F., *J. Mol. Struct.(Theochem)*, **901**, 120, 2009.
- Campos, C. T. ; Jorge, F. E., *International Journal of Quantum Chemistry*, **109**, 285, 2009.
- Canal Neto, A. ; Jorge, F. E. ; De Castro, M., *Int. J. Quantum Chem.* **82**, 126, 2002.
- Canal Neto, A. ; Jorge, F. E., *Chin. Phys. Lett.*, **24**, 1207, 2007a.
- Canal Neto, A. ; Jorge, F. E., *Chirality*, **19**, 67, 2007b.

- Canal Neto, A. ; Muniz, E. P. ; Centoducate, R. ; Jorge, F. E., *J. Mol. Structure (Theochem)*, **718**, 219, 2005.
- Capos, C. T. ; Ceolin, G. A. ; Canal Neto, A. ; Jorge, F. E. ; Pansini, F. N. N., (Submetido).
- Centoducatte, R. ; Castro, E. V. R. ; Jorge, F. E., *Canadian Journal of Chemistry*, **79**, 121, 2001.
- Chakravorty, S. J.; Corongiu, G.; Flores, J. R.; Sonnad, V.; Clementi, E.; Carravetta, V.; Cacelli, I., *techniques in Computational Chemistry*, MOTECC-89, ch. 3, ESCOM, Leiden, 1989.
- Clementi, E. ; Corongiu, G., *Chem. Phys. Lett.*, **90**, 359, 1982a.
- Clementi, E. ; Corongiu, G., *IBM Tech. Rep. POK-11*, 1982b.
- Clementi, E. ; Roetti, C., *At. Data Nucl. Data Tables*, **14**, 177, 1974.
- Clementi, E., *IBM J. Res. Develop. Suppl.*, 1965.
- Da Costa, H. F. M. ; da Silva, A. B. F. ; Mohallem, J. R. ; Simas, A. M. ; Trsic, M., *Chem. Phys.*, **154**, 379, 1991.
- Da Costa, H. F. M. ; Simas, A. M. ; Smith Jr, V. H. ; Trsic, M., *Chem. Phys. Lett.*, **192**, 195, 1992.
- Da Costa, H. F. M. ; Trsic, M. ; Mohallem, J. R., *Mol. Phys.*, **62**, 91, 1987.
- da Silva, A. B. F. ; da Costa, H. F. M. ; Trsic, M., *Mol. Phys.*, **68**, 433, 1989.
- Da Silva, A. B. F. ; Trsic, M., *Can. J. Chem.*, **74**, 1526-1534, 1996.
- De Castro, E. V. ; Jorge, F. E. ; Pinheiro J. C., *Chem. Phys.*, **243**, 1, 1999.
- De Oliveira P. J. P; Jorge, F. E., *Chem. Phys. Lett.*, **463**, 235, 2008.
- Ditchfield, R. ; Hehre, W. J. ; Pople, J. A., *J. Chem. Phys.*, **54**, 724, 1971.
- Dunning Jr. T. H. ; Hay, P. J., *in Modern Theoretical Chemistry*, Vol. III, Trad. H.F. Schaefer, New York: Plenum Press, 1977.

- Dunning Jr. T. H., *J. Chem. Phys.*, **53**, 2823, 1970.
- Dunning Jr., T. H., *J. Chem. Phys.*, **66**, 1382, 1977.
- Eisberg, R. ; Resnick, R., *Física Quântica*, Trad. Paulo Costa Ribeiro, Enio Frota da Silveira e de Mata Feijó Barroso. Rio de Janeiro: Elsevier, 1979 – 27^a reimpressão.
- Fantin, P. A. ; Barbieri, P. L. ; Canal Neto, A. ; Jorge, F. E., *J. Mol. Struct. (Theochem)*, **810**, 103, 2007.
- Fock, V. A., *Zeitschrift für Physik*, **61**, 126, 1930.
- Frisch, M. J., et. al. Gaussian 09. Revision A.1. Wallingford CT: Gaussian Inc., 2009.
- Giordan, M. ; Custodio, R. ; Morgon, N., *Chem. Phys. Lett.*, **279**, 396, 1997.
- Gordon, M. S. ; Binkley, J. S. ; Pople, J.A. ; Pietro, W.J. ; Hehre, W.J., *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 2797, 1982.
- Gordon, M. S., *Chem. Phys. Lett.*, **76**, 163, 1980.
- Griffin, J. J. ; Wheeler, J. A., *ibid*, **108**, 311, 1957.
- Griffiths, D., *Mecânica Quântica*, 2^a Ed., Pearson: São Paulo, 2011.
- Hariharan, P. C. ; Pople, J. A., *Theor. Chim. Acta*, **28**, 213, 1973.
- Hartree, D. R. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society* **24**, 89, 1928.
- Hehre, W. J. ; Ditchfield, R. ; Pople, J. A., *J. Chem. Phys.*, **56**, 2257, 1972.
- Hehre, W. J. ; Stewart, R. F. ; Pople, J. A., *J. Chem. Phys.*, **51**, 2657, 1969.
- Hill, D. L. ; Wheeler, J. A., *Phys. Rev.*, **89**, 1102, 1953.
- Huzinaga, S. ; Klobukowski, M. ; *Chem. Phys. Lett.*, **212**, 260, 1993.
- Huzinaga, S. ; Klobukowski, M. ; Tatewaki, H., *Can. J. Chem.*, **63**, 1812, 1985a.

- Huzinaga, S. ; Klobukowski, M. ; Tatewaki, H., *Chem. Phys. Lett.*, **120**, 509, 1985b.
- Huzinaga, S. ; Klobukowiski, M. *Chemical Physics Letters*, **120**, 509, 1985.
- Huzinaga, S. ; Miguel, B., *Chem. Phys. Lett.*, **175**, 289, 1990.
- *in Energy, Structure, e Reactivity. Proceedings of the 1972 Boulder Seminar Research Conference on Theoretical Chemistry*, Trad. Ruedemberg, K. ; Raffenetti, R. C. ; Bardo, R. D., New York: Wiley, 1973.
- Jensen, F., *Introduction to Computation Chemistry*, 2 Ed., Chichester: John Wiley & Sons Ltd, 2007.
- Jorge, F. E. ; Barros, C. L., *Computational Biology and Chemistry*, **26**, 387, 2002.
- Jorge, F. E. ; C. L. Barros., *Computational Biology and Chemistry*, **26**, 387, 2002.
- Jorge, F. E. ; Centoducate, R. ; De Castro E. V. R., *theor. Chem. Acc.*, **103**, 477, 2000.
- Jorge, F. E. ; De Castro, E. V. R. ; Da Silva, A. B. F., *Chem. Phys. Lett.* **216**, 317, 1997a.
- Jorge, F. E. ; De Castro, E. V. R. ; da Silva, A. B. F., *International Journal of Quantum Chemistry*, **18**, 1565, 1997b.
- Jorge, F. E. ; De Castro, E. V. R., *Chem. Phys. Lett.* **302**, 454, 1999.
- Jorge, F. E. ; Franco, M. L., *Chem. Phys. Lett.* **253**, 21, 2000.
- Jorge, F. E. ; Hosn, H. M. A., *Chemical Physics*, **264**, 255, 2001.
- Jorge, F. E. ; Martins, R. F., *Chemical Physics Letters*, **223**, 1, 1998.
- Jorge, F. E. ; Muniz, E. P., *International Journal of Quantum Chemistry*, **71**, 307, 1999.
- Jorge, F. E. ; Sargrillo, P. S. ; Oliveira A. R., *Chem. Phys. Lett.*, **432**, 558, 2006.
- Klobukowski, M., *Can. J. Chem.*, **72**, 1741, 1994.

- Labdolt- Bornstein, *Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology, New Series*, II/6, Springer-Verlag, Heidelberg, 1974.
- Labdolt- Bornstein, *Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology, New Series*, II/19c, Springer-Verlag, Heidelberg.
- Landolt-Bornstein, *Zahlenwerte und funktionen aus Physik, Chemie, Astronomie, Geophysik und Technik*, VI auflage, I band, 3 teil, Springer, Berlin, 1951.
- Levine, I. N., *Quantum Chemistry*, 5 ED. New Jersey: Prentice Hall, 2000.
- Librelon, P. R. ; Jorge, F. E., *Int. J. Quantum Chem.*, **95**, 190, 2003.
- Löwdin, P. O., *Adv. Chem. Phys.*, **2**, 207, 1959.
- Machado, S. F. ; Camiletti, G. G. ; Canal Neto, A. ; Jorge, F. E. ; Raquel S. J., *Mol. Phys.*, **107**, 1713, 2009.
- McLean, A. D. ; Mclean, R. S., *At. Data Nucl. Data Tables*, **26**, 197, 1981.
- McWeeny, R., *Nature*, **166**, 21, 1950.
- Mohallem, J. R. ; Dreizler, R. M. ; Trsic, M., *Int. J. Quant. Chem. Symp.* **20**, 45, 1986.
- Mohallem, J. R. ; Trsic, M., *J. Chem.* **86**, 5043, 1987.
- Mohallem, J. R., A further study on the discreditation of the Griffin-Hill-Wheeler Equation. *Zeitschrift für Physik D: Atoms, Molecules and Clusters*, **3**, 339, 1986.
- Møller, C. ; Plesset, M. S., *Physical Review*, **46**, 618, 1934.
- Moncrieff, D.; Wilson, S., *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, **27**, 1, 1994.
- Morgan, N. H. ; Custodio, R. ; Mohallem, J. R., *J. Mol. Structure (Theochem)*, **394** 95, 1997.
- Morgon, N. H. ; Coutinho K., *Métodos de Química Teórica e Modelagem Molecular*, São Paulo: Livraria da Física, 2007.

- Pietro, W. J. ; Francl, M. M. ; Hehre, W. J. ; Defrees, D. J. ; Pople, J. A. ; Binkley, J. S., *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 5039, 1982.
- Pietro, W.J. ; Hehre, W.J., *J. Comput. Chem.*, **4**, 241, 1983.
- Pietro, W.J. ; Levi, B.A. ; Hehre, W.J. ; Stewart, R.F., *Inorg. Chem.*, **19**, 2225, 1980.
- Pinheiro, J. C. ; Da Silva, A. B. F. ; Trsic, M., *International Journal Quantum Chemistry*, **63**, 927, 1997b.
- Pinheiro, J. C. ; Da Silva, A. B. F. ; Trsic, M., *J. Mol. Structure (Theochem)*, **394**, 107, 1997a.
- Pinheiro, J. C. ; Jorge, F. E. ; De Castro, E. V. R., *Int. J. Quantum Chem.* **78**, 15, 2000.
- Pinheiro, J. C. ; Jorge, F. E. ; De Castro, E. V. R., *J. Mol. Structure (Theochem)*, **491**, 81, 1999.
- Pires, J. M. ; Jorge, F. E., *Int. J. Quantum Chem.* **95**, 144, 2003.
- Pople J.A. ; Hehre, W.J., *J. Comput. Phys.*, **27**, 161, 1978.
- Pople, J. A. ; Nesbet, R. K., *J. Chem. Phys.*, **22**, 571, 1954.
- Raffenetti, R.C., *J. Chem. Phys.*, **58**, 4452, 1973.
- Rassolov, V. A. ; Pople, J. A. ; Ratner, M. A. ; Windus, T. L., *Chem. Phys.* **109**, 1223, 1998.
- Rassolov, V. A. ; Ratner, M. A. ; Pople, J. A. ; Redfern, P. C. ; Curtiss, L. A., *J. Comput. Chem.* **22**, 976, 2001.
- Reeves, C.M. ; Harrison, M.C., *J. Chem. Phys.*, **39**, 11, 1963.
- Rhee, C. H. ; Metzger, R. M. ; Wiygul, F. M., CNDOR-FPP atomin-molecule polarizabilities *J. Chem. Phys.*, **77**, 899, 1982.

- Roothaan, C. C. J. ; Bagus, P. S., *Methods in Computational Physics*, Vol. II, New York: Academic Press, 1963.
- Roothaan, C. C. J., *Rev. Mod. Phys.* **26**, 69, 1951.
- Roothaan, C. C. J., *Rev. Mod. Phys.*, **32**, 179, 1960.
- Ruedenberg, K. ; Raffanetti, R. C. ; Bardo, R. D., in *Energy, Structure and Relativity. Proceedings of the 1972 Boulder Conference on Theoretical Chemistry*, New York: Wiley, 1973.
- Schäfer, A. ; Horn, H. ; Ahlrichs, R., *J. Chem. Phys.*, **97**, 2571, 1992.
- Schmidt, M.W. ; Ruedenberg, K., *J. Chem. Phys.*, **71**, 3951, 1979.
- Schrödinger, E., *Ann. Physik*, **80**, 437, 1926.
- Shavitt, I. *Math. Comp. Phys.*, **2**, 1, 1963.
- Silver, D. M. ; Nieuwpoort, W. C., *Chem. Phys. Lett.*, **57**, 421, 1978a.
- Silver, D. M. ; Nieuwpoort, W. C., *Int. J. Quantum Chem.* **14**, 635, 1978b.
- Silver, D. M. ; Wilson, S. ; Nieuwpoort, W. C., *Int. J. Quantum Chem.* **14**, 635, 1978.
- Silver, D. M. ; Wilson, S., *J. Chem. Phys.*, **69**, 3787, 1978.
- Slater, J. C., *Phys. Rev.* **34**, 1293, 1929.
- Slater, J. C., *Phys. Rev.*, **35**, 210, 1930a.
- Slater, J.C., *Phys. Rev.*, **36**, 57, 1930b.
- Stewart, R.F., *J. Chem. Phys.*, **50**, 2485, 1969.
- Stewart, R.F., *J. Chem. Phys.*, **52**, 431, 1970.
- Suenram, R. D. ; Lovas, F. J. ; Fraser, G. T., ; Matsumura, K., *J. Chem. Phys.* **92**, 4724, 1990.
- Szabo, A. ; Ostlund, N. S., *Modern Quantum Chemistry*, New York: McGraw-Hill, 1989.

- Thornton, S. T. ; Marion, J. B., *Classical Dynamics Of Particles And Systems*. 5^a ed. California: Thomson, 2004.
- Wilson, S., *Theor. Chim. Acta*, **57**, 53, 1980a.
- Wilson, S., *Theor. Chim. Acta*, **58**, 31, 1980b.
- Zener, C., *Phys. Rev.*, **36**, 51, 1930.