ANNE KÉLLEN DE NAZARÉ DOS REIS DIAS

APLICAÇÃO DO MÉTODO DA COORDENADA GERADORA HARTREE-FOCK POLINOMIAL EM PROPRIEDADES ATÔMICAS E MOLECULARES

Dissertação apresentada ao Instituto de Química de São Carlos – IQSC da Universidade de São Paulo como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestra em Química Quântica.

Área de Concentração: Físico-Química

Orientador: Prof. Dr. Albérico Borges Ferreira da Silva

Exemplar revisado

O exemplar original encontra-se em acervo reservado na Biblioteca do IQSC-USP

São Carlos

2021

DEDICATÓRIA

Dedico às mulheres que foram primordiais, tanto na construção do meu eu, quanto no incentivo para que a minha vida acadêmica se articulasse para esta conquista.

Dedico à minha mãe, Ana Célia Reis. Desde a infância, minha e dos meus irmãos, ela disse que seus filhos são do mundo e jamais colocou barreiras para que nós deixássemos de voar até nossos sonhos.

A Mainha, Francisca Corrêa dos Reis, que foi pilar às mulheres da nossa família. Sem ela, jamais seria possível que eu tivesse acesso a uma graduação em Belém. É meu orgulho e meu exemplo de superação.

As minhas avós Dioneia Reis e Alfredina Dias. Foram fundamentais para me ensinar as bases de carinho e afeto que levo comigo, para todo o sempre.

À minha primeira professora de inglês, Zenira Pereira, pelo enorme incentivo e fascínio no aprendizado da língua estrangeira. Além de me incentivar a correr atrás do sonho, até então enraizado em meu coração, pela busca e realização dessa minha jornada.

À minha professora Rosa Laura. Mentora de coração e de estrada, em estágios incansáveis através da busca pelo conhecimento da química. Também aprendi que o ato de ensinar é algo que demanda vontade aliada ao amor e a determinação.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, por ter me dado ciencia e discernimento, para seguir em frente na vida acadêmica, enfrentando mais essa fase. Agradeço pelo foco que tanto pedi e pelos sonhos que, até então, conquisto.

À minha mãe, Ana Célia dos Reis Dias, pela imensa força, ajuda e amor. Ao meu pai, Antônio Rodrigues Dias, pelo apoio, carinho e amor.

Ao meu amado sobrinho Adrian Freitas dos Reis por ser fonte de inspiração e fofura. Aos meus irmãos Andel Júnior dos Reis Dias e Antônio Marcus dos Reis Dias, para que ambos sigam em suas jornadas.

Ao meu professor-orientador, Albérico Borges Ferreira da Silva, pela orientação, apoio, conhecimento, instrução e motivação para seguir na área de Química Quântica.

Também gostaria de agradecer namorada Beatriz Passos Trimer. Por me dar forças para finalizar esta etapa significativa. Por me incentivar, a todo momento, a seguir meus sonhos. Eu espero compartilhar contigo cada conquista sua, assim como tu fazes por mim.

Aos amigos Hérisson Oliveira, Aldineia Pereira, Gênisson Reis, Eriosvaldo Gusmão e Júlia Aragon pelo companheirismo durante todo o mestrado. Principalmente a Neinha e ao Herissinho, primordiais na construção deste trabalho.

Aos amigos Eliada Andrade, Walter Tiago, Thiago Rúbio, Joacilia Souza, Vinicius Luna, José Leôncio Castelo Branco Junior e Ana Oliveira pelo apoio, companheirismo e grande ajuda.

Ao Laboratório de Química Quântica e Cristalografia (Q9) pela infraestrutura e equipamentos oferecidos.

Ao Centro de Ciências Matemáticas Aplicadas à Indústria (CEPID) pela parceria no uso dos supercomputadores Cluster Euler para desenvolver os cálculos deste projeto.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e ao Programa de Excelência Acadêmica (PROEX) pelo apoio financeiro.

Ao Instituto de Química de São Carlos (IQSC) e a Universidade de São Paulo (USP).

A todos que não foram citados, mas contribuíram para a realização desse trabalho.

“Pedra, papel, tesoura, lagarto, Spock. É muito simples. Olhe – tesoura corta papel, papel cobre pedra, pedra esmaga lagarto, lagarto envenena Spock, Spock esmaga tesoura, tesoura decapita lagarto, lagarto come papel, papel refuta Spock, Spock vaporiza pedra e como sempre, pedra quebra tesoura.”

Sheldon Cooper – The big bang Theory

“A lógica é apenas o princípio da sabedoria, e não o seu fim”
Star Trek

RESUMO

DIAS, A. K. N. R. **Aplicação do Método da Coordenada Geradora Hartree-Fock Polinomial em Propriedades Atômicas e Moleculares.** 2021. 90 p. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2021.

Neste trabalho, propriedades atômicas e moleculares foram obtidas pelos conjuntos de base gerados pelo Método da Coordenada Geradora Hartree-Fock Polinomial (MCG-HF_p), de qualidade 5Z para os átomos da primeira fila da Tabela Periódica e 7Z para átomos da segunda fila. Os resultados obtidos são comparados com os conjuntos de base de Pople (6-311G**) e de Dunning (cc-pVDZ, cc-pVTZ e cc-pVQZ, aug-cc-pVDZ e aug-cc-pVTZ), além dos conjuntos de base de Jorge (DZP, TZP e QZP), gerados pelo Método da Coordenada Geradora Hartree-Fock Melhorado. Dessa forma, tanto a acurácia na construção dos conjuntos de base é avaliada como a eficiência da abordagem polinomial do MCG-HF_p. Propriedades de energia total, *zero-point vibrational energy* - ZPVE, comprimento de ligação, ângulo de ligação e momento de dipolo elétrico foram comparadas entre os conjuntos de base em nível de teoria MP2, CCSD(T) e DFT usando funcionais B2PLYP e B3LYP. Os conjuntos de base gerados para as moléculas estudadas apresentaram vantagens significativas no tempo computacional para as maiores moléculas calculadas em comparação a conjuntos de base de qualidade quadruple-Zeta. Os mesmos resultados foram observados para os demais níveis de teoria sem grandes discrepâncias no cálculo de energia, compensando a variação no ganho do tempo computacional significativo gerado pelos conjuntos de base do MCG-HF_p. O fator de escala gerou valores de ZPVE competitivos em relação aos conjuntos de base *triple*-zeta para os métodos DFT e CCSD(T) e próximos aos experimentais. Isso fez com que os resultados de energia de atomização, mesmo com grandes variações entre os conjuntos de base, apresentassem resultados próximos aos experimentais, incluindo resultados obtidos em nível MP2. Para distância de ligação, os valores se aproximaram dos obtidos pelos conjuntos de base *triple*-zeta, comportamento similar aos observado pelo cálculo de ângulo de ligação em nível DFT/B2PLYP e DFT/B3LYP. Um comparativo da ação das funções de polarização entre os conjuntos do MCG-HF_p para as moléculas estudadas são os resultados de momento de dipolo, que demonstram resultados próximos aos conjuntos *triple*-Zeta. Os cálculos aqui apresentados, para as moléculas estudadas, apresentaram-se bem competitivos em relação ao ganho no tempo computacional das propriedades para um conjunto de base maior, uma vez que conjuntos de base de qualidade *quintuple*-zeta demandam recurso computacional oneroso, impossibilitando seu cálculo. Dessa forma, o MCG-HF_p se apresentou como um conjunto de base promissor com relação ao tempo computacional e aos recursos computacionais que são demandados em cálculos de propriedades atômicas e moleculares.

Palavra-chave: Método da coordenada geradora. Funções de base. Discretização integral polinomial. Propriedades moleculares. Química teórica.

ABSTRACT

DIAS, A. K. N. R. **Application of the Polynomial Generator Coordinate Hartree-Fock Method in atomic and molecular properties.** 2021. 90 p. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2021.

In this work, atomic and molecular properties were obtained by using basis sets generated with the Polynomial Generator Coordinate Hartree-Fock Method of 5Z quality for atoms of the first row of the Periodic Table and 7Z for atoms of the second row. The results were compared with the basis sets of Pople (6-311G **) and Dunning (cc-pVDZ, cc-pVTZ and cc-pVQZ, aug-cc-pVDZ and aug-cc-pVTZ), besides Jorge's basis sets (DZP, TZP and QZP). The latter were generated with the Improved Generator Coordinate Hartree-Fock Method. Thus, both the accuracy in the construction of the basis sets and the efficiency of the polynomial approach were assessed. Total energy, zero-point vibrational energy - ZPVE, bond length, bond angle and electrical dipole moment were all compared among the basis sets used here from MP2, CCSD(T) and DFT/B2PLYP and DFT/B3LYP levels of theory. The basis sets generated for the molecules studied here showed significant advantages with relation to the computational time for the largest calculated molecules in comparison to the *quadruple*-Zeta quality basis sets. The same results were observed for the other levels of theory without major discrepancies in the energy calculation, with a significant gain of the computational time for the MCG-HFp basis sets. The calculated scale factor for the ZPVE results, with the *triple*-Zeta basis sets for DFT and CCSD(T) methods, were close to the experimental values. This caused atomization energy results close to the experimental values for MP2 calculations. For bond distances, the values were near to those obtained by the *triple*-Zeta basis sets. This behavior was similar to that observed by calculating the bond angles with DFT/B2PLYP and DFT/B3LYP. The calculations performed here, for all molecules studied, were very competitive in relation to the gain of the computational time for the largest basis sets, once the bases of *quintuple*-zeta quality demand costly computational resources. Thus, the MCG-HFp basis sets are very promising since they demand very low computational time and also little computational resources required in calculation of atomic and molecular properties.

Keywords: Generator Coordinate Method. Basis Functions. Polynomial Integral Discretization. Molecular Properties. Theoretical Chemistry.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Estados e simetrias das moléculas estudadas..... 55
Tabela 2 – Quantidade e números de funções de base geradas pelo Método da Coordenada Geradora Hartree-Fock Polinomial MCG-HF_p e os conjuntos de base utilizados para comparação das propriedades..... 56
Tabela 3 - Resultados da comparação de energia e tempos computacionais dos conjuntos de base de Dunning e Jorge em comparação com os conjuntos de base MCG-HF_p utilizando o Método Perturbativo MØller-Plesset de Segunda Ordem..... 60
Tabela 4 - Resultados da comparação de energia e tempos computacionais dos conjuntos de base de Dunning e Jorge em comparação com os conjuntos de base MCG-HF_p utilizando o Método DFT/B2PLYP..... 62
Tabela 5 - Resultados da comparação de energia e tempos computacionais dos conjuntos de base de Dunning e Jorge em comparação com os conjuntos de base MCG-HF_p utilizando o Método DFT/B3LYP..... 64
Tabela 6 - Resultados da energia e tempo computacional dos conjuntos de base do MCG-HF_p em comparação com os conjuntos de base de Dunning, Jorge e Pople..... 66
Tabela 7 - Valores de Energia Vibracional do Ponto Zero em nível MP2 calculados pelos conjuntos de base MCG-HF_p..... 68
Tabela 8 - Valores da Energia Vibracional do Ponto Zero em nível B2PLYP calculadas pelos conjuntos de base MCG-HF_p..... 70
Tabela 9 - Valores da Energia Vibracional do Ponto Zero em nível B3LYP calculados pelos conjuntos de base MCG-HF_p..... 71
Tabela 10 - Valores de Energia Vibracional do Ponto Zero em nível CCSD(T) calculadas pelos conjuntos de base MCG-HF_p..... 71
Tabela 11 - Valores das Energias de Atomização obtidas pelo MCG-HF_p em comparação com os conjuntos de base de Dunning e Jorge em nível MP2, DFT e CCSD(T)..... 74
Tabela 12 - Resultados da comparação das distâncias de ligação em nível MP2 entre os conjuntos de base de Dunning e Jorge em comparação com os conjuntos de base MCG-HF_p..... 75

Tabela 13 - Resultados da comparação das distâncias de ligação em nível B2PLYP entre os conjuntos de base de Dunning e Jorge em comparação com os conjuntos de base MCG-HF_p..... 76
Tabela 14 - Resultados da comparação das distâncias de ligação em nível B3PLYP entre os conjuntos bases de Dunning e Jorge em comparação os conjuntos de base MCG-HF_p..... 76
Tabela 15 - Resultados da comparação dos ângulos de ligação em nível MP2 entre os conjuntos de base de Dunning e Jorge em comparação os conjuntos de base MCG-HF_p..... 78
Tabela 16 - Resultados da comparação dos ângulos de ligação em nível DFT/B2PLYP entre os conjuntos de base de Dunning e Jorge em comparação os conjuntos de base MCG-HF_p..... 78
Tabela 17 - Resultados da comparação dos ângulos de ligação em nível DFT/B3LYP entre os conjuntos de base de Dunning e Jorge em comparação os conjuntos de base MCG-HF_p..... 79
Tabela 18 - Valores de Momento de Dipolo calculados para os conjuntos de base MCG-HF_p em comparação com os conjuntos de base de Dunning e Jorge em nível MP2 e valores experimentais..... 81
Tabela 19 - Valores de Momento de Dipolo calculados para os conjuntos de base MCG-HF_p em comparação com os conjuntos de base de Dunning e Jorge em nível DFT/B2PLYP e valores experimentais..... 81
Tabela 20 - Valores de Momento de Dipolo calculados para os conjuntos de base MCG-HF_p em comparação com os conjuntos de base de Dunning e Jorge em nível DFT/B3LYP e valores experimentais..... 82
Tabela 21 - Valores de Momento de dipolo calculados para os conjuntos de base do MCG-HF_p em comparação com os conjuntos de base de Dunning e Jorge em nível CCSD(T) e valores experimentais..... 82

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

aug-cc-pVDZ	Augmented correlation-consistent polarized Double-Zeta Valence
aug-cc-pVTZ	Augmented correlation-consistent polarized Triple-Zeta Valence
B2PLYP	Semiempirical hybrid density functional with perturbative second-order correlation
B3LYP	Hybrid density functional
DFT	Density functional theory
DZP	Double-Zeta Polarized
CCCBDB	Computational Chemistry Comparison and Benchmark Data-Base
CCSD(T)	Teoria Coupled Cluster com simples, duplas e triplas excitações, com tratamento perturbativo para triplas excitações CCSD(T)
cc-pVDZ	correlation-consistent polarized Double-Zeta Valence
cc-pVTZ	correlation-consistent polarized Triple-Zeta Valence
cc-pVQZ	correlation-consistent polarized Quadruple-Zeta Valence
HF	Hartree-Fock
MCG	Método da Coordenada Geradora
MCG-HF_p	Método da Coordenada Geradora Hartree-Fock Polinomial
MP2	Second-Order Møller–Plesset perturbation theory
SCF	Self-Consistent Field
TZP	Triple Zeta Polarized

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO 11
2 REERENCIAL TEÓRICO 12
2.1 EQUAÇÃO DE SCHRÖDINGER.....18
2.2 O MÉTODO HARTREE-FOCK.....21
2.3.1 Bases Gaussianas 25
2.3.2 Qualidade das funções de base 26
2.3.3 Contração e Polarização das funções de base 26
2.4 MÉTODO DA COORDENADA-GERADORA 29
2.4.1 Método da Coordenada Geradora Hartree-Fock (MCG-HF) 30
2.4.2 Método da Coordenada Geradora Hartree-Fock Melhorado (MCG-HF_m) 32
2.4.3 Discretização Integral Polinomial e a Troca de Rótulos 32
2.4.1 As funções de base geradas pelo Método da Coordenada Geradora Hartree-Fock Polonimial 33
2.5. MÉTODOS 34
2.5.1 Teoria da Perturbação.....35
2.5.2 Coupled Cluster (CC) 42
2.5.3 Teoria do Funcional da Densidade.....45
3 OBJETIVOS 50
4 METODOLOGIA.....51
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....53
5.1 RESULTADOS DE ENERGIA OBTIDOS PELOS CONJUNTOS DE BASE DO MÉTODO DA COORDENADA GERADORA HARTREE-FOCK POLINOMIAL – MCG-HF_p.....55
5.2 RESULTADOS DAS ENERGIAS VIBRACIONAIS DO PONTO ZERO – ZPVE.66
5.3 RESULTADOS DAS ENERGIAS DE ATOMIZAÇÃO.....70
5.4 RESULTADOS DE DISTÂNCIA DE LIGAÇÃO 73
5.5 RESULTADOS DE ÂNGULOS DE LIGAÇÃO.....75
5.6 RESULTADOS DE MOMENTO DE DIPOLO 78
6 CONCLUSÃO.....83
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 85

1 INTRODUÇÃO

Com o desenvolvimento das teorias que buscavam um modelo que descrevesse a estrutura da matéria, a química teórica se desenvolveu aliando teoria à experimentação na busca de entender o mundo atômico e molecular. Tal estudo levou ao desenvolvimento da mecânica quântica e o formalismo de Schrödinger[1,2,5].

Após o desenvolvimento de uma equação que descreve o comportamento de átomos e moléculas, métodos foram desenvolvidos para descrever o comportamento de sistemas maiores. A teoria de Hartree-Fock[15,18] foi o ponta pé para o estudo dos métodos em mecânica quântica na descrição de sistemas atômicos e moleculares. Logo, diversos outros métodos foram sendo desenvolvidos com o objetivo de incluir o termo de repulsão eletrônica, ao qual o método de Hartree-Fock não apresentava.

Tais métodos chamados pós-Hartree-Fock apresentavam abordagens que incorporaram a correlação eletrônica. Dentre eles, métodos com abordagens perturbativas como MP2 e CCSD(T) e métodos mais recentes como os baseados na densidade eletrônica como o método DFT[18,26,40,41]. Tais métodos apresentam características que descrevem diversos tipos de sistemas, com variações para camadas fechadas, camadas abertas e sua acurácia também depende da construção dos conjuntos de funções de base[27].

Após o formalismo de Roothaan[25], a inclusão de conjuntos de funções de base para descrever a estrutura de átomos em uma forma de combinação linear de orbitais atômicos para formar os orbitais moleculares, diversos conjuntos de base foram sendo desenvolvidos[26]. Na literatura, juntamente com o avanço de programas e técnicas, há diversos tipos de conjuntos de base para diversos sistemas, dentre eles os mais populares são os de Dunning e Pople[26].

Com o objetivo de desenvolver conjuntos de base, surgiu o método da Coordenada Geradora (MCG)[31,32]. Seus avanços para o desenvolvimento de conjuntos de base com polarização e técnicas de contração que fossem competitivas tanto no cálculo de propriedades moleculares como pelo menor custo computacional levaram ao Método da Coordenada Geradora Hartree-Fock Polinomial (MCG-HF$_p$)[36]. Por meio dele, os conjuntos de funções de base testados nesse trabalho foram desenvolvidas.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

A mecânica clássica ou mecânica newtoniana descreve o movimento dos corpos para referenciais inerciais, não buscando entender a natureza fundamental das interações, apenas a descreve. Esta demonstra ser eficiente para descrever o mundo macroscópico, palpável, visíveis a olho nu, mas incapaz de explicar o mundo microscópico de átomos e moléculas, por não levar em conta a estrutura interna dos corpos[1].

As descobertas que contribuíram fortemente para o desenvolvimento do estudo da luz e da estrutura da matéria se formaram ao longo da história e a junção de suas descobertas marcaram o início da Quântica. Entender o processo de formação da matéria e suas propriedades, além de entender como a mecânica clássica não conseguia mais explicar fenômenos que envolviam os átomos nos levará a necessidade de uma nova mecânica. Para entender o processo, vamos explanar como se deu o processo de construção das ideias até a consolidação da teoria quântica[2,3].

Entre os anos de 300 a. C. a 1500 d. C diversos filósofos estavam interessados em entender as transformações e fenômenos da natureza, assim como de que ela era composta. Nessa época a natureza deixou de ser apenas vivida e começou a ser pensada. Foi nesse período de observação e experimentação em que aprimorou-se o trabalho em laboratório, criando métodos e equipamentos que foram fundamentais para o surgimento da química moderna. A idealização dos modelos químicos teve base no desenvolvimento da química experimental.

Foi com os gregos, pré-socráticos, Leucipo (500-420 a.C.) e Demócrito (460-370 a.C.), por meio da sistematização do pensamento e da teoria atomística que iniciou-se a ideia de matéria. Para os gregos, a matéria ao ser dividida em *n* partes finitas, alcançaria sua menor unidade sem perder suas propriedades. Denominado átomo, acreditava-se que este era uniforme, indestrutível, rígido e eram diferenciados pelas suas formas e tamanhos[4].

No Renascimento, início do século XV, a experimentação ganhou respaldo da razão. Baseado na racionalidade, Francis Bacon (1561 - 1625) e René Descartes (1569 - 1650) trouxeram o uso do pensamento científico por meio da observação

precisa e minuciosa dos fenômenos naturais. Com isso, as descobertas baseavam-se na experimentação e no uso lógico da matemática.

Mesmo com o uso da razão, demorou um pouco para que a química se separasse de vez da alquimia. Os cientistas responsáveis pela consolidação dessa transição foram: Robert Boyle (1627 - 1692), considerado pai da química e quem introduziu o método científico às pesquisas como comentado no seu notório livro *"The Sceptical Chymist"*; Antoine Lavoisier por volta de 1760 por meio dos estudos sobre conservação das massas já no século XVIII com a ascensão do Iluminismo; Joseph Louis Proust, em 1799, com a lei das proporções; Gay-Lussac com o estudo sobre o efeito da temperatura sobre os gases e Lorenzo Romano Amedeo Carlo Avogadro em 1811, introduzindo o conceito de molécula e que dois gases quaisquer com mesmo volume apresentam o mesmo número de moléculas[5,6].

Diante dessas descobertas, conceitos como átomo, elementos químicos e moléculas oriundas dos estudos das leis ponderais e das leis dos gases tornam a química tanto uma ciência bem fundamentada e estabelecida como base sólida para a construção do primeiro modelo atômico.

John Dalton, em 1803, por meio de seus postulados, desenvolveu a primeira teoria atômica sobre a estrutura da matéria. Em seu livro "*Foundation of the Atomic Theory",* Dalton diz que a matéria é composta por átomos indivisíveis (herança da teoria grega) e indestrutíveis, onde as propriedades de um determinado elemento eram determinadas pelas suas massas. Segundo ele, os átomos se combinam entre si para formar outros átomos formando um rearranjo denominado reação química[7].

A teoria de Dalton, com seu modelo de átomos neutros, não conseguia explicar fenômenos como a atração de um pedaço de lã em um bastão de vidro após serem atritados um contra o outro, além de não explicar a radioatividade e a eletricidade. Com isso, dois cientistas foram fundamentais para que a experimentação se unisse à teoria dos modelos atômicos e continuasse a teoria da estrutura da matéria.

Michael Faraday (1792-1867), em seus trabalhos com o químico Sir Humphray Davy, desenvolveu diversos estudos envolvendo indução eletromagnética e, principalmente, a eletrólise, onde a eletricidade está relacionada com a massa decantada quando uma corrente elétrica atravessa uma solução. Anos depois, surgiram os primeiros experimentos que deram início à descoberta de partículas menores que o átomo. Willian Crookes (1832 – 1919), foi um físico inglês que

estudava feixes de luz a baixíssimas pressões e altas voltagens em uma ampola[1], mostrando que esses feixes apresentam trajetória retilínea, massa e carga negativa[8].

Tais descobertas formaram o alicerce para que fosse descoberta a partícula responsável pelos fenômenos físicos como o eletromagnetismo e a natureza da luz. Isso ocorreu em 1897, quando Joseph John Thomson (1856-1949), mediu a relação entre a carga e a massa do elétron[2] por meio da aplicação de campos elétricos e campos magnéticos à ampola de Crookes. Por meio de experimentos análogos, Thompson admitiu que os raios catódicos são constituídos por cargas negativas. Assim, desenvolveu seu modelo com cargas positivas para contrabalancear e tornar o átomo neutro em um modelo de pudim de passas[9].

O responsável por determinar a carga do elétron foi Robert Andrews Millikan (1868-1953) em 1909, usando um aparato em que pôde observar gotas de óleo estáticas ionizadas, ou seja, desaceleradas pela ação de um campo elétrico balanceado com o campo gravitacional, até o equilíbrio de ambas as forças. Diante disso, a carga do elétron era composta da menor diferença de carga entre as gotas de óleo. Millikan considerou como sendo a menor carga carregada por um elétron. Seu trabalho foi conhecido como experimento da gota de óleo. A massa foi encontrada pela diferença já calculada por Thomson. A partir de Thomson inicia-se o estudo das partículas elementares[10].

Em 1908, Ernest Rutherford, com seu grupo de pesquisa sobre radioisótopos, estudava o espalhamento de partículas α pela matéria. Ele sabia que átomos como Rádio e Radônio emitiam partículas com carga positiva e bombardeou folhas finas de metais como ouro, chumbo, platina, prata entre outros com partículas α. Se o átomo fosse descrito como o modelo de Thomson, grande parte das partículas passariam e outras sofreriam um leve desvio. Entretanto, algumas poucas partículas sofriam desvios superiores a 90º e outras voltavam na mesma direção que incidiam[9].

Rutherford imaginou que ao atingirem o núcleo pequeno, porém pesado, as partículas α sofriam um grande desvio. Com esses resultados surgiu o modelo nuclear do átomo de Rutherford com um centro pontual, denso e positivo envolto por um vazio contido por elétrons. Entretanto, o modelo de Rutherford esbarrava na teoria

---

[1] Criada pelos estudos de Heinrich Geissier e Július Plücker e posteriormente batizada como Ampolas de Crookes[8].

[2] O nome *elétron* foi dado por George Johnstone, em 1891, para determinar a quantidade fundamental de carga elétrica, encontrada nos estudos de Faraday sobre a eletrólise.

eletromagnética clássica que dizia que corpos carregados acelerados irradiam energia em forma de radiação eletromagnética. Segundo a teoria, o elétron se chocaria com o núcleo. O colapso do elétron não condizia com os resultados experimentais gerados pelos espectros discretos de diversos átomos já conhecidos até então. Tinha-se o problema da estabilidade do átomo nuclear.

Rutherford era um físico renomado que já havia recebido o Prêmio Nobel pelo seu trabalho sobre decaimento de elementos e substâncias radioativas em 1908. Também é atribuída a Rutherford a descoberta do Próton. Em 1886, trabalhando com o tubo de raios catódicos, Elgen Goldstein (1850-1930), detectou feixes de luz com sentidos opostos ao movimento dos elétrons, propondo a existência de cargas positivas. Porém, apenas em 1904, a hipótese foi confirmada por Rutherford em seu estudo com gás hidrogênio[9,10].

Um de seus alunos Henry Gwyn Jeffreys Moseley, ao estudar a emissão de raios X pelo bombardeamento dos elementos por elétrons, notou que essa característica era comum de todos os elementos. Além de descobrir que havia uma quantidade fundamental que cresciam em intervalos regulares entre os átomos. Vale ressaltar que até então, a classificação periódica das propriedades na Tabela era feita pelo número de massa estabelecido por Dmitri Ivanovic Mendeleev e Julius Lothar Meyer em 1869.

Juntamente com o desenvolvimento da teoria atômica, os estudos que envolviam a natureza da luz também eram utilizados para interpretar diversos fenômenos. Esses estudos iniciaram-se no século XVII entre as teorias de Newton onde a luz teria caráter corpuscular e Huyghens que defendia o caráter ondulatório. Em 1864, Maxwell desenvolveu a teoria do eletromagnetismo, onde a luz era composta por ondas elétricas e magnéticas oscilantes perpendicularmente entre si[11].

Diversos experimentos mostraram onde a física clássica não tinha explicação e as suas contradições. Entre eles o estudo da radiação liberada por um orifício na superfície de um forno a altas temperaturas, conhecido como corpo negro. Não sabia-se de que forma essas radiações liberadas relacionavam-se com a intensidade da radiação e seu comprimento de onda.

Em 1900, os estudos de Max Plank marcaram a revolução na física e o nascimento da teoria quântica. Sua constante caracterizava a constante fundamental do mundo quântico. Ela foi introduzida no artigo sobre a radiação térmica e suas propriedades. Por meio dos dados experimentais de Lummer e Pringsheim e

analisando a equação de Rayleigh-Jeans sobre a radiação em um corpo negro, Plank sugeriu que a intensidade da luz emitida por este fosse quantizada em unidades de hv, caracterizando o comportamento descontínuo do mundo quântico, diferente do que era observado na física clássica[9].

A quantização de Plank foi utilizada de forma abrangente para explicar o efeito fotoelétrico e contradizer o eletromagnetismo clássico por Albert Einstein em 1905. É um fenômeno que mostra a interação da radiação com a matéria. Quando a superfície de um metal é irradiada com luz, radiação eletromagnética, ela emite elétrons chamados fótons. Estes são compostos por pacotes de energia que se relacionam diretamente com a frequência da radiação incidente[12].

O efeito fotoelétrico mostrava caráter de partícula da radiação eletromagnética, entretanto fenômenos como difração e interferência, evidenciavam o comportamento de onda. Com esses experimentos os cientistas eram obrigados a aceitar o caráter dual da radiação eletromagnética. Como dito por Millikan na época que o efeito fotoelétrico é uma prova independente da apresentada pela radiação do corpo negro que comprova a exatidão da hipótese fundamental da teoria quântica sobre a descontinuidade da energia transmitida da radiação pela matéria, materializando a quantidade h descoberta por Plank[11].

Niels Bohr (1885-1962), aluno de Rutherford, ao retornar para Dinamarca, trouxe consigo o problema da estabilidade do átomo nuclear. Ao seu modelo, ele postulou a inclusão de uma quantidade até então desconhecida pela eletrodinâmica clássica, a constante de Plank. Em 1913, ele propôs para o átomo de hidrogênio um sistema em que o elétron órbita em torno do próton com momento angular orbital quantizado em unidades de hv. Com isso e substituindo a massa do elétron por sua massa reduzida, estima-se o raio de Bohr, menor valor possível para o estado fundamental, concordando com os valores experimentais de energia de ionização. Para Bohr, emissão e absorção de energia apenas ocorreriam por meio da transição de elétrons entre os níveis, fazendo com que certos valores de energia fossem absorvidos ou emitidos[9].

O modelo de Bohr explicava as linhas espectrais do hidrogênio, assim como os resultados experimentais para as energias de ionização, entretanto, não obteve sucesso na descrição de íons ou átomos com mais de dois elétrons. O modelo também foi útil na organização das linhas espectrais.

Em 1924, Louis de Broglie propôs em sua tese a existência de ondas de matéria. Para ele, a dualidade onda-partícula observada na radiação eletromagnética também seria uma característica da matéria. Assim como os fótons apresentam uma onda luminosa, a matéria também teria, como ele chamou, uma onda de matéria. Para de Broglie, o caráter ondulatório da matéria deveria ser relacionado com o seu caráter corpuscular assim como é relacionado na radiação eletromagnética. Sua equação relaciona propriedades de partícula, energia e momento através da constante de Plank[13].

A dualidade onda-partícula não mudou somente a forma como a matéria e a radiação se manifestam, mas que a trajetória do elétron não poderia ser definida. Ela faz com que a localização do elétron não seja definida uma vez que seu momento é descrito. Tal característica expressa quantitativamente a complementaridade de posição e momento pelo princípio da incerteza, formulado pelo alemão Werner Heisenberg em 1927. A dualidade de de Broglie explicava o motivo pelo qual o elétron ter órbitas definidas dentro do átomo. Por ser uma partícula, o elétron também apresentaria características de onda e ao orbitar o núcleo, sua trajetória seria um múltiplo do valor do comprimento de onda. Assim, dentro do átomo, o elétron apenas existiria como uma onda estacionária.

Por meio do efeito fotoelétrico e da relação de de Broglie, a natureza apresentava caráter dualístico. Tais fenômenos nos levam ao desenvolvimento da teoria quântica moderna. O que até então define-se como antiga teoria quântica, mostrou que partículas microscópicas não obedecem às leis newtonianas e apresentam movimento ondulatório. No entanto, a teoria trata apenas de sistemas periódicos restritos a relação de de Broglie e a átomos que apresentam apenas um elétron, ou seja, casos simples regidos por processos elementares. Com o intuito de tratar qualquer sistema microscópico e com uma fundamentação mais abrangente, lidando com sistemas mais complexos, surge a teoria de Schrödinger da mecânica quântica[9,13].

Por meio da equação de Schrödinger, que reuniu as ideias da dualidade onda-partícula, princípio da incerteza, elucidado por Heisenberg, e o princípio da quantização da energia, estipulado por Max Planck, foi possível validar soluções para átomos monoeletrônicos. Entretanto, para outros sistemas com maior número de elétrons, em que a complexidade dos cálculos matemáticos leva a soluções não exatas, necessita-se de métodos aproximados[14,15].

2.1 EQUAÇÃO DE SCHRÖDINGER

A Equação de Schrödinger, estipulado pela primeira em 1926 por Erwin Schrödinger[3] (1887-1961), é composta por um operador hamiltoniano $\hat{\mathrm{H}}$, que corresponde as energias que atuam sobre a partícula, ou seja, todas as energias que operam e comandam o movimento desta partícula. Tais operadores trabalham em cima da função da onda Ψ, resultando na energia do sistema E e devolvendo, intacta, a própria função de onda, como mostra a equação:

$$H\Psi = E\Psi. \tag{1}$$

Cada grandeza da física clássica corresponde a um operador quântico. Desta forma, $\hat{H}$, em unidades atômicas, expressa a somatória da energia cinética dos elétrons, a energia cinética dos núcleos, a atração elétron-núcleo, a repulsão elétron-elétron e a repulsão núcleo-núcleo, respectivamente, mostrada pela Equação (2):

$$\hat{H} = -\sum_{i}^{n}\frac{1}{2m}\nabla_i^2 - \sum_{a}^{m}\frac{1}{2M_a}\nabla_a^2 - \sum_{i}^{n}\sum_{a}^{m}\frac{Z_a}{r_{ia}} + \sum_{n}^{n}\sum_{j>i}^{n}\frac{1}{r_{ij}} + \sum_{a}^{m}\sum_{b>a}^{m}\frac{Z_aZ_b}{R_{ab}}. \tag{2}$$

onde i e j são elétrons e a e b são os núcleos.

Para um átomo de hidrogênio com duas partículas de cargas opostas que se deslocam no espaço, o operador energia cinética é expresso por:

$$T = -\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x_e^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_e^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_e^2}\right) - \frac{\hbar^2}{2M}\left(\frac{\partial^2}{\partial X^2} + \frac{\partial^2}{\partial Y^2} + \frac{\partial^2}{\partial Z^2}\right), \tag{3}$$

onde ∇^2 é o operador Laplaciano descrito como $\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$, simplificando a equação em:

$$T = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_e^2 - \frac{\hbar^2}{2M}\nabla_p^2. \tag{4}$$

[3] Schrödinger fez uso do formalismo da equação de Hamilton Jacobi. A equação de Jacobi trabalha com funções que descrevem superfícies, frentes de onda.

A energia potencial é expressa por:

$$V\left(x_e, y_{e,} z_e, X, Y, Z\right) = -\frac{\mathrm{Z}e^2}{\sqrt{(x_e - X)^2 + (y_e - Y)^2 - (z_e - Z)^2}}, \quad (5)$$

em que $\sqrt{(x_e - X)^2 + (y_e - Y)^2 - (z_e - Z)^2}$ é a distância entre as cargas do próton e do elétron.

É inviável trabalhar com o hamiltoniano da equação (3) pela complexidade em se separar o quarto termo de repulsão eletrônica. Diante disso, diversas transformações foram acrescentadas ao Hamiltoniano. Uma delas foi a aproximação de Born-Oppenheimer que determina o centro de massa, onde trata-se o problema de duas partículas, chamado de problema de dois corpos, como dois problemas de uma partícula, ou seja, problema de um corpo.

Pela aproximação, moléculas poliatômicas, onde a energia varia com as distâncias e com os ângulos, considera-se apenas a energia potencial dos núcleos, uma vez que a energia cinética é nula. Dessa forma, obtém-se uma superfície de energia potencial.

Outra transformação é substituir as coordenadas cartesianas (x, y, z) por coordenadas esféricas polares (r, θ, ϕ). Para sistemas atômicos e moleculares, as coordenadas que melhor descrevem as interações e permitem a separação das variáveis na equação de Schrödinger são as coordenadas esféricas polares descritas por:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\left(\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right) + \frac{1}{r^2 sen\,\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(sen\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{r^2 sen^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\right)\Psi(r,\theta,\phi)$$
$$+ V(r,\theta,\phi)\Psi(r,\theta,\phi) = E\Psi(r,\theta,\phi). \quad (6)$$

Até então, descrevemos as interações que atuam sobre as partículas em um dado sistema. Outra parte fundamental da Equação de Schrödinger é a função de onda Ψ. Resolver a equação é encontrar sua forma analítica ou numérica, além de ser um trabalho árduo. A função de onda Ψ (Psi) é uma representação matemática abstrata de um sistema, ou seja, não há significado físico. Sua interpretação baseia-se na estipulada por Max Born que faz uma analogia com a teoria ondulatória da luz[16,17].

A função de onda é o que contém todas as informações do sistema. Para átomos hidrogenóides, em estados estacionários, usando as coordenadas esféricas polares a função de onda é descrita da seguinte forma:

$$\Psi(r,\theta,\phi) = R(r)\, Y_{lm_l}(\theta,\phi), \tag{7}$$

onde $Y_{lm_l}(\theta,\phi) = \Theta(\theta)\Phi(\phi)$ são harmônicos esféricos, representando a parte angular da função de onda. Logo, a função $\Psi(r,\theta,\phi)$ pode ser reescrita como o produto das três variáveis acima.

Como cada função depende exclusivamente de uma única variável, elas podem ser separadas em outras três equações diferenciais ordinárias. Cada equação apresenta diferentes soluções e restrições que mostram os estados eletrônicos possíveis que o elétron assume no átomo de hidrogênio que serão obtidas pelos produtos da equação (7)[17].

Para a química, o estudo das energias dos estados estacionários de átomos e moléculas e o espectro gerado pelas transições entre estes estados é de fundamental importância. Em sistemas descritos pela função de onda $\psi(r)$, a probabilidade de encontrar uma partícula no elemento de volume $d\tau$ é dada por:

$$|\psi^2| d\tau, \tag{8}$$

onde $|\psi^2|$ é a densidade de probabilidade e $d\tau$ é o volume da região infinitesimal. Para determinar o valor real da probabilidade, ou seja, assegurar que a partícula esteja nesse elemento de volume $d\tau$, uma constante N é multiplicada pela função de onda. Quando a probabilidade total de encontrar essa partícula é 1, diz-se que tal função é normalizada.

Assim, a equação de Schrödinger para os átomos hidrogenóides, determina os estados eletrônicos que caracterizam as energias orbitais. Por não haver solução analítica da equação de Schrödinger para átomos não hidrogenóides, diversos métodos usam soluções aproximadas para descrever tais sistemas. Métodos como Teoria do Funcional da Densidade – DFT, Teoria da Perturbação, CI, *Coupled Cluster* e etc. Um dos primeiros métodos desenvolvidos foi o Método Hartree-Fock[18,19,20,21,22,23].

2.2 O MÉTODO HARTREE-FOCK

O Método de Hartree-Fock, é um método aproximado, desenvolvido por Hartree, Slater e Fock com o objetivo de determinar tanto função de onda quanto energia por meio da escolha de forma ótima de um único determinante, gerando a energia de uma função de onda de muitos elétrons. Sua energia é obtida pelo Teorema do Valor Médio, um dos critérios de ajuste mais utilizados para adaptar funções de onda aos sistemas, descrito pela equação (9):

$$\int \phi^* H \phi d\tau \geq E_1 \qquad E_1 \; menor \; energia, \tag{9}$$

onde sua função ϕ normalizada, descrita por uma parte espacial e uma parte de spin, é determinada por um determinante de Slater de Spin-Orbitais monoeletrônicos chamados **spin-orbitais moleculares**:

$$\phi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(1) & \phi_2(1) & \dots & \phi_N(1) \\ \phi_1(2) & \phi_2(2) & \dots & \phi_N(2) \\ \phi_1(N) & \phi_2(N) & \dots & \phi_N(N) \end{vmatrix}. \tag{10}$$

De acordo com o teorema, as melhores funções ϕ são encontradas. Assim, a energia será sempre maior, ou igual a energia exata e será calculada por:

$$< E > = \; 2 \sum_{i=1}^{n/2} H_{ii}^{core} + \sum_{i=1}^{n/2} \sum_{j=1}^{n/2} (2J_{ij} - K_{ij}), \tag{11}$$

onde H_i são os **operadores mono-eletrônicos**, J_{ij} são conhecidas como **integrais de Coulomb** e K_{ij} **integrais de troca**[18].

A aproximação Hartree-Fock não descreve a correlação eletrônica por ser uma teoria do campo médio já que envolve correlação de posição de elétrons, que é possível em uma descrição de nuvem de carga.

Por meio do Teorema Variacional, minimizando $< E >$ encontra-se a forma dos orbitais por meio de:

$$\hat{F}(1)\phi_1(1) = \varepsilon_i \phi_1(1), \qquad i = 1, \dots, n/2 \tag{12}$$

onde $\hat{F}(1)$ é o operador de Fock[24]:

$$\hat{F}(1) = \hat{H}_i^{core}(1) + \sum_{j=1}^{\frac{n}{2}} \left[2\hat{J}_i(1) - \hat{K}_j(1)\right]. \tag{13}$$

A equação de Hartree-Fock pode ser resolvida de forma numérica para sistemas atômicos e moleculares com poucos elétrons, entretanto para sistemas maiores se torna inviável. Roothaan propôs uma alternativa por meio da expansão da parte espacial da função de onda em spin-orbitais moleculares em termos de um **conjunto de funções de base** conhecidas. As equações de (Hartree-Fock-) Roothaan, também chamadas de método do campo autoconsistente ou SCF (*Self-Consistent Field)* flexibilizaram o cálculo das funções de onda SCF molecular.

O método HF utilizava-se do Método da Integração numérica nas suas soluções. Roothaan desenvolveu uma melhoria significante ao método SCF, sugerindo que os spins-orbitais fossem representados como combinação linear de um dado conjunto de funções de base dadas por:

$$\phi_i(x) = \sum_{\alpha=1}^{N'} c_{i\alpha}\chi_\alpha(x). \tag{14}$$

Pelo método SCF, as equações integrais para a função $\phi_i(x)$ são transformadas em equações algébricas lineares em função dos coeficientes $c_{i\alpha}$. A escolha dos conjuntos de base $\chi_\alpha(x)$ é crítica, mas experiências consideráveis foram obtidas na escolha de ótimos conjuntos de base.

Para derivar a equivalente algébrica da equação de Hartree-Fock, considera-se, primeiro, a forma das integrais de energia H_i, J_{ij} e K_{ij}. Substituindo (12) por $\phi_i(x)$ nas integrais monoeletônicas, de Coulomb e de troca, obtém-se:

$$H_i = \sum_{\alpha,\beta} c_{i\alpha}^* c_{i\beta}[\alpha|\beta], \tag{15}$$

$$J_{ij} = \sum_{\alpha,\beta,\gamma,\delta} c_{i\alpha}^* c_{i\beta} c_{i\gamma}^* c_{j\delta}[\alpha\beta|\gamma\delta], \tag{16}$$

$$K_{ij} = \sum_{\alpha,\beta,\gamma,\delta} c_{i\alpha}^{*} c_{i\beta} c_{i\gamma}^{*} c_{j\delta} [\alpha\delta|\gamma\beta]. \tag{17}$$

Desta forma é definida as integrais mono-eletrônicas como:

$$F_{\alpha\beta} = [\alpha|\beta] \equiv \int dx \chi_{\alpha}^{*}(x) \left\{ -\frac{1}{2}\nabla^2 - \sum_{n} \frac{Z_n}{r_n} \right\} \chi_{\beta}(x). \tag{18}$$

E as integrais de dois elétrons como:

$$S_{\alpha\beta} = [\alpha\beta|\gamma\delta] \equiv \int\int dx dx' \chi_{\alpha}^{*}(x) \chi_{\beta}(x) |r - r'|^{-1} \chi_{\gamma}^{*}(x') \chi_{\delta}(x'). \tag{19}$$

As integrais são classificadas como integrais de dois-, três-, ou quatro-centros, de acordo com o número de índices distintos $\alpha, \beta, \gamma, \delta$. Como são definidas, as integrais (18) e (19) desaparecem se as funções de base χ_{α} e χ_{β} apresentarem o mesmo spin. O mesmo ocorre em (19) com χ_{γ} e χ_{δ}.

Substituindo (15), (16) e (17) na expressão de energia (11), tem-se:

$$E(c_{i\alpha}, c_{i\alpha}^{*}) = \sum_{i} \sum_{\alpha,\beta} c_{i\alpha}^{*} \left\{ [\alpha|\beta] + \frac{1}{2} \sum_{j} \sum_{\gamma,\delta} c_{i\gamma}^{*} c_{i\delta} \left([\alpha\beta|\gamma\delta] - [\alpha\delta|\gamma\beta] \right) \right\} c_{i\beta}. \tag{20}$$

Para obter soluções não-triviais, temos:

$$det \left(F_{\alpha\beta} - \varepsilon_i S_{\alpha\beta} \right) = 0, \tag{21}$$

que gera N' autovalores ε_i e N' conjuntos de coeficientes spin orbitais $c_{i\alpha}$. O procedimento difere do problema de diagonalização convencional, pois $F_{\alpha\beta}$ depende dos coeficientes $c_{i\alpha}$.

As equações lineares geradas por (21) são conhecidas como equações de Roothaan[25] e são vistos como equivalentes algébricos às equações de Hartree-Fock. Tais equações podem ser descritas por uma matriz dos coeficientes $\mathbb{C}$ e da matriz diagonal das energias orbitais $\mathcal{E}$ que são resolvidas utilizando o método do campo autoconsistente. Por meio deste método, novos coeficientes são gerados, assim como novas energias, até uma convergência satisfatória.

A escolha das funções de base são cruciais para os cálculos. Infinitas funções de base resultam em uma energia igual à esperada pelo princípio variacional, além de gerar melhores resultados. Entretanto, a escolha de muitas funções de base gera um grande número de integrais, sobrecarregando os cálculos computacionais.

Há dois tipos de funções de base comumente usadas em cálculos de estruturas atômicas: funções do tipo Slater (*Slater-type functions – STFs*) e funções do tipo Gaussian (*Gaussian-type Functions – GTFs*)[26].

2.3 FUNÇÕES DE BASE

Sabe-se que a combinação linear das funções de base gera os orbitais em sistemas atômicos e moleculares, como desenvolvido por Roothaan em suas equações. Mesmo sendo atrativo computacionalmente, sua abordagem obriga-nos analisar questões fundamentais como quais tipos de funções matemáticas usar e quantas funções são necessárias para descrever adequadamente um sistema. Tais questões refletem diretamente na eficiência das funções de base.

Analisar a eficiência da construção de “melhores” conjuntos dessas funções de base (ou conjuntos de base) é parte do desenvolvimento deste trabalho. Por conta disso, é essencial desenvolver conjuntos de base que facilmente se ajustam ao sistema, (reproduzindo propriedades físicas compatíveis aos obtidos experimentalmente), contenham um número de funções próximas de um conjunto completo na medida do possível, sem que haja dependência a quantidade de funções usadas e que não apresente um custo computacional oneroso, gerando integrais impraticáveis.

O ajuste dos conjuntos de base ao sistema de interesse foi feito pelo uso do método variacional. Métodos como HF, CI, Teoria da Perturbação, *Coupled Cluster* usam funções base para representar os orbitais moleculares descritos como a combinação linear de orbitais atômicos, como observados na equação (24). Paralelo ao desenvolvimento de programas computacionais e da busca por soluções para o método HF, a escolha das funções de base recaiu sobre o estudo das funções hidrogenóides. Logo após, funções STF foram desenvolvidas, mas apresentavam uma descrição precária em sistemas moleculares além de desencadear em integrais de complexa resolução.

Para contornar o problema, as GTF foram desenvolvidas e hoje são as mais utilizadas para o cálculo de estrutura eletrônica molecular. Dentre as funções GTF's, desenvolvidas por Pople, tem-se na literatura as funções ANO, funções *Correlation Consistent Basis* Set, desenvolvidas por Dunning, *Polarization Consistent Basis* Set, e as DEF2. A composição dos conjuntos de base, ou seja, suas características, e para que nível de teoria foram geradas, são importantes para a descrição do sistema de interesse e refletem no sucesso dos cálculos. Por este motivo e pelas vantagens geradas pelas GTF's, elas foram utilizadas na construção dos conjuntos de base testados neste trabalho e serão brevemente introduzidas nesse tópico.

2.3.1 Bases Gaussianas

As funções do tipo Gaussianas – GTF, apresentam dependência Radial, dada pela equação (7), expressa por:

$$R_{n,l}(r) = Nr^{n-1}e^{(-ar^2)}, \tag{22}$$

onde N é o fator de normalização, α é o expoente gaussiano e n o número quântico principal. Gerar um conjunto de base GTF é feito pela escolha de um conjunto de expoentes α para cada simetria (s, p, d, f, g, ..., etc.), dependendo do átomo.

A vantagem das GTF's, obtidas pela sua parte exponencial $e^{(-ar^2)}$, é a simplicidade nos cálculos das interações entre os elétrons. Elas reduzem integrais centradas em 2, 3 ou 4 núcleos diferentes, para cálculos de integrais centradas em um núcleo só. Por outro lado, o fator r^2 gera, para regiões próximas ao núcleo, inclinação zero, descrevendo pobremente tais regiões, além de decair de forma vertiginosa, também descrevendo pobremente regiões afastadas [26,27].

Mesmo com a necessidade de um número maior de GTF's para alcançar a acurácia das STF's, as integrais obtidas ao longo dos cálculos são resolvidas facilmente. A facilidade em lidar com integrais que surgem compensa a quantidade de funções utilizadas, influenciando diretamente na eficiência computacional.

Além da facilidade em se trabalhar com GTF's, a otimização dos expoentes α é feita por "força bruta", onde um conjunto de expoentes são escolhidos para otimização mediante uma propriedade, geralmente energia, buscando os melhores

valores possíveis. Um outro método de otimização foi desenvolvido por Mohallem, conhecido como Método da Coordenada Geradora Hartree-Fock (MCG-HF). A vantagem de se trabalhar com GTF's motivaram o seu uso para gerar os conjuntos de funções de base testadas nesse trabalho.

2.3.2 Qualidade das funções de base

A qualidade dos resultados está diretamente ligada ao tipo de função de base escolhida, assim como a quantidade das funções. É fundamental saber quantas funções serão usadas no cálculo dependendo da necessidade do sistema analisado e do custo computacional disponível. Funções com um número diverso de orbitais (s, p, d, f, ..., etc) tendem a representar a distribuição eletrônica de forma mais satisfatória.

A qualidade de uma função de base representa a quantidade de funções que serão utilizadas. Assim, tal quantidade será usada para representar cada orbital. Representadas por letras ou números, são acompanhadas pela letra Z de Zeta (oriunda da letra grega ζ). A quantidade mínima possível em um conjunto de funções de base é chamada de *Single Zeta* - SZ (também conhecido por Base mínima), logo uma única função será usada para representar cada orbital no átomo. O mesmo é feito para funções de base de qualidade *double Zeta* (DZ), *triple Zeta* (TZ), *quadruple Zeta* (QZ), *Quintuple Zeta* (5Z), assim por diante.

Dependendo do sistema, funções de maior qualidade descrevem melhor as ligações (interações entre os orbitais), melhorando a energia, em contrapartida, acarreta um maior custo computacional, demandando maior tempo. Por conta disso, a escolha da qualidade dos conjuntos de base influencia no tempo computacional, tornando conjuntos de base com menor tempo computacional, com os melhores resultados e maior qualidade extremamente vantajoso.

2.3.3 Contração e Polarização das funções de base

A contração e a polarização dos conjuntos de base servem para diminuir o custo computacional gerado pela quantidade de funções necessárias para se alcançar um conjunto completo de funções (função exata), e fazem com que os conjuntos de base atômicos descrevam propriedades moleculares de forma acurada, uma vez que

funções adicionais ambientam as distorções geradas pelas ligações quando as moléculas se formam.

Com o desenvolvimento dos pacotes computacionais para calcular as propriedades atômicas e moleculares, era escasso a quantidade de memória de armazenamento das integrais calculadas. Por conta disso, foi desenvolvido um método de compactar os conjuntos de base denominado Contração. Funções do próprio conjunto de base eram separadas em grupos e utilizadas para calcular as propriedades. Denominou-se de funções primitivas as funções originais e funções contraídas, as funções que eram usadas para contração com o intuito de identificar tais funções. Principalmente nas GTF's, assim como em outros conjuntos de base da literatura, um número considerável de primitivas é usado para o cálculo de propriedades atômicas e moleculares.

Algumas exigências são necessárias para a construção de um conjunto de base bem contraído. A escolha das quantidades das funções contraídas em um conjunto de funções de base deve ser menor que as funções primitivas. Dessa forma, o custo computacional gerado é reduzido tanto pela diminuição da extensão do sistema. Uma segunda exigência é que as propriedades calculadas com os conjuntos de base contraídos sejam próximas aos resultados obtidos pelos conjuntos de base não contraídos. Isso se deve a perda de precisão gerada ao contrair um conjunto de base ao diminuir a quantidade de funções no agrupamento. Quanto menos parâmetros variacionais, menos próxima a função estará da função exata.

Assim como a correta descrição das ligações na construção dos conjuntos de base são importantes, que ocorrem na região de valência, o cálculo da energia do sistema é ponto chave. É na região do *core* que está concentrada a energia total do átomo. Dessa forma, para obter-se um valor acurado de energia, uma maior quantidade de funções deve ser utilizada para descrever tal região.

O custo computacional ganho ao contrair as funções muitas das vezes não compensar a perda na energia oriunda da diminuição dos parâmetros variacionais. Encontrar um equilíbrio entre energia e tempo computacional do cálculo é feito través da escolha do tipo de contração a ser usada. Duas formas de contração são usadas: *Geral* e *Segmentada*.

Enquanto que a contração Geral usa todas as funções primitivas para a contração, na contração Segmentada não há repetições de funções primitivas entre os conjuntos de funções contraídas. Apesar da contração segmentada ser

computacionalmente eficiente por dar mais relevância a integrais com mais peso em detrimento da contração geral, métodos correlacionados como CCSD(T) frequentemente usam contração geral por não alterar de forma significativa o tempo computacional no cálculo das integrais sobre as funções de base, o que não acontece em método como DFT, pois o tempo computacional baseia-se no cálculo destas integrais.

Funções de base cc-pVDZ, cc-pVTZ, cc-pVQZ, etc usam contração geral em sua estrutura e funções de base 3-21G, 4-31G, 6-31G, etc usam contração Segmentada. A nomenclatura usada para descrever as funções primitivas é feita por parênteses e as funções contraídas são usados colchetes (ex: (9s5p) →[4s2p]).

Adicionar funções de base também é uma forma de melhorar a acurácia dos cálculos moleculares. Para melhor descrever o ambiente molecular, são adicionadas funções de Polarização aos conjuntos de base. As funções de Polarização são funções de momento angular maior, que fazem com que as distorções causadas pelas interações entre os átomos sejam descritas da melhor forma possível e descrevam propriedades moleculares de forma satisfatória. As distorções são características em sistemas de mais de um centro.

A nomenclatura de funções polarização pode ser identificada de vários tipos dentre as funções observadas na literatura. Das mais populares, Pople identifica por meio de um ateístico (*) a polarização de todas os átomos diferentes do hidrogênio e dois ateísticos (**) a polarização de todos incluindo o hidrogênio. Outra forma é por meio de parênteses com a quantidade seguida pelo orbital a ser incluso, como no caso do conjunto de base 311G(2df), onde funções *2d* e *1f* são as funções de polarização para outros átomos sem polarizar o hidrogênio e 6-311G(2df-2pd), onde *2d* e *1f* são funções de polarização sem polarizar o hidrogênio e as funções *2p* e *1d* são funções de polarização para o hidrogênio.

Os conjuntos de base de Dunning, *Correlation Consistent Polarized Valence Double, Triple, Quadruple, Quintuple ou Sextuple Zeta* - cc-pVXT (x=D, T, Q, 5 e 6) apresentação a polarização em sua comenclatura pelo valor de x. As bases de Dunning e Pople são as mais populares usadas pelos químicos quânticos e por este motivo forma usadas na comparação dos resultados gerados pelos conjuntos de base geradas pelo MCG-HF_p[26,27,38,42].

O conhecimento dos conjuntos de base é fundamental tanto para quem irá desenvolver funções quanto para trabalhos, como este, que buscam analisar a

acuraria dos conjuntos de base em propriedades químicas. Diante disso, alguns aspectos sobre o desenvolvimento dos conjuntos de base pelo Método da Coordenada geradora devem ser enfatizados para discussões posteriores. Antes, vamos discutir a metodologia que levou a construção do Método da Coordenada geradora Hartree-Fock Polinomial – MCG-HF_p.

2.4 MÉTODO DA COORDENADA-GERADORA

Foi introduzido por Hill e Wheeler[28], a fim de relacionar o movimento dos vários núcleos com partículas individuais. Em 1970, o Método da Coordenada Geradora tornou-se geral pela relação que Wong[29] fez com a equação de Schrödinger em um espaço truncado. A função de onda tentativa de Hill e Wheeler para um cálculo variacional é dada pela superposição.

$$\left|\Psi(r_1, \dots, r_n)\right\rangle = \int f(\alpha)\left|\Phi(r_1, \dots, r_n, \alpha)\right\rangle d\alpha, \tag{23}$$

onde r é o conjunto de coordenadas espaciais e de spin, α a coordenada geradora, $\Phi(r_1, \dots, r_n, \alpha)$ é a função geradora. A função peso, $f(\alpha)$, que deve ser determinada a fim de minimizar a energia do sistema, serve como parâmetro variacional. Sendo a energia um funcional da função peso com o hamiltoniano $\widehat{H}$, tem-se que:

$$E[f(\alpha)] = \frac{\langle\Psi(r_1, \dots, r_n)|H|\Psi(r_1, \dots, r_n)\rangle}{\langle\Psi(r_1, \dots, r_n)|\Psi(r_1, \dots, r_n)\rangle}. \tag{24}$$

Pela condição $\frac{\partial E}{\partial f_{(\alpha)}} = 0$, chega-se à equação de Griffin-Wheller[30] (GW) de autovalores:

$$\int \left[\widehat{H}(\alpha, \beta) - ES(\alpha, \beta)\right] f(\beta) d(\beta) = 0, \tag{25}$$

com $H(\alpha, \beta)$ e $S(\alpha, \beta)$, respectivamente:

$$H(\alpha, \beta) = \langle\Phi(r_1, .., r_n, \alpha)|\widehat{H}|\,\Phi(r_1, .., r_n, \beta)\rangle, \tag{26}$$

$$S(\alpha,\beta) = \langle \Phi(r_1,..,r_n,\alpha)|\Phi(r_1,\dots,r_n,\beta)\rangle. \tag{27}$$

sendo $H(\alpha,\beta)$ e $S(\alpha,\beta)$ os núcleos de energia e recobrimento, respectivamente.

2.4.1 Método da Coordenada Geradora Hartree-Fock (MCG-HF)

Por meio de aperfeiçoamentos feitos por Mohallem, Dreizler e Trsic[31,32], o método da coordenada geradora assume que as funções monoeletrônicas do determinante de Slater podem ser expressas de forma que as funções geradoras, $\Phi_i(r_1,\alpha)$, são funções de base, sendo do tipo Slater ou Gaussianas, e são expressas da seguinte forma:

$$[\Psi_i(r_1)\rangle = \int f_i(\alpha)]\Phi_i(r_1,\alpha)\rangle d\alpha\,. \quad i = 1,2,\dots,n \tag{28}$$

Elaborando um determinante com novas funções, Ψ_i, para sistemas com camadas fechadas com n elétrons, onde os pares de elétrons ocupam o mesmo orbital espacial, tem-se:

$$\Psi(r_1,r_2,\dots,r_n) = \left|\Psi_1(r_1)\overline{\Psi}_1(r_2)\Psi_2(r_3)\overline{\Psi}_2(r_4)\dots\overline{\Psi}_{\frac{n}{2}}(r_n)\right|. \tag{29}$$

Aplicando a condição $\frac{\partial E}{f(\alpha)} = 0$, obtém-se a equação MCG-HF:

$$\int [F(\alpha,\beta) - \varepsilon_i S(\alpha,\beta)]f_i(\beta)d(\beta) = 0\,, \quad i = 1,2,\dots,n \tag{30}$$

onde o núcleo de Fock tem energia definida, pois o hamiltoniano aplicado na equação é o hamiltoniano eletrônico HF e as ε_i são os autovalores de HF. Os núcleos de Fock e de recobrimento são definidos como:

$$F(\alpha,\beta) = h(\alpha,\beta) + \sum_j^n \left[2J_j(\alpha,\beta) - K_j(\alpha,\beta)\right], \tag{31}$$

$$S(\alpha,\beta) = \langle \Phi_i(r_1,\alpha)|\Phi_j(r_1,\beta)\rangle. \tag{32}$$

Os núcleos de Fock são formados por subnúcleos de um elétron e de dois elétrons representados por $h(\alpha,\beta)$, $J_j(\alpha,\beta)$ e $K_j(\alpha,\beta)$:

$$h(\alpha,\beta) = \langle \Phi_i(r_{1,}\alpha)|h(r_i)|\Phi_j(r_{1,}\beta)\rangle, \tag{33}$$

$$J_j(\alpha,\beta) = \int\int f_i(\alpha')f_i(\beta')V(\alpha,\alpha';\beta',\beta)d\alpha'd\beta', \tag{34}$$

$$K_j(\alpha,\beta) = \int\int f_j(\alpha')f_i(\beta')V(\alpha,\alpha';\beta,\beta')d\alpha'd\beta'. \tag{35}$$

Os super núcleos $V(\alpha,\alpha';\beta,\beta')$ têm o mesmo sentido das integrais de Coulomb e de troca e apresentam a forma, respectivamente:

$$V(\alpha,\alpha';\beta,\beta') = \langle \Phi_j(r_2,\beta')\Phi_i(r_1,\beta)\rangle. \tag{36}$$

$$V(\alpha,\alpha';\beta,\beta') = \langle \Phi_i(r_2,\beta)\Phi_j(r_1,\beta')\rangle. \tag{37}$$

As soluções da equação (30) fornecem as energias, ε_i, e as funções peso que serão utilizadas para gerar novas funções peso, e assim sucessivamente, gerar novas funções.

As equações de GWHF são integradas numericamente por meio da discretização com a técnica que preserva a representação contínua (caráter integral) do método GWHF. Essa técnica é conhecida como discretização integral (DI) e foi originalmente implementada pela rotulagem do espaço da coordenada geradora[33]:

$$\Omega = \frac{ln\ \alpha}{A}, \qquad A > 1 \tag{38}$$

onde A é o parâmetro de escalada determinado numericamente e o novo espaço da coordenada geradora Ω é discretizado para cada simetria orbital atômica w ($w = s,p,d,f,etc$) tendo em conta uma malha numérica igualmente espaçadas, $\Omega_k^{(w)}$, que é expressa por:

$$\Omega_k^{(w)} = \frac{ln\ \alpha_k^{(w)}}{A} = \Omega_{min}^{(w)} + (k-1)\Delta\Omega^{(w)}, \quad k = 1,\dots,N. \tag{39}$$

2.4.2 Método da Coordenada Geradora Hartree-Fock Melhorado (MCG-HF$_m$)

O Método da Coordenada Geradora HF melhorado[34] (MCG-HF$_m$), produz uma melhor energia em relação à energia HF sem adição de novas funções de base. Nessa aproximação, o espaço da coordenada geradora, Ω_k, é discretizado para cada simetria s, p, d e f em três sequências aritméticas independentes, onde para cada k o número de parâmetros a serem otimizados para cada simetria mediante a equação (48) é três vezes maior em relação ao método da coordenada geradora HF[35].

$$\Omega_k = \begin{cases} \Omega_{min} + (k-1)\Delta\Omega, & \mathrm{k} = 1, \dots, \mathrm{l} \\ \Omega_{min} + (k-1)\Delta\Omega, & \mathrm{k} = \mathrm{l}+1, \dots, \mathrm{L} \\ \Omega_{min} + (k-1)\Delta\Omega, & \mathrm{k} = \mathrm{L}+1, \dots, \mathrm{K}. \end{cases} \tag{40}$$

2.4.3 Discretização Integral Polinomial e a Troca de Rótulos

Na Discretização Variacional (DV), os pontos de discretização são avaliados variacionalmente e os valores de α variam para minimizar a energia total do sistema. Este método transforma equações integrais em equações algébricas a fim de facilitar os cálculos. Assim, os valores de α são otimizados para obter o melhor orbital 1s, prejudicando os demais orbitais.

Na Discretização Integral (DI), N pontos escolhidos ao longo de todo o intervalo de integração são igualmente espaçados, onde as funções peso são relevantes. Isso faz com que não haja otimização de parâmetros não lineares, evitando a supervalorização do orbital 1s, além de ser um método variacional.

Mohallem empregou a troca de rótulos para contornar o problema das funções peso, tornando-as estreitas e suaves usando a equação (48). Assim, aplica-se a DI nas equações de Griffin-Wheeler-Hartree-Fock (GW-HF), equações estas que são utilizadas no MCG-HF. A troca de rótulo consiste em mudar a escala no intervalo de integração do espaço da coordenada geradora. Essa troca faz com que as GTFs sejam utilizadas nas GW-HF utilizando a DI.

Para a base, constrói-se uma malha de pontos igualmente espaçados para cada simetria orbital w:

$$\Omega_k^{(w)} = \frac{ln\alpha}{A} = \Omega_{min}^{(w)} + (k-1)\Delta\Omega^{(w)}, \tag{41}$$

$$k = 1, \dots, N; \qquad w = s, p, d, f \dots,$$

onde N são os pontos de discretização, $\Omega_{min}^{(w)}$ é o primeiro ponto da malha e $\Delta\Omega^{(w)}$ é o incremento para obter os próximos pontos. Os pontos da malha $\Omega_{min}^{(w)}$ e $\Omega_{max}^{(w)}$ são escolhidos de acordo com funções peso adequadas dentro dos intervalos de integração.

Pelo método DI, varrer áreas igualmente espaçadas não cobre todo o espaço, limitando a geração de expoentes. Diante disso, o método da discretização com expansão polinomial gera bases fixas sem perder qualidade nos resultados. Assim, a equação (49) apresenta-se da seguinte forma:

$$\Omega_k^{(w)} = \frac{ln\alpha}{A} = \Omega_{min}^{(w)} + \Omega_1^{(w)}(k-1) + \Omega_2^{(w)}(k-1)^2 + \cdots + \Omega_q^{(w)}(k-1)^q, \tag{42}$$

onde $k = 1,2, \dots, N$ e $w = s, p, d, f, \dots$. Os expoentes das funções GTFs são encontrados por:

$$a_k^{(w)} = exp\left\{\Omega_{min}^{(w)} + \Delta\Omega_1^{(w)}(k-1) + \Delta\Omega_2^{(w)}(k-1)^2 + \cdots + \Delta\Omega_q^{(w)}(k-1)^q\right\} \tag{43}$$

O método da Coordenada Geradora Hartree-Fock (MCG-HF), que emprega as equações (50) e (51), é conhecido como o método da Coordenada Geradora Hartree-Fock Polinomial (MCG-HF$_p$)[36,37].

2.4.1 As funções de base geradas pelo Método da Coordenada Geradora Hartree-Fock Polonimial

Alguns aspectos são relevantes em relação a geração dos conjuntos de base pelo MCG-HF$_p$ que servirão de embasamento a discussão e comparação dos resultados em relação aos demais conjuntos de base. Enfatizaremos a metodologia em relação a geração, polarização e contração das funções de base. Lembrando que

a construção de um conjunto de base deve ser regida pela funcionalidade deste conjunto de base, ou seja, a que ela se destina, uma vez que tal informação definirá o processo de otimização dos expoentes.

Na geração dos expoentes e coeficientes, gerados pelo programa ATOMSCF modificado[4], incluiu-se ao método o esquema de Discretização Integral polinomial e do método Simplex. Para a construção da malha e escolha dos parâmetros, dentre os conjuntos de base ANO, pc-4 e cc-pV5Z, os expoentes que melhor se aproximaram do resultado da energia eletrônica do HF-numérico foi o conjunto de base cc-pV5Z. Por meio disso, foi feito o *fit* polinomial dos expoentes que serão ponto de partida para a malha. Para a otimização desses expoentes foi escolhido o método Simplex.

No processo de contração, a eliminação dos coeficientes e expoentes menos relevantes sem alteração significativa da energia evidencia a importância de cada expoente α. Isso foi feito por meio do programa CONTRACT segundo o modelo de contração proposto por Davidson.

O processo de polarização foi do tipo otimizada, utilizado o programa POLARIZATION e por meio do bom desempenho energéticos e custos computacionais razoáveis, as funções de polarização de expoentes 2d1f para os átomos da primeira fila e as funções de polarização dos expoentes 3d2f nos átomos da segunda fila foram motivos para a escolha das funções de polarização do MCG-HF_p.

Após a descrição dos aspectos para a geração dos conjuntos de base do MCG-HF_p, podemos analisar o comportamento dessas funções de base para propriedades como momento de dipolo, polarizabilidade, entre outras que serão discutidas mais adiante, que servem como parâmetro de eficiência e comparação da inclusão da polarização e contração, além de analisar a acuraria desses conjuntos de base frente conjuntos de base encontrados na literatura.

2.5. MÉTODOS

Assim como é fundamental a construção de um bom conjunto de funções de base para descrever a interação dos átomos na formação de sistemas moleculares,

---

[4] Detalhes sobre a geração dos conjuntos de base 7Z discutidos neste trabalho em: *Funções de Base Gaussianas Geradas pelo Método da Coordenada Geradora Aplicada em Cálculos Quânticos Moleculares*[42]

após a consolidação do método HF, um grande esforço passou a ser colocado no desenvolvimento de métodos que incluíssem a contribuição de correlação eletrônica, necessária ao método HF.

Sistemas perturbativos usados para se obter a energia de correlação eletrônica como teoria de perturbação de muitos corpos e “coupled cluster” são até hoje poderosas ferramentas em química computacional. A popularização dessas técnicas acompanhou o desenvolvimento computacional e tornou, métodos como MP2, de ampla utilização pelo seu extraordinário desempenho com bons resultados e modestos recursos computacionais. Na mesma mão, métodos como CCSD(T) tornaram-se preferência e resultados com alto nível de competitividade.

Outra ferramenta para o estudo de estrutura eletrônica de sólidos e moléculas foi a Teoria do Funcional de Densidade – DFT. Por meio do DFT sistemas moderadamente grandes com mais de 20 átomos pudessem ser estudados com precisão aceitável e custo computacional próximo a métodos de correlação tradicionais como MP2 e CCSD(T). Seu desenvolvimento tem impulsionado o método, tornando-o popular e expandindo-o para diversas aplicações em química gerando vários artigos de revisão desde seu aparecimento em 1964.

Por conta da eficiência computacional e ótimo desempenhos dos métodos MP2, CCSD(T) e DFT, os conjuntos de base construídos por meio do Método da Coordenada geradora Hartree-Fock Polinomial, foram testados em nível destas teorias[27,38].

2.5.1 Teoria da Perturbação

O segundo maior método de aproximação da mecânica quântica, os métodos perturbativos, tratam de sistemas de várias partículas. Com o objetivo de resolver a equação (2), que não tem solução exata para átomos e moléculas com mais de um elétron, os métodos perturbativos buscam conhecer autovalores e autofunções de um hamiltoniano ($\hat{H}$) dependente de parâmetros (λ) que regulam a intensidade de perturbações ($\hat{V}$) a partir de um hamiltoniano ($\hat{H}^0$) já conhecido.

A dependência dos parâmetros nas funções gera uma série de correções de ordem k tanto para as funções de onda $\psi_i^{(k)}$ quanto para a energia $E_i^{(k)}$ que pode ser

aplicada a qualquer estado. Uma das primeiras abordagens dos métodos perturbativos foi feita para descrever níveis não degenerados.

Dentre as formulações perturbativas básicas, a teoria mais popular é a de Rayleigh-Schrödinger – RSPT. Desenvolvida por Rayleigh e Schrödinger, considera o hamiltoniano de referência como a equação de Schrödinger $\hat{H}^0$ solucionável, Hermitiana e ortogonal, onde temos:

$$\hat{H}^0\psi_n^{(0)} = E_n^{(0)}\psi_n^{(0)}. \tag{44}$$

Supomos a existência de um sistema com um hamiltoniano independente do tempo $\hat{H}$, não solucionável, descrito por:

$$\hat{H}\psi_n = E_n\psi_n. \tag{45}$$

Supõe se que a diferença entre o hamiltoniano de Schrödinger $\hat{H}^0$ e o hamiltoniano $\hat{H}$ ser mínima. Designa-se o sistema com o hamiltoniano $\hat{H}^0$ como **sistema não perturbado**. O sistema com hamiltoniano $\hat{H}$ é o **sistema perturbado**. A diferença entre os dois hamiltonianos é a **perturbação**, $\hat{H}'$:

$$\hat{H}' \equiv \hat{H} - \hat{H}^0. \tag{46}$$

$$\hat{H} = \hat{H}^0 + \hat{H}'. \tag{47}$$

No hamiltoniano de Schrödinger, ψ_n e E_n são chamados de função de onda não perturbada e energia não perturbada do estado n (que indica o estado ao qual o sistema está).

Busca-se conhecer autofunções e autovalores de um sistema perturbado usando autofunções e autovalores de um sistema não perturbado. Com isso, sugere-se a aplicação de uma perturbação gradativa, fornecendo uma carga contínua de um sistema não perturbado a um perturbado. Isso corresponde a introdução de um parâmetro λ ao hamiltoniano, de modo que:

$$\hat{H} = \hat{H}^0 + \lambda\hat{H}' . \tag{48}$$

Para $\lambda = 0$, temos um sistema não perturbado. Como λ aumenta, a perturbação cresce.

A equação de Schrödinger para estados perturbados, em tratamentos não degenerados, é expresso por:

$$\hat{H}\psi_n = \left(\hat{H}^0 - \lambda\hat{H}'\right)\psi_n = E_n\psi_n. \tag{49}$$

O hamiltoniano em (56) depende do parâmetro λ, tanto a autofunção quanto o autovalor dependem de λ. Como as perturbações podem alcançar diversos valores, tanto a energia quanto a função perturbada são escritas como uma expansão em série de potências em função do parâmetro de perturbação λ.

Expandindo E_n e ψ_n como séries de Taylor em potências de λ, tem-se:

$$\psi_n = \psi_n^{(0)} + \lambda\psi_n^{(1)} + \lambda^2\psi_n^{(2)} + \cdots + \lambda^k\psi_n^{(k)}, \tag{60}$$

$$E_n = E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \cdots + \lambda^k E_n^{(k)}, \tag{61}$$

onde $\psi_n^{(k)}$ e $E_n^{(k)}$ são correções de ordens superiores. Para $\lambda = 0$, a função e a energia são iguais às do hamiltoniano de referência de Schrödinger.

Escolhe-se uma função de onda perturbada para ser normalizada, $\langle\psi_n^{(0)}|\psi_n^{(0)}\rangle$, a fim de que a sobreposição com a perturbada seja 1. Dessa forma, os demais termos da série serão ortogonalizados em relação a não perturbada.

$$\langle\psi_n^{(0)}|\psi_n\rangle = 1. \tag{62}$$

$$\langle\psi_n^{(0)}|\psi_n^{(0)}\rangle + \lambda\langle\psi_n^{(0)}|\psi_n^{(1)}\rangle + \lambda^2\langle\psi_n^{(0)}|\psi_n^{(2)}\rangle + \cdots = 1. \tag{63}$$

As correções para a função de onda são ortogonais para $\psi_n^{(0)}$ quando aplicado normalização intermediária. Já que todos os valores de λ são reais na faixa de 0 e 1, os coeficientes de potências iguais em cada lado da equação podem ser iguais. Já que $\psi_n^{(0)}$ é normalizada, igualando os coeficientes λ^0, temos: $1 = \langle\psi_n^{(0)}|\psi_n^{(0)}\rangle$.

A equação de Schrödinger utilizando (58) e (59) torna-se:

$$\hat{H}^o\psi_n^{(0)} + \lambda\left(\hat{H}'\psi_n^{(0)} + \hat{H}^o\psi_n^{(1)}\right) + \lambda^2\left(\hat{H}^o\psi_n^{(2)} + \hat{H}'\psi_n^{(1)}\right) + \cdots$$
$$= E^{(o)}\psi_n^{(o)} + \lambda\left(E^{(1)}\psi_n^{(0)} + E^{(o)}\psi_n^{(1)}\right) + \lambda^2\left(E^{(2)}\psi_n^{(0)} + E^{(1)}\psi_n^{(1)} + E^{(0)}\psi_n^{(2)}\right)$$
$$+ \cdots \tag{64}$$

Para as duas séries de cada lado de (62) serem iguais entre si para todos os valores de λ, os coeficientes de potências semelhantes de λ das duas séries devem ser iguais.

Igualando os coeficientes de termos λ^0, tem-se $\hat{H}^0\psi_n^{(0)} = E_n^{(0)}\psi_n^{(0)}$, que é a equação de Schrödinger para o problema não perturbada.

Igualando os coeficientes de λ^1 termos, tem-se:

$$\hat{H}'\psi_n^{(1)} - E_n^{(0)}\psi_n^{(1)} = E_n^{(1)}\psi_n^{(0)} - \hat{H}'\psi_n^{(0)}\,. \tag{65}$$

A correção de primeira ordem para a energia é encontrada pela média da perturbação $\hat{H}'$ sobre a função de onda não perturbada com $\lambda = 1$ em (59):

$$E_n \approx E_n^{(0)} + E_n^{(1)} = E_n^{(0)} + \int \psi_n^{(0)*}\hat{H}'\psi_n^{(0)}d\tau. \tag{66}$$

A correção de primeira ordem para a função de onda é feita pela expansão de $\psi_n^{(1)}$ para $m \neq n$ em:

$$\left(E_n^{(0)} - E_n^0\right)\langle\psi_m^{(0)}|\psi_n^{(0)}\rangle = -\langle\psi_m^{(0)}|\hat{H}'|\psi_n^{(1)}\rangle. \tag{67}$$

A expansão é feita em termos de um completo conjunto ortogonal de autofunções $\psi_m^{(0)}$ não perturbadas do operador Hermitiano $\hat{H}^0$ para $m \neq n$:

$$\psi_n^{(1)} = \sum_m a_m\psi_m^{(0)}, \tag{68}$$

Os coeficientes de a_m para (66) com $m \neq n$, são:

$$a_m = \frac{\langle\psi_m^{(0)}|\hat{H}'|\psi_n^{(0)}\rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \tag{69}$$

Como a escolha da normalização intermediária para ψ_n leva a $a_m = \langle\psi_n^{(0)}|\psi_n^{(1)}\rangle = 0$, (66) e (67) leva a correção para a função de onda como:

$$\psi_n^{(1)} = \sum_{m\neq n} \frac{\langle\psi_m^{(0)}|\widehat{H}'|\psi_n^{(0)}\rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \psi_m^{(0)} . \tag{70}$$

A somatória representa a soma sobre todos os estados não perturbados, exceto para o estado n.

Para $\lambda = 1$ em (58) e usando a correção de primeira ordem para a função de onda, tem se como aproximação para a função de onda perturbada:

$$\psi_n \approx \psi_n^{(0)} + \sum_{m\neq n} \frac{\langle\psi_m^{(0)}|\widehat{H}'|\psi_n^{(0)}\rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \psi_m^{(0)} . \tag{71}$$

A correção de segunda ordem para a energia precisa-se conhecer apenas a correção de primeira ordem para a função de onda. Conhecer $\psi_n^{(1)}$ é suficiente para encontrar $E_n^{(3)}$ também. Em geral, isso evidencia que conhecendo a correção da função de onda de k-th ordem, pode ser computada a energia por $2k + 1$.

Incluindo $E_n^{(2)}$ em (59) com $\lambda = 1$ gera como energia aproximada do estado perturbado:

$$E_n \approx E_n^{(0)} + H'_{nm} + \sum_{m\neq n} \frac{|H'_{mn}|^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} , \tag{72}$$

onde, as integrais são sobre funções de onda não perturbadas normalizadas[26,38].

A forma usual de perturbação usa RSPT com o hamiltoniano eletrônico proposta por Møller-Plessett chamada de teoria da perturbação de Møller-Plessett – MP ou teoria de perturbação de muitos corpos - MBPT. O método Møller-Plessett de segunda ordem[39] (MP2), aplica a teoria da perturbação a cálculos de energia de correlação. O hamiltoniano não perturbado torna-se a soma dos operadores de Fock.

O tratamento é restrito a sistemas de camada fechada e moléculas no estado fundamental. A metodologia usa spin orbitais u_i ao invés de spin espaciais ϕ_i. Para spin orbitais, as equações de Hartree-Fock, para o elétron m em uma molécula, tem-se a fórmula:

$$\hat{f}(m)u_i(m) = \varepsilon_i u_i(m). \tag{73}$$

$$\hat{f}(m) \equiv -\frac{1}{2}\nabla_m^2 - \sum_{\alpha}\frac{Z\alpha}{r_{m\alpha}} + \sum_{j=1}^{n}\left[\hat{J}_j(m) - \widehat{K}_j(m)\right], \tag{74}$$

com $\hat{J}_j(m)$ e $\widehat{K}_j(m)$ definidos pelas equações (26) e (27), com orbitais espaciais representados por spins orbitais e integrais sobre coordenadas espaciais de um elétron substituídas por integrais sobre coordenadas de espaciais e somatória sobre coordenadas de spin desse elétron.

O hamiltoniano perturbado é tomado como a somatória do operador de Fock $\hat{f}(m)$:

$$\widehat{H}^0 \equiv \sum_{m=1}^{n}\hat{f}(m). \tag{75}$$

A função de onda do estado fundamental de Hartree-Fock Φ_o é um determinante de Slater. Esse determinante é um produto antissimetrizado de spin orbitais. Quando expandido, torna-se a somatória de $n!$ termos, sendo cada termo envolve uma permutação diferente de elétrons entre spin orbitais.

Já que Φ_o é uma combinação linear de $n!$ termos, Φ_o é autofunção de $\widehat{H}^0$ com autovalor:

$$\widehat{H}^0\Phi_o = \left(\sum_{m=1}^{n}\varepsilon_m\right)\Phi_o. \tag{76}$$

As autofunções são todas os possíveis produtos de qualquer n e devem ser antissimétricas, logo deve-se antissimetrizar as funções de ordem zero pela formação de um determinante de Slater. As funções de ordem zero são possíveis determinantes formados usando qualquer n (diferentes entre si) de infinitos números de possíveis spin orbitais.

A correção de primeira ordem MP $E_0^{(1)}$ para o estado fundamental é $E_0^{(1)} = \langle\psi_0^{(0)}|\widehat{H}'|\,\psi_0^{(0)}\rangle = \langle\Phi_0|\widehat{H}'|\Phi_0\rangle$, já que $\psi_0^{(0)} = \Phi_0$. O subescrito (0) representa o estado fundamental. Tem-se:

$$E_0^{(0)} + E_0^{(1)} = \langle \psi_0^{(0)} | \widehat{H^0} | \psi_0^{(0)} \rangle = \langle \Phi_0 | \widehat{H'} | \Phi_0 \rangle = \langle \Phi_0 | \widehat{H^0} + \widehat{H}' | \Phi_0 \rangle = \langle \Phi_0 | \widehat{H}' | \Phi_0 \rangle. \quad (77)$$

O termo $\langle \Phi_0 \rangle$ é a integral variacional para a função Hartree-Fock Φ_0 e é igual a energia HF (E_{HF}).

Para melhorar a energia HF, deve-se encontrar a correção de segunda ordem para a energia $E_0^{(2)}$:

$$E_0^{(2)} = \sum_{s \neq 0} \frac{\left| \langle \psi_s^{(0)} | \widehat{H}' | \Phi_0 \rangle \right|^2}{E_0^{(0)} - E_s^{(0)}} . \quad (78)$$

Observa-se que $\psi_s^{(0)}$ não perturbada tem todos os determinantes de Slater possíveis formados por n diferentes spin-orbitais. $i, j, k, l, ..$ representam spins orbitais ocupados para a função do estado fundamental Hartree-Fock e $a, b, c, ..$ representam spin orbitais não ocupados (virtuais). Cada função de onda pode ser classificada pelo número de spin orbitais que contém. São chamados de **níveis de excitação.**

A função de dupla excitação Φ_{ij}^{ab} é autofunção de $\widehat{H}^0 = \sum_{m=1}^{n} \hat{f}(m)$ com autovalor que difere dos valores de Φ_0 apenas substituição de ε_i por ε_a e de ε_j por ε_b. Para $\psi_s^{(0)} = \Phi_{ij}^{ab}$ temos $E_0^{(0)} - E_s^{(0)} = \varepsilon_i + \varepsilon_j - \varepsilon_a - \varepsilon_b$ e para $\psi_s^{(0)} = \Phi_{ij}^{ab}$.

Usando $\widehat{H}' = \widehat{H} - \widehat{H}^0 = \sum_l \sum_{m>l} \frac{1}{r_{lm}} - \sum_{m=1}^{n} \sum_{j=1}^{n} \left[\hat{J}_j(m) - \hat{K}_j(m) \right]$ para $\widehat{H}'$ e as regras de Condor-Slater seguidas de integrais envolvendo Φ_{ij}^{ab}, tem-se:

$$\langle ab | r_{12}^{-1} | ij \rangle \equiv \int \int u_a^*(1) u_b^*(2) r_{12}^{-1} u_i(1) u_j(2) d\tau_1 d\tau_2 . \quad (79)$$

As integrais sobre spin orbitais prontamente avaliados em termos de integrais de repulsão eletrônicas. A soma de a, b, i e j promove a inclusão de todas as duplamente substituídas $\psi_s^{(0)}$ em (75).

Tomando a energia molecular como $E^{(0)} + E^{(1)} + E^{(2)} = E_{HF} + E^{(2)}$ gera um cálculo designado MP2 ou MBPT(2)[26,39].

2.5.2 Coupled Cluster (CC)

O método **Coupled Cluster** (CC) trata-se da separação de um sistema de muitos elétrons em vários aglomerados, ou seja, clusters, em um sistema de poucos elétrons, assim, determina-se a interação dos elétrons nos aglomerados. O CC é uma aproximação do método dos pares eletrônicos independentes (*Independent Electron Pair Approximation* – IEPA).

A equação fundamental da teoria CC é:

$$\psi = e^{\hat{T}}\Phi_0, \tag{80}$$

onde ψ é a função de onda eletrônica molecular não relativística do estado fundamental, Φ_0 é a função de onda Hartree-Fock normalizada do estado fundamental e o operador $e^{\hat{T}}$ é definidor por expansões de séries de Taylor:

$$e^{\hat{T}} = 1 + \hat{T} + \frac{\hat{T}^2}{2!} + \frac{\hat{T}^3}{3!} + \cdots = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{\hat{T}^k}{k!}. \tag{81}$$

e o operador **cluster** $\hat{T}$ é:

$$\hat{T} \equiv \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \cdots + \hat{T}_n, \tag{82}$$

onde os operadores $\hat{T}_1$ e $\hat{T}_2$, operador de excitação de uma partícula e operador de excitação de duas partículas, respectivamente, são definidos por:

$$\hat{T}_1\Phi_0 \equiv \sum_{a=n+1}^{\infty}\sum_{i=j}^{n} t_i^a \Phi_i^a, \quad \hat{T}_2\Phi_0 \equiv \sum_{b=a+1}^{\infty}\sum_{a=n+1}^{\infty}\sum_{j=i+1}^{n}\sum_{i=1}^{n-1} t_{ij}^{ab}\Phi_{ij}^{ab} \tag{83}$$

Para a aplicação do método CC, duas aproximações são feitas: usar, ao invés de um conjunto completo, infinito, de funções de base, usa-se um conjunto finito, expresso por spin orbitais SCF. Isso gera um erro de truncamento de base. Uma segunda aproximação é o uso, não de todos os operadores $\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \cdots + \hat{T}_n$, mas de alguns desses. Estudos mostram que a contribuição mais importante do operador $\hat{T}$ é dado por $\hat{T}_2$. A aproximação $\hat{T} \approx \hat{T}_2$ é dada por:

$$\psi_{CCD} = e^{\hat{T}_2}\Phi_0. \tag{84}$$

A aproximação $\hat{T}_2$ dá ao método CC o nome de **coupled-cluster doubles** (CCD). Para encontrar as amplitudes (coeficientes $t_i^a, y_{ij}^{ab}, t_{ijk}^{abc}$,...) de CCD substitui-se ψ na equação de Schrödinger, multiplica-se por Φ_0^*, gerando:

$$\hat{H}e^{\hat{T}}\Phi_0 = Ee^{\hat{T}}\Phi_0, \tag{85}$$

$$\langle\Phi_0|\hat{H}|e^{\hat{T}}\Phi_0\rangle = E\langle\Phi_0|e^{\hat{T}}\Phi_0\rangle. \tag{86}$$

Por conta da ortogonalidade dos spin-orbitais, todos os determinantes de Slater excitados são ortogonais para Φ_0. Portanto $\langle\Phi_0|e^{\hat{T}}\Phi_0\rangle = \langle\Phi_0|\Phi_0\rangle = 1$, tornando a equação anterior:

$$\langle\Phi_0|\hat{H}|e^{\hat{T}}\Phi_0\rangle = E. \tag{87}$$

Multiplicando a equação de Schrödinger por Φ_{ij}^{ab} e

$$\langle\Phi_{ij}^{ab}|\hat{H}|e^{\hat{T}}\Phi_0\rangle = E\langle\Phi_{ij}^{ab}|e^{\hat{T}}\Phi_0\rangle, \tag{88}$$

e usando $\langle\Phi_0|e^{\hat{T}}\Phi_0\rangle = E$ para eliminar E de (85), temos:

$$E_{CCD} = \langle\Phi_0|\hat{H}|e^{\widehat{T_2}}\Phi_0\rangle, \tag{89}$$

$$\langle\Phi_{ij}^{ab}|\hat{H}|e^{\hat{T}_2}\Phi_0\rangle = \langle\Phi_0|\hat{H}|e^{\hat{T}_2}\Phi_0\rangle\langle\Phi_{ij}^{ab}|e^{\hat{T}_2}\Phi_0\rangle. \tag{90}$$

Como a aproximação é exata, a energia a energia exata E é substituída por E_{CCD} e os coeficientes produzidos quando $e^{\hat{T}_2}$ opera em Φ_0 nessas equações são aproximados. A integral $\langle\Phi_{ij}^{ab}|\hat{H}|e^{\hat{T}_2}\Phi_0\rangle$ é:

$$\langle\Phi_{ij}^{ab}|\hat{H}|e^{\hat{T}_2}\Phi_0\rangle = \langle\Phi_0|\hat{H}|\left(1 + \hat{T}_2 + \frac{1}{2}\hat{T}_2^2 + \cdots\right)\Phi_0\rangle = \langle\Phi_0|\hat{H}|\Phi_0\rangle + \langle\Phi_0|\hat{H}|\hat{T}_2\Phi_0\rangle + 0$$
$$= E_{HF} + \langle\Phi_0|\hat{H}|\hat{T}_2\Phi_0\rangle. \tag{91}$$

A energia E_{HF} é a energia Hartree-Fock (ou SCF). A integral $\langle \Phi_0 | \hat{H} | \hat{T}_2^2 \Phi_0 \rangle$ e integrais similares com potências mais altas que $\hat{T}_2$ desaparecem, pois $\hat{T}_2^2 \Phi_0$ contém somente determinantes quadruplamente excitados.

Consequentemente, $\hat{T}_2^2 \Phi_0$ difere de Φ_0 por quatro spin orbitais e a regra de Condor-Slater mostram que os elementos da matriz $\hat{H}$ entre o determinante de Slater diferem se por quatro spin orbitais que são zero. O uso similar da regra de Condor-Slater gera na integral do lado esquerdo de (87):

$$\langle \Phi_{ij}^{ab} | \hat{H} | e^{\hat{T}_2} \Phi_0 \rangle = \langle \Phi_{ij}^{ab} | \hat{H} | \left(1 + \hat{T}_2 + \frac{1}{2} \hat{T}_2^2 \right) \Phi_0 \rangle. \tag{92}$$

O uso da ortogonalidade de diferentes determinantes de Slater gera:

$$\langle \Phi_{ij}^{ab} | e^{\hat{T}_2} \Phi_0 \rangle = \langle \Phi_{ij}^{ab} | \hat{T}_2 \Phi_0 \rangle. \tag{93}$$

Aplicando (88) para (90) em (87), temos:

$$\langle \Phi_{ij}^{ab} | \hat{H} | \left(1 + \hat{T}_2 + \frac{1}{2} \hat{T}_2^2 \right) \Phi_0 \rangle = \left(E_{HF} + \langle \Phi_0 | \hat{H} | \hat{T}_2 \Phi_0 \rangle \right) \langle \Phi_{ij}^{ab} | \hat{T}_2 \Phi_0 \rangle. \tag{94}$$

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

Para eliminar $\hat{T}_2$ na equação (91) usa-se a definição de (80). $\hat{T}_2 \Phi_0$ é uma soma múltipla envolvendo $t_{ij}^{ab} \Phi_{ij}^{ab}$, e $\hat{T}_2^2 \Phi_0 \equiv \hat{T}_2 \left(\hat{T}_2 \Phi_0 \right)$ é uma soma múltipla de envolvendo $t_{ij}^{ab} t_{kj}^{cd} t_{ijkl}^{abcd}$. Para cada amplitude desconhecida, há uma equação em (91), ao qual o número de equações é o número de amplitudes desconhecidas. Após, substitui-se $\hat{T}_2 \Phi_0$ e $\hat{T}_2^2 \Phi_0$ pelas somas múltiplas. Uma expressa as integrais envolvendo os determinantes de Slater em termos de integrais sobre spin orbitais pelo uso da regra de Condor-Slater. As integrais sobre os spin-orbitais são então expressas em termos de integrais sobre funções de base. O resultado é um conjunto de equações simultâneas não lineares para amplitudes desconhecidas t_{ij}^{ab} em que:

$$\sum_{s=1}^{m} a_{rs} \chi_s + \sum_{t=1}^{m} \sum_{s=1}^{t-1} b_{rst} \chi_s \chi_t + c_r = 0 \tag{95}$$

onde $r = 1, 2, \dots, m$ e $\chi_1, \chi_2, \dots, \chi_n$ são os t_{ij}^{ab} desconhecidos. As quantidades a_{rs}, b_{rst} e c_r são constantes que envolvem orbitais de energia e integrais de repulsão eletrônica sobre funções de base e m é o número de amplitudes t_{ij}^{ab} desconhecidas[26].

Essa equação acima é solucionável estimando-se os $x's$ encontrando pela negligência de muitos termos de (92). Uma vez que se conhece $x's$, a função de onda é conhecida e a energia é encontrada.

O próximo passo para melhorar o método CCD é a inclusão do operador $\hat{T}_1$ e tomar $\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2$ em $e^{\hat{T}}$. Essa melhoria é conhecida como método ***CC singles and doubles*** (CCSDT). Tomando $\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \hat{T}_3$, obtém-se o método ***CC singles, dobles, and triples*** (CCSDT)[18].

O método CCSDT gera resultados mais precisos para energias, porém apresenta muita demanda computacional e são flexíveis para conjunto de base pequenas. Muitas aproximações foram trabalhadas em cima do método CCSDT como CCSD(T), CCSDT-1 e CCSDT+ T(CCSDT). O mais utilizado é o CCSD(T)

Uma vantagem da teoria Coupled Cluster é permitir a decomposição de vários operadores em aglomerados de operadores T_n de ordem menor, assim calcula-se a correlação em ordem menor com operadores T_n ao invés dos operadores de maior ordem.

As dificuldades encontradas no método CC são as equações diagramáticas e a segunda quantização. A partir da rederivação algébrica, o método Coupled Cluster tornou-se mais simples, denominando-o Coupled Cluster Double (CCD). Devido à complexidade de sistemas de equações não lineares, utiliza-se a aproximação CCD por somente considerar as excitações duplas.

A implementação de pacotes computacionais como GAUSSIAN e ACESII ocorreu nos anos 80, tornando o Coupled Cluster Single and Double (CCSD), uma das ferramentas mais poderosas para se obter, por exemplo, energias de correlação e propriedades moleculares e ser o método mais utilizado na atualidade.

2.5.3 Teoria do Funcional da Densidade

A Teoria do Funcional da Densidade – DFT é uma teoria que por meio da equação de Schrödinger, procura soluções para sistemas de muitos corpos por

aproximações. No DFT, as propriedades de sistemas eletrônicos são determinadas pelas funcionais que são descritos através da densidade eletrônica.

A densidade eletrônica $\rho(r)$ representa a probabilidade de um elétron ser encontrado em uma região de volume infinitesimal. O número de elétrons por unidade de volume em um dado estado é descrito pela integral múltipla sobre todas as coordenadas de spin de todos os elétrons e uma das variáveis espaciais. É descrito da seguinte forma:

$$\rho(r_1) = N \int d^3 r_n \ldots \int d^3 r_n |\psi(r_1, r_2 \ldots r_n)|^2. \tag{96}$$

A densidade eletrônica é uma quantidade real e possui significado físico em um espaço tridimensional real. Diferente do método HF, a função de onda é descrita por meio da densidade eletrônica com a qual as propriedades observáveis do sistema são calculadas.

O uso da densidade eletrônica foi proposto por Thomas e Fermi em 1927 de forma independente aplicando um modelo estatístico para aproximar a distribuição de elétrons em um átomo. Conhecido como modelo de Thomas-Fermi, mesmo com baixas qualidades previstas para sistemas reais, o modelo se tornou base para que **Hohenberg e Kohn**[40] em 1964 desenvolvessem os princípios da teoria.

O artigo afirma que as grandezas físicas, ou seja, as propriedades observáveis são funcionais da densidade. Assim, as forças descritas pelo sistema podem ser obtidas pela densidade eletrônica como mostra seus teoremas I e II, respectivamente:

(I) O potencial externo $V(r)$ sentido pelos elétrons é um funcional único da densidade eletrônica $\rho(r)$.

(II) A energia do estado fundamental $E_0[n]$ é mínima para a densidade $\rho(r)$ exata:

$$E_0[n] = \langle \psi | \hat{T} + \hat{U} + \hat{V} | \psi \rangle. \tag{97}$$

O Teorema I implica que dois potenciais diferentes ($V(r)$ para ψ e $V'(r)$ para ψ') que resultam na mesma densidade é um absurdo se considerarmos diferentes funções. Dessa forma, a unicidade da densidade eletrônica exige considerar $\psi = \psi'$ fazendo com que $\rho(r)$ do estado fundamental contenha as mesmas informações que a função de onda do estado em questão.

Sendo a energia do estado fundamental um funcional da densidade eletrônica, Hohenberg e Kohn provam que é possível escrever:

$$E_0[\rho_0] = T[\rho_0] + E_{Ne}[\rho_0] + E_{ee}[\rho_0], \tag{98}$$

onde temos respectivamente as contribuições de energia cinética, das interações elétron-núcleo e da energia potencial elétron-elétron.

O Teorema II, segundo a equação (94) que pode ser descrita da seguinte forma:

$$E_0[\rho_0] = F_{HK}[\rho_0] + E_{Ne}[\rho_0], \tag{99}$$

sendo $F_{HK}[\rho_0]$ o funcional universal, afirma que o funcional só proporciona a menor energia do sistema do estado fundamental se a densidade inicial for a verdadeira densidade do estado fundamental ρ_0. Onde temos um paralelo com o princípio variacional associado a densidade.

Os teoremas provam que as propriedades podem ser descritas unicamente pela densidade eletrônica do sistema, entretanto Hohenberg e Kohn não descrevem a forma como deve ser obtido a densidade eletrônica do estado fundamental e como é feita a construção do funcional.

Kohn e Sham[41], em 1965, propuseram a melhor descrição da energia cinética proposta por Thomas-Fermi, a introdução de orbitais monoeletrônicos e a separação do funcional universal. Dessa forma, para elétrons não interagentes temos o funcional $E[\rho]$ descrito por:

$$E[\rho(r)] = T_s[\rho(r)] + J[\rho(r)] + E_{XC}[\rho(r)] + E_{Ne}[\rho], \tag{100}$$

onde temos a energia cinética:

$$T_s = -\frac{1}{2}\sum_{i}^{N}\langle\phi_i\rangle, \tag{101}$$

em que a separação do funcional universal da equação (98), onde $E_{ee}[\rho_0] = J[\rho(\vec{r})] + E_{ncl}[\rho]$ é descrita como:

$$F[\rho(\vec{r})] = T_s[\rho(\vec{r})] + J[\rho(\vec{r})] + E_{XC}[\rho(\vec{r})], \tag{102}$$

sendo E_{XC} a energia de troca-correlação:

$$E_{XC}[\rho(\vec{r})] \equiv (T[\rho] - T_s[\rho]) + (E_{ee}[\rho] - J[\rho]) = T_c[\rho] + E_{ncl}[\rho], \quad (103)$$

onde $T[\rho]$ é a energia cinética verdadeira, T_c parte residual da verdadeira energia cinética que não é recoberta por $T_s[\rho]$, $J[\rho]$ é as interações clássicas de Coulomb e $E_{ncl}[\rho]$ o termo referente às contribuições não clássicas da interação elétron-elétron. A energia de troca-correlação apresenta todos os termos desconhecidos, além dos efeitos não clássicos da correlação de auto-interação oriundos da energia potencial (troca-correlação) como uma parte da energia cinética.

Para um sistema de elétrons não interagentes, o hamiltoniano, que desempenha o mesmo papel do operador de Fock, deve conter a descrição da energia potencial $V(r)$ que forneça um determinante de Slater que se caracterize pela mesma densidade do sistema real. Dessa forma, o operador de Kohn-Sham é descrito como:

$$H^{KS} = -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{ef}. \quad (104)$$

A função de onda é descrita como um determinante de Slater, ε_i é a energia monoeletrônica e os orbitais de Kohn-Sham φi^{KS} são obtidos por:

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{ef}\right)\varphi i^{KS} = \varepsilon_i \varphi i^{KS}. \quad (105)$$

O potencial efetivo faz a conexão entre o sistema de referência e o sistema real, onde a densidade eletrônica resultante é igual a densidade do estado fundamental:

$$\rho_s(r) = \sum_i^N |\varphi i^{KS}(r)|^2 = \rho_0(r). \quad (106)$$

Minimizando $E[\rho(r)]$ obtém-se:

$$V_{ef}(\vec{r}) = \int \frac{\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_2 + V_{XC}(\vec{r}_1) - \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{1A}}, \quad (107)$$

sendo $V_{XC}(\vec{r}_1)$ oriundo da energia de troca-correlação E_{XC}, que não há forma explícita e é definido como:

$$V_{XC}(r) = \frac{\delta E_{XC}}{\delta \rho(r)}. \tag{108}$$

O funcional de troca-correlação descreve o efeito de muitos corpos, e a eficiência do funcional deve-se à sua boa descrição. Diversas aproximações para o termo E_{XC} foram propostas criando classes de funcionais. Os utilizados neste trabalho foram B3LYP e B2PLYP[18,26,42].

3 OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho é comparar os conjuntos de base construídos pelo MCG-HF_p com as bases conhecidas na literatura de Pople (6-311G**) e Dunning (cc-pVDZ, cc-pVTZ, cc-pVQZ) além dos conjuntos de base de Jorge (DZP, TZP, QZP) do Método da Coordenada Geradora Hartree-Fock Melhorado (MCG-HF_m). Por meio da comparação entre os conjuntos de base, visa-se analisar as eficiências das propriedades calculadas e do tempo computacional dos conjuntos de base produzidos pelo MCG-HF_p comparando também com os dados experimentais. Da mesma forma, a comparação com o MCG-HF_m é importante para verificarmos a eficácia destas duas metodologias do Método da Coordenada Geradora na obtenção de propriedades moleculares.

Os conjuntos de base produzidos foram feitos para átomos de hidrogênio, primeira e segunda filas da Tabela Periódica. Dessa forma, os conjuntos de base usados para comparação foram escolhidos de acordo com o número de funções usadas, polarização e contração. Os conjuntos de base de Jorge utilizam o método da coordenada geradora melhorado para a construção dos orbitais utilizando três equações algébricas descritas anteriormente. Os conjuntos de base de Dunning são referência na literatura além de apresentar funções de polarização similares às utilizadas na construção das bases do MCG-HF_p. Os conjuntos de base de Dunning aumentadas (aug-cc-pVDZ, aug-cc-pVTZ) também foram usadas para a comparação com os conjuntos de base MCG-HF_p assim como os conjuntos de base de Pople.

As moléculas que foram utilizadas na comparação foram selecionadas a partir de algumas moléculas do artigo de referência “Conjuntos de Base Gaussianas: aplicações em Cálculos de Constantes Espectroscópicas e Rotação Óptica"[35,43], além de moléculas selecionadas para comparar propriedades como momento de dipolo.

4 METODOLOGIA

As bases utilizadas no projeto foram desenvolvidas no grupo de pesquisa de Química Quântica do Instituto de Química de São Carlos do professor doutor Albérico Borges Ferreira da Silva. Os conjuntos de base foram produzidos com o Método da Coordenada Geradora Hartree-Fock Polinomial (MCG-HF_p). Para os átomos H, B, C, N, O e F os conjuntos de base são de qualidade 5Z enquanto que os átomos Na, Mg, Al, Si, P, S e Cl são conjuntos de base de qualidade 7Z.

O grande diferencial das bases obtidas pelo MCG-HF_p é a aplicação de um novo formalismo matemático por meio da inserção da Discretização Integral. Diferentemente do observado no MCG-HF_m, a malha de pontos geradas para a construção do átomo, ou seja, seus orbitais, é feita mediante uma expansão polinomial. Dessa forma, o espaçamento entre os pontos da malha é feito de forma a preencher um espaço cada vez menor entre os pontos.

Os métodos utilizados para cálculos das propriedades foram os Métodos Perturbativos de Møller-Plesset de Segunda Ordem (MP2), Método Coupled Cluster com excitações simples, duplas e triplas perturbativas (CCSD(T)) e Teoria do Funcional da Densidade utilizando os funcionais B2PLYP e B3LYP. Os métodos MP2, CCSD(T), assim como os funcionais B2PLYP e B3LYP foram aplicados para moléculas da primeira e segunda filas da Tabela Periódica. As moléculas foram desenhadas no programa Gausview 4.1.2[44] para gerar os inputs utilizando a matriz Z.

As moléculas escolhidas foram SiH_4, H_2S, HCl, Na_2, P_2, Al_2, N_2, F_2, HCN, HF, CO_2, CF_4, N_2O, CO, SO_2, ácido metanóico (HCOOH), metanal (H_2CO), Metanol (CH_4O), metano (CH_4) e metoximetano (CH_3OCH_3).

As propriedades calculadas foram energia de atomização, Energia Vibracional do Ponto Zero (*Zero-Point Vibrational Energy – ZPVE*), distância de ligação, ângulos de ligação, momento de dipolo elétrico, além de comparação das energias totais e dos tempos computacionais entre as bases estudadas.

Nos cálculos de frequência vibracional harmônica há uma discrepância originada da negligência dos métodos em não considerar a interação elétron-elétron e os efeitos de anarmonicidade[42]. O fator de escala é um termo utilizado por experimentais a fim de diminuir o erro gerado por estes agravantes. Tais frequências corrigidas são denominadas frequência escalonadas.

Os experimentais utilizam um fator de escala, calculado em relação aos conjuntos de base, para corrigir o valor gerado pelos cálculos quânticos, para que se aproxime do valor experimental. O cálculo de frequência foi estimado e corrigido usando a fórmula[42]:

$$c = \sum (v_i * \omega_i) / \sum ({\omega_i}^2), \qquad (109)$$

onde, v_i é a frequência experimental e ω_i é a frequência obtida por meio dos cálculos computacionais. Os valores experimentais das frequências calculadas a partir da fórmula (106), foram obtidos da *Computational Chemistry Comparison and Benchmark Database*[45] e da *Experimental Vibrational Zero-Point Energies: Diatomic Molecules*[46].

As energias de atomização da molécula ($\sum D_0(M)$) foram calculadas em cima de valores de energias escalonadas por meio da fórmula[47]:

$$\sum D_o(M) = \sum x\varepsilon_o(X) - \varepsilon_o(M) - \varepsilon_{ZPVE}(M), \qquad (110)$$

onde a energia de atomização da molécula $D_0(M)$ é calculada a partir da energia total da molécula ($\varepsilon_o(M)$), e da energia do ponto zero da molécula ($\varepsilon_{ZPE}(M)$) e da energia dos átomos constituintes ($\varepsilon_o(X)$).

Todos os cálculos foram realizados no programa Gaussian 09[49].

Os conjuntos de base usados para comparação: DUNNING (cc-pVDZ, cc-pVTZ, cc-pVQZ, aug-cc-pVDZ, aug-cc-pVTZ), JORGE (DZP, TZP, QZP) e Pople (6-311G**) foram obtidos pela base de dados *Basis Set Exchange*[50, 51].

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste trabalho, foram usadas 16 moléculas para avaliar o comportamento dos conjuntos de base em moléculas para átomos da primeira e segunda filas da Tabela Periódica. Foram acrescentadas 4 moléculas para avaliar o comportamento em moléculas grandes, ligações duplas e ligação hidrogênio com átomos da primeira e segunda filas, totalizando 20 moléculas estudadas.

As moléculas utilizadas foram Al_2, N_2, CO, F_2 SiH_4, H_2S, HCl, Na_2, P_2, CO_2, CF_4, N_2O e SO_2, HCN, HF, ácido metanóico (HCOOH), Metano (CH_4), Metanal (H_2CO), Metanol (CH_4O) Metoximetano (CH_3OCH_3) com o objetivo de analisar o comportamento do conjunto de base em moléculas orgânicas.

A Tabela **1** contém as moléculas estudadas e as suas respectivas simetrias e estados com as quais cada molécula foi otimizada.

Tabela 1 -Estados e simetrias das moléculas estudadas.

Molécula	Estado	Simetria	Molécula	Estado	Simetria
N_2	$^1\Sigma_g$	D*H	**F_2**	$^1\Sigma_g$	D*H
Al_2	$^1\Sigma_g$	D*H	**P_2**	$^1\Sigma_g$	D*H
CF_4	$^1A_1$	TD	**CO**	$^1\Sigma$	C*V
CO_2	$^1\Sigma_g$	D*H	**Na_2**	$^1\Sigma_g$	D*H
H_2S	$^1A_1$	C2V	**SiH_4**	$^1A_1$	TD
HCl	$^1\Sigma$	C*V	**SO_2**	$^1A_1$	C_2V
HF	$^1\Sigma$	C*V	**N_2O**	$^1\Sigma$	C*V
HCN	$^1\Sigma$	C*V	**Metanal**	C_2V	$^1A_1$
Metanol	CS	$^1A'$	**Metoximetano**	C_2V	$^1A_1$
Metano	Td	$^1A_1$	**Ácido metanóico**	CS	$^1A'$

Fonte: autoria própria

Para comparar a qualidade dos conjuntos de base obtidas pelo Método da Coordenada Geradora Hartree-Fock Polinomial – MCG-HF_p foram utilizados os conjuntos de base cc-pVDZ, cc-pVTZ, cc-pVQZ, aug-cc-pVDZ, aug-cc-pVTZ de Dunning, os conjuntos de base DZP, TZP, QZP de Jorge e os conjuntos de base 6-311G** der Pople. A Tabela **2** mostra a quantidade de funções presentes nos conjuntos de base utilizados no presente trabalho.

Tabela 2 - Quantidade e números de funções de base geradas pelo Método da Coordenada Geradora Hartree-Fock Polinomial MCG-HF_p e os conjuntos de base utilizados para comparação das propriedades.

Base	Hidrogênio	Nº de funções	1ª fila	Nº de funções	2ª Fila	Nº de funções
6-311G**	3s1d	8	1s3p1d	15	6s5p1d	26
DZP	2s1p	5	4s2p1d	15	7s4p1d	24
TZP	3s2p1d	14	5s3p2d1f	31	8s5p2d1f	40
QZP	4s3p2d1f	30	6s4p3d2f1g	56	9s6p3d2f1g	65
cc-pVDZ	2s1p	5	3s2p1d	14	4s3p1d	18
cc-pVTZ	3s2p1d	14	4s3p2d1f	30	5s4p2d1f	34
cc-pVQZ	4s3p2d1f	30	5s4p3d2f1g	55	6s5p4d2f1g	64
aug-cc-pVDZ	3s2p	9	4s3p2d	23	5s4p2d	27
aug-cc-pVTZ	4s3p2d	23	5s4p3d2f	46	6s5p3d2f	50
MCG-HF_p	5s2p1d	16	6s5p2d1f	38	Na, Mg 9s7p3d2f Al-Cl 9s8p3d2f	59 62

Fonte: autoria própria

A comparação feita entre os conjuntos de base foram analisas usando os métodos perturbativo de segunda ordem – MP2; Teoria do Funcional da Densidade – DFT (com os funcionais B2PLYP e B3PLYP), e o método Coupled Cluster com excitações triplas perturbativas - CCSD(T). Para o cálculo da energia de atomização, moléculas pequenas foram usadas para que fosse possível a análise entre os métodos, incluindo CCSD(T).

Os métodos foram escolhidos para analisar o comportamento dos conjuntos de base do MCG-HF_p em ambientes que utilizam abordagens perturbativas. A escolha do uso do método da Teoria do Funcional da Densidade é devido aos excelentes resultados obtidos com o uso do funcional B3LYP nos artigos já apresentados na literatura, além dos baixos tempos computacionais que o funcional oferece para diversas moléculas. O funcional B2PLYP foi escolhida pela metodologia usada na construção do funcional. O método CCSD(T), com abordagem perturbativa em sua tripla excitação, foi escolhido por ser um método bastante reconhecido e completo entre os métodos de Mecânica Quântica.

5.1 RESULTADOS DE ENERGIA OBTIDOS PELOS CONJUNTOS DE BASE DO MÉTODO DA COORDENADA GERADORA HARTREE-FOCK POLINOMIAL – MCG-HF$_p$.

A Tabela **3** contém os resultados do cálculo da minimização da energia e o tempo computacional para 20 moléculas. Os valores das energias para os conjuntos de base do MCG-HF$_p$ apresentaram valores de energia equivalentes aos obtidos nos conjuntos de base cc-pVTZ e TZP, assim como para os conjuntos de base cc-pVQZ e QZP sem alterações significativas para a maioria das moléculas.

Ao compararmos os tempos computacionais, nota-se que os valores gerados pelo MCG-HF$_p$ são maiores para o método perturbativo MP2 e DFT usando os funcionais B2PLYP e B3LYP e em conjuntos de base de qualidade *double*-zeta - DZP e *triple*-zeta - TZP. Entre os métodos gerados com as bases do MCG-HF$_p$, os tempos computacionais reduziram-se consideravelmente para os funcionais B3LYP.

Tanto para moléculas constituídas somente por átomos da primeira fila quanto por átomos da segunda fila, os valores de energia são próximos dos valores obtidos para todos os conjuntos de base: Dunning, Jorge e Pople. Os valores dos tempos computacionais dos conjuntos de base do MCG-HF$_p$ estão mais próximos dos conjuntos de base cc-pVTZ e TZP em relação a DZP e cc-pVDZ. Esta diferença está relacionada à quantidade de funções usadas como já esperado.

Com base nos resultados da Tabela **3**, pode-se concluir que os conjuntos de base do MCG-HF$_p$ são competitivos em termos de energia, porém apresentam tempos computacionais maiores em relação às bases TZP. Os conjuntos de base cc-pVQZ de Dunning apresentam mais funções para átomos da primeira e segunda filas em relação aos usados nos conjuntos de base MCG-HF$_p$ devido ao acréscimo da função g.

As funções de polarização dos átomos do conjunto de base MCG-HF$_p$ são 2d1f e 3d2f para átomos da primeira e segunda filas da Tabela Periódica, respectivamente. Com isso, seus valores de tempos computacionais dos conjuntos de base DZP são menores, juntamente com os valores dos conjuntos de base cc-pVDZ, como mostra a Tabela **6**.

Os conjuntos de base do MCG-HF$_p$ apresentaram as mesmas quantidades de funções de polarização dos conjuntos de base TZP para átomos da primeira fila da tabela periódica, como observa-se na pequena diferença nos tempos computacionais

das moléculas N_2, F_2, CO, entretanto para os átomos da segunda fila com a adição das funções de polarização tornam-se maiores os tempos computacionais tanto para TZP quanto para cc-pVTZ.

Os valores dos tempos computacionais para os conjuntos de base *quadruple*-zeta – QZP, apresentaram valores superiores aos observados em relação às moléculas geradas pelo MCG-HF_p. Moléculas orgânicas, como metanol (CH_4O) e Ácido Metanóico (HCOOH), apresentaram valores de tempos computacionais altos como mostra a Tabela **3**.

A discrepância nos valores de tempos computacionais, ao compararmos os conjuntos de base MCG-HF_p com os conjuntos de base QZP para o método perturbativo MP2, também foram observados nos resultados gerados pelo método DFT/B2PLYP como mostra a Tabela **4**. Entre as moléculas do MCG-HF_p, observa-se tempos computacionais maiores para DFT/B2PLYP. Entretanto, o uso do funcional B3LYP reduz tanto o tempo computacional das bases MCG-HF_p quanto a discrepância entre estes e os conjuntos de base *quadruple*-zeta, mostrando o bom comportamento dos conjuntos de base MCG-HF_p pelo uso do funcional B3LYP, como observa-se na Tabela **5**.

Por meio da adição de funções polarizadas aos conjuntos de base MCG-HF_p, a Tabela **6**, apresenta a comparação feita entre conjuntos de base TZP e QZP, além dos conjuntos de base aumentados e de Pople, com o objetivo de avaliar o efeito no tempo computacional gerado pela adição de tais funções de polarização.

A comparação entre os conjuntos de base MCG-HF_p manteve-se próxima dos resultados dos conjuntos de base QZP, como já discutidos anteriormente. As moléculas formadas por átomos da primeira fila e hidrogênio, como HCl e HF, os conjuntos de base MCG-HF_p, obtiveram menores energias em relação as bases aumentadas TZP, mesmo apresentando uma função f a menos em relação ao conjunto de base aug-cc-pVTZ. Também observou-se uma diferença no tempo computacional gerada pela função de polarização e pelo número de funções usadas na construção dos conjuntos de base comparados. Foi observada uma redução na metade do tempo computacional em relação aos conjuntos de base aug-cc-pVTZ.

Comparados com os conjuntos de bases de Pople 6-311G** e de Dunning aumentadas, aug-cc-pVDZ, os resultados de tempos computacionais do MCG-HF_p foram maiores em relação a ambos os conjuntos de base. Menores tempos computacionais eram esperados pela quantidade de funções de polarização ser

menor, entretanto os menores valores de energia foram obtidos pela maioria das moléculas geradas pelo MCG-HF_p, incluindo as energias geradas por átomos da segunda fila.

Para as moléculas dos conjuntos de base MCG-HF_p compostas por átomos da segunda fila da Tabela Periódica, as energias foram equivalentes as calculadas pelos conjuntos de base QZP e aug-cc-pVTZ. Os tempos computacionais das moléculas Al_2 e P_2, foram superiores para os conjuntos de base MCG-HF_p, entretanto a discrepância não foi tanta comparada a diferença observada entre os átomos da primeira fila como na molécula de N_2O. Para a maioria das moléculas, houve ganho computacional significativo e diminuição de energia satisfatória oriundos da polarização geradas pelos orbitais do tipo 2d1f e 3d2f para o conjunto de base MCG-HF_p.

Tabela 3 - Resultados da comparação de energia e tempos computacionais dos conjuntos de base de Dunning e Jorge em comparação com os conjuntos de base MCG-HF_p utilizando o **Método Perturbativo MØller-Plesset de Segunda Ordem.** Valores de energia em Hartree e tempos computacionais em segundos

MOLÉCULAS	Propriedade	MP2						
		MCG-HF_p	DZP	cc-pVDZ	TZP	cc-pVTZ	QZP	cc-pVZQ
N_2	Energia	-109.3733052	-109.268182	-109.2629514	-109.3554722	-109.3577561	-109.38972	-109.3902146
	Tempo	28.0	4.0	3.4	17.2	16.0	232.7	193.5
F_2	Energia	-199.307865	-199.1047667	-199.079669	-199.2765057	-199.274647	-199.338682	-199.3379656
	Tempo	29.1	3.9	3.5	17.7	16.7	247.7	199
Al_2	Energia	-483.8617165	-483.8229835	-483.8252927	-483.8426388	-483.8543637	-483.8618634	-483.8639887
	Tempo	219	7.3	6.7	38.6	32.4	410.6	297.3
CO	Energia	-113.151623	-113.0443513	-113.0368066	-113.1348779	-113.1356517	-113.169987	-113.1698991
	Tempo	39.8	3.7	3.5	22.9	20.6	402.4	312.9
HF	Energia	-100.3496299	-100.2399267	-100.2210467	-100.3314705	-100.3297861	-100.3663461	-100.3652011
	Tempo	13.6	3.0	3.1	11.4	9.9	126.3	107.1
HCl	Energia	-460.3243302	-460.2462953	-460.2358259	-460.3068476	-460.3094493	-460.3325097	-460.3337233
	Tempo	56.6	3.5	4.0	17.1	15.1	180.6	137
H_2S	Energia	-398.9163325	-398.8399546	-398.8392001	-398.9012589	-398.9036481	-398.9230772	-398.9243562
	Tempo	75.2	4.1	4.4	26.3	21.5	342.4	247.1
HCN	Energia	-93.2661785	-93.1750772	-93.1692259	-93.2525777	-93.2535892	-93.282109	-93.2820043
	Tempo	89.3	4.5	4.8	53.2	41.5	986.2	820.9
Na_2	Energia	-323.7218085	-323.7154588	-323.7220288	-323.7220087	-323.7342986	-323.7323506	-323.736365
	Tempo	155.8	6.5	7.5	37.1	34.7	397.2	295
P_2	Energia	-681.7863168	-681.6918458	-681.6938183	-681.7604294	-681.7695699	-681.7929676	-681.7963146
	Tempo	236.7	7.0	7.5	40.6	35.0	444.2	310.5
N_2O	Energia	-184.420526	-184.2387262	-184.2255923	-184.3927752	-184.3936875	-184.4509806	-184.450787
	Tempo	237.7	7.5	8.0	116	101.4	2394.5	1833.2

MOLÉCULAS	Propriedade	MP2						
		MCG-HF$_p$	DZP	cc-pVDZ	TZP	cc-pVTZ	QZP	cc-pVZQ
CF_4	Energia	-437.0365252	-436.5924357	-436.5347486	-436.9716655	-436.9660698	-437.1083234	-437.1056125
	Tempo	1569.9	32.0	29.2	767.5	634.5	13285.3	9850
CO_2	Energia	-188.3362699	-188.1515426	-188.1335527	-188.3098506	-188.3083638	-188.3687092	-188.3680277
	Tempo	157.7	6.8	7.1	84.2	70.8	1472.1	1368.8
SO_2	Energia	-547.9935933	-547.7278858	-547.7046516	-547.9412564	-547.9452142	-548.0187232	-548.0225538
	Tempo	463.3	11.4	11.6	137	106.5	1657.2	1437.4
SiH_4	Energia	-291.4123258	-291.3578603	-291.3593142	-291.4024193	-291.4037697	-291.417261	-291.4188568
	Tempo	208.8	5.5	6.2	51.5	47.5	1061.9	846.3
Ac. Metanóico	Energia	-189.4939116	-189.2945921	-189.2945921	-189.4637473	-189.4638898	-189.5276729	-189.526807
	Tempo	665.9	32.4	32.4	349.5	300.9	10147	6346.2
Metoximetano	Energia	-154.7480522	-154.5700753	-154.5548181	-154.7218724	-154.7245662	-154.7780802	-154.7774603
	Tempo	3275.9	37.1	40.3	1598.2	1549.8	56649.7	44083.1
Metano	Energia	-40.4174747	-40.3618589	-40.3601751	-40.4087809	-40.4116665	-40.4263795	-40.4263062
	Tempo	52.8	4.0	4.3	30.9	32.1	981.5	683.9
Metanol	Energia	-115.5371222	-115.4019377	-115.3879699	-115.5159434	-115.5174746	-115.5590456	-115.5583115
	Tempo	477.6	8.9	9.6	231.5	223.7	12551.2	6178.2
Metanal	Energia	-114.3249031	-114.2051509	-114.1932345	-114.3066837	-114.3071981	-114.3452261	-114.3447066
	Tempo	153.8	5.4	6.2	78.9	74.2	2375.2	1695.9

Fonte: Autoria Própria

Tabela 4 - Resultados da comparação de energia e tempos computacionais dos conjuntos de base de Dunning e Jorge em comparação com os conjuntos de base MCG-HF_p utilizando o **Método DFT/B2PLYP**. Valores de energia em Hartree e tempos computacionais em segundos. (**) Resultados não obtidos devido recurso computacional.

MOLÉCULAS	Propriedade	DFT/B2PLYP						
		MCG-HF_p	DZP	cc-pVDZ	TZP	cc-pVTZ	QZP	cc-pVQZ
N_2	Energia	-109.3817646	-109.5368796	-109.340295	-109.3715542	-109.373128	-109.3804588	-109.3813391
	Tempo	34.9	2.1	4.8	22.2	20.8	225.2	427.6
F_2	Energia	-199.3343144	-199.5581635	-199.2443707	-199.3183021	-199.3137076	-199.3311379	-199.3310319
	Tempo	35.9	2.3	4.8	22.3	21.2	230.3	436.7
Al_2	Energia	-484.4905293	-484.8013583	-484.471842	-484.4724592	-484.4846512	-484.4869751	-484.4891917
	Tempo	246.9	2.8	8.6	44.7	38.7	392.8	637.4
CO	Energia	-113.1748554	-113.3296858	-113.1321484	-113.1658413	-113.1655474	-113.1743753	-113.174701
	Tempo	48.1	2.1	5.2	27.8	26.3	359.3	660.1
HF	Energia	-100.3572949	-100.4637899	-100.3005129	-100.3476238	-100.3438781	-100.3558739	-100.3549444
	Tempo	18.7	3.3	4.1	13.6	12.8	114.5	149.9
HCl	Energia	-460.6348816	-460.8315082	-460.6097779	-460.6258137	-460.62853	-460.6317105	-460.6330877
	Tempo	59.6	3.8	5.2	19.0	18.7	164.2	180.5
H_2S	Energia	-399.2234084	-399.4130373	-399.1971655	-399.214396	-399.2166318	-399.2203701	-399.2216736
	Tempo	97.9	5.2	7.0	33.6 segundos.	29.9	324.6	341
HCN	Energia	-93.2811561	-93.4339808	-93.2452471	-93.2734669	-93.273873	-93.2805486	-93.2807488
	Tempo	105.3	5.6	8.3	57.9	53.2	925.5	1031.4
Na_2	Energia	-324.3423969	-324.6054555	-324.3340513	-324.3242396	-324.3444391	-324.3433079	-324.3469855
	Tempo	170.5	5.8	9.5	44.0	40.2	376.9	377.6
P_2	Energia	-682.3911762	-682.7307735	-682.3565747	-682.3717463	-682.3809183	-682.385676	-682.3885294
	Tempo	276.5	2.8	9.4	48.6	40.3	425.8	393.7
N_2O	Energia	-184.4175721	-184.6954245	-184.3467274	-184.4028718	-184.4020178	-184.4160666	-184.4163931

MOLÉCULAS	Propriedade	DFT/B2PLYP						
		MCG-HF$_p$	DZP	cc-pVDZ	TZP	cc-pVTZ	QZP	cc-pVQZ
	Tempo	264.6	8.0	12.9	123	118.3	2161.5	2357.3
CF_4	Energia	-437.1039951	-437.6001837	-436.9118461	-437.0727253	-437.0617858	-437.1002623	-437.0986318
	Tempo	1742.9	20.1	51.2	803.1	724.7	10442.3	12484.1
CO_2	Energia	-188.3590085	-188.6217804	-188.2833488	-188.3454094	-188.3423689	-188.3578954	-188.357824
	Tempo	181.2	7.3	11.3	89.1	85.1	136.7	1420.7
SO_2	Energia	-548.2911546	-548.6346239	-548.1527567	-548.2551945	-548.2577641	-548.2801679	-548.7315969
	Tempo	486.1	10.1	17.2	155.8	125	1968.8	142.9
SiH_4	Energia	-291.7206487	-291.9014276	-291.6955898	-291.7129397	-291.71426	-291.7184601	-291.7199398
	Tempo	237.6	8.9	13.6	88.5	77.1	1050.9	1192.5
Ac. Metanóico	Energia	-189.5156624	-189.7930543	-189.4334798	-189.4999244	-189.4976398	-189.5143749	-189.5141293
	Tempo	860.6	19.9	32.3	396.7	378.8	7785.5	7926.3
Metoximetano	Energia	-154.7728236	-155.0462884	-154.7038789	-154.7592794	-154.7590491	-154.7718672	-154.7715932
	Tempo	4351.3	93.3	135.3	2116.9	2043.9	55152.3	53595.2
Metano	Energia	-40.4256003	-40.5172603	-40.40376	-40.4211332	-40.4223417	-40.4254225	-40.425363
	Tempo	103.1	7.4	10.5	65	61.6	852.5	839
Metanol	Energia	-115.550776	-115.7395918	-115.4939352	-115.5394092	-115.5387024	-115.5497785	-115.5493291
	Tempo	739.9	28.6	40.6	379.3	428.4	7006.8	8404.9
Metanal	Energia	-114.3439658	-114.5217172	-114.2947485	-114.3346186	-114.3333539	-114.3432254	**
	Tempo	218.9	9.6	14.3	115.1	106.6	1889.1	**

Fonte: autoria própria

Tabela 5 - Resultados da comparação de energia e tempos computacionais dos conjuntos de base de Dunning e Jorge em comparação com os conjuntos de base MCG-HF_p utilizando o **Método DFT/B3LYP**. Valores de energia em Hartree e tempos computacionais em segundos. (**) Resultados não obtidos devido recurso computacional.

MOLÉCULAS	Propriedade	DFT/B3LYP						
		MCG-HF_p	DZP	cc-pVDZ	TZP	cc-pVTZ	QZP	cc-pVQZ
N_2	Energia	-109.5781326	-109.5368796	-109.5333757	-109.5669513	-109.5684291	-109.5764881	-109.5769835
	Tempo	7.6	2.1	2.0	5.4	5.4	30.0	31.9
F_2	Energia	-199.6090833	-199.5581635	-199.5133793	-199.5915425	-199.5863638	-199.6058115	-199.604867
	Tempo	7.4	2.3	2.0	5.5	5.4	30.1	30.9
Al_2	Energia	-484.8246917	-484.8013583	-484.7876507	-484.8030716	-484.8138478	-484.8199965	-484.8211563
	Tempo	35.6	2.8	2.8	8.0	7.9	40.0	42.0
CO	Energia	-113.3674904	-113.3296858	-113.3213694	-113.3577129	-113.3572536	-113.3668964	-113.3667643
	Tempo	9.7	2.1	2.0	6.4	6.4	47.4	49.2
HF	Energia	-100.4989122	-100.4637899	-100.4355512	-100.4881379	-100.4835704	-100.497206	-100.4957803
	Tempo	4.9	3.3	3.1	3.9	3.9	19.9	20.9
HCl	Energia	-460.8517638	-460.8315082	-460.8221639	-460.8419449	-460.8430364	-460.8483635	-460.847817
	Tempo	11.9	3.8	3.3	4.8	5.0	24.5	26.2
H_2S	Energia	-399.4400531	-399.4130373	-399.409764	-399.4302207	-399.4310476	-399.4367851	-399.436169
	Tempo	17.5	5.2	5.1	8.2	8.2	44.4	45.7
HCN	Energia	-93.4695803	-93.4339808	-93.4301757	-93.4612608	-93.4613719	-93.4688664	-93.4686269
	Tempo	18.3	5.6	5.0	11.5	11.9	108.3	107.1
Na_2	Energia	-324.6251896	-324.6054555	-324.6087114	-324.5963918	-324.6206718	-324.6220173	-324.6251125
	Tempo	17.6	5.8	3.3	12.2	8.9	41.2	45.8
P_2	Energia	-682.7679356	-682.7307735	-682.7276335	-682.7463057	-682.7532078	-682.7619293	-682.7608016
	Tempo	40.3	2.8	5.1	11.7	8.6	41.2	44.5
N_2O	Energia	-184.7524245	-184.6954245	-184.6786174	-184.7364971	-184.7351949	-184.7504972	-184.7501049

MOLÉCULAS	Propriedade	DFT/B3LYP						
		MCG-HF_p	DZP	cc-pVDZ	TZP	cc-pVTZ	QZP	cc-pVQZ
	Tempo	36.8	8.0	6.6	22.8	20.8	193.7	209
CF_4	Energia	-437.7076524	-437.6001837	-437.5062797	-437.6731421	-437.6615911	-437.7033634	-437.7003032
	Tempo	146.5	20.1	20.0	84.8	83	289.1	303.8
CO_2	Energia	-188.6787334	-188.6217804	-188.5984686	-188.6639485	-188.6605682	-188.6774128	-188.6766198
	Tempo	25.4	7.3	7.2	14.8	15.1	111.4	119
SO_2	Energia	-548.7410556	-548.6346239	-548.6033483	-548.7040101	-548.7049088	-548.7297096	-548.7315969
	Tempo	67.3	10.1	4.9	20.2	20.4	133.2	142.9
SiH_4	Energia	-291.9266042	-291.9014276	-291.8978864	-291.9179678	-291.918338	-291.9243477	-291.9243467
	Tempo	44.4	8.9	4.4	22.0	16.0 s	85.5	88.9
Ac. Metanóico	Energia	-189.8537506	-189.7930543	-189.7653685	-189.8367065	-189.8337761	-189.8522324	-189.8512394
	Tempo	117.4 s	19.9	9.6	69.5	70.3	621.4	625.1
Metoximetano	Energia	-155.1052481	-155.0462884	-155.0294227	-155.0907278	-155.0898586	-155.104274	-155.1033477
	Tempo	581.6	93.3	82.8	708.7	373.4	3990	4309.1
Metano	Energia	-40.5418878	-40.5172603	-40.5163534	-40.5372127	-40.5382434	-40.5417461	**
	Tempo	19.2	7.4	3.7	14.1	14.5	80.1	**
Metanol	Energia	-115.7858216	-115.7395918	-115.7228141	-115.7735652	-115.7722495	-115.7847461	-115.7837779
	Tempo	141.7	28.6	13.7	80	80.2	659.2	702.1
Metanal	Energia	-114.561143	-114.5217172	-114.5076406	-114.5510658	-114.5494078	-114.5603273	**
	Tempo	38.1	9.6	9.5	23.4	23.9	211.5	**

Fonte: Autoria Própria

Tabela 6 - Resultados da energia e tempo computacional dos conjuntos de base MCG-HF_p em comparação com os conjuntos de base de Dunning, Jorge QZP e Pople. Valores de energia em Hartree e tempos computacionais em segundos.

MOLÉCULAS	Propriedade	MP2					
		MCG-HF_p	QZP	cc-pVQZ	aug-cc-pVDZ	aug-cc-pVTZ	6-311G**
N_2	Energia	-109.3733052	-109.38972	-109.3902146	-109.2806503	-109.3647998	-109.2970086
	Tempo	28.0	232.7	193.5	5.9	105	4.2
F_2	Energia	-199.307865	-199.338682	-199.3379656	-199.1269174	-199.2909071	-199.1560704
	Tempo	29.1	247.7	199	6.2	110.1	4.2
Al_2	Energia	-483.8617165	-483.8618634	-483.8639887	-483.8287339	-483.8563436	-483.8212915
	Tempo	219	410.6	297.3	13.6	187.1	9.7
CO	Energia	-113.151623	-113.169987	-113.1698991	-113.0549699	-113.1424111	-113.0747557
	Tempo	39.8	402.4	312.9	6.9	168.3	4.3
HF	Energia	-100.3496299	-100.3663461	-100.3652011	-100.2558045	-100.3408907	-100.2672155
	Tempo	13.6	126.3	107.1	3.4	46.4	3.8
HCl	Energia	-460.3243302	-460.3325097	-460.3337233	-460.2518228	-460.3151301	-460.2440222
	Tempo	56.6	180.6	137	5.3	68.1	3.9
H_2S	Energia	-398.9163325	-398.9230772	-398.9243562	-398.8532184	-398.9088178	-398.8464778
	Tempo	75.2	342.4	257.1	7.0	137.7	4.6
HCN	Energia	-93.2661785	-93.282109	-93.2820043	-93.183659	-93.2597499	-93.2002066
	Tempo	89.3	986.2	820.9	11.3	417.4	6.2
Na_2	Energia	-323.7218085	-323.7323506	-323.736365	-323.7224291	-323.7344932	-323.7078034
	Tempo	155.8	397.2	295	12.6	187	7.4
P_2	Energia	-681.7863168	-681.7929676	-681.7963146	-681.7071987	-681.7750168	-681.683779
	Tempo	236.7	444.2	310.5	13.7	196.3	8.3
N_2O	Energia	-184.420526	-184.4509806	-184.450787	-184.2599123	-184.4067972	-184.2832182
	Tempo	232	2394.5	1833.2	27.5	1118.9	10.9

CF_4	Energia	-437.0365252	-437.1083234	-437.1056125	-436.6336107	-436.9996007	-436.7067015
	Tempo	1569	13285	9850	165.6	6270	57.7
CO_2	Energia	-188.3362699	-188.3687092	-188.3680277	-188.1697004	-188.3216406	-188.19913
	Tempo	157	1474	1368	20.9	726	9.8
SO_2	Energia	-547.9935933	-548.0187232	-548.0225538	-547.7691698	-547.9650096	-547.775263
	Tempo	463	1657	1437	33.6	977	18.7
SiH_4	Energia	-291.4123258	-291.417261	-291.4188568	-291.3649951	-291.4066306	-291.3719252
	Tempo	208	1061	846	12.4	484	6.5
Ac. Metanóico	Energia	-189.4939116	-189.5276729	-189.526807	-189.3198724	-189.4799969	-189.3431851
	Tempo	665	10147	6346	65.4	2181	22.3
Metoximetano	Energia	-154.7480522	-154.7780802	-154.7774603	-154.5916059	-154.7378969	-154.6159662
	Tempo	3275	56649	44083	268.5	24332	72.2
Metano	Energia	-40.4174747	-40.4263795	-40.4263062	-40.3677265	-40.4144591	-40.3792332
	Tempo	52.8	981.5	683	7.8	363	5.2
Metanol	Energia	-115.5371222	-115.5590456	-115.5583115	-115.4219311	-115.5290073	-115.436402
	Tempo	477	12551	6178	42.2	3136	14.3
Metanal	Energia	-114.3249031	-114.3452261	-114.3447066	-114.2188772	-114.3164101	-114.2351711
	Tempo	153	2375	1695	17.2	1025	7.9

Fonte: Autoria Própria

5.2 RESULTADOS DAS ENERGIAS VIBRACIONAIS DO PONTO ZERO – ZPVE

Os valores de Energia Vibracional do Ponto Zero (ZPVE), teóricos e experimentais encontram-se nas Tabelas de **7** a **10** obtidos com o método MCG-HF_p, cc-pVDZ, cc-pVTZ, DZP e TZP, usando o Método Perturbativo de Møller-Plesset de Segunda Ordem, Teoria do Funcional de Densidade com os funcionais B2PLYP e B3LYP e o método CCSDT. Os valores do fator de escalonamento encontram-se em Hartree para melhor comparação, enquanto que os valores de energia vibracional do ponto zero estão apresentados em Kcal/mol.

Os valores experimentais de Energia Vibracional do Ponto Zero (ZPVE), usadas na comparação foram obtidas por meio da base de dados *Computational Chemistry Comparison and Benchmark DataBase* (CCCBDB)[47] e por meio dos valores presentes na referência *Experimental Vibrational Zero-Point Energies: Diatomic Molecules*[46].

Os valores das energias vibracionais não escalonadas para o MCG-HF_p para o método MP2 estão presentes na Tabela **7**. Com o objetivo de minimizar a imprecisão na interação elétron-elétron e a negligência da anarmonicidade, o fator de escala torna os valores de ZPVE mais próximos dos experimentais. Para o método MP2, houve uma redução de 0.01 a 1.7 no valor não escalonado. A molécula de Metanol foi a que obteve maior variação, aproximando-se do valor experimental em 0.061 de uma variação de 1.7 em relação ao experimental.

Nem todas as moléculas obtiveram redução no valor não escalonado que gerassem diminuição em relação ao valor experimental. A molécula de P_2 foi uma delas, com variação de 0.06 (não escalonado) para 0.12 (escalonado) do valor experimental. A molécula de Na_2 e a molécula HF também não obtiveram redução no valor da energia vibracional com o fator de escalonamento.

Tabela 7 - Valores de Energia Vibracional do Ponto Zero em nível MP2 calculados pelos conjuntos de base MCG-HF_p. [a]Dados obtidos por meio da referência 46. [b]Dados obtidos pela referência 47.

moléculas	MP2						Exp
	Energia Vibracional do Ponto Zero						
	MCG-HF_p 0.94621		cc-pVDZ 0.948338	DZP 0.947211	cc-pVTZ 0.947816	TZP 0.951465	
	Não escalonado	Escalonado					
H2S	9.739583	9.215691	9.248909	9.222473	9.203974	9.230448	9.1835711[b]
HF	5.956952	5.636528	5.653367	5.63655	5.662749	5.608124	5.8634471[a]
HCl	4.368097	4.133137	4.169805	4.131092	4.138963	4.139372	4.2426554[a]
Na2	0.229669	0.217315	0.208877	0.208035	0.211141	0.211954	0.22683278[a]
P2	1.046059	0.989792	0.959882	0.963498	0.984929	0.994094	1.114208[a]
Metanal	16.92645	16.01598	15.99724	16.03174	16.02532	16.03686	16.13558[b]
Metanol	32.71649	30.95667	30.98402	31.00132	30.95985	31.02171	31.01742[b]

Fonte: autoria própria

Para o método MP2, os conjuntos de base MCG-HF_p obtiveram resultados de ZPVE melhores em relação aos conjuntos de base *double-zeta,* como esperado. Aproximou-se mais dos resultados dos conjuntos de base cc-pVTZ, estando, ambos, próximos dos valores observados no artigo[46]. Mesmo não apresentando uma variação efetiva do fator de escalonamento, a molécula de Na_2 foi que apresentou valor mais próximo do experimental dentre os demais métodos.

Os valores dos conjuntos de base TZP e cc-pVTZ foram os que mais se aproximaram dos resultados experimentais. Dessa forma, o fator de escalonamento compensou bem a imprecisão gerada ao analisar os valores das moléculas H_2S, Na_2 e P_2. Seus valores são os mais próximos dos resultados experimentais presentes em *Experimental Vibrational Zero-Point Energies: Diatomic Molecules*[46] como observa-se na Tabela **7**.

Na Tabela **8**, estão os valores da ZPVE para as bases do MCG-HF_p, cc-pVDZ, cc-pVTZ, DZP e TZP obtidos com a Teoria do Funcional de Densidade, usando o funcional B2PLYP. O fator de escala aproximou os valores de ZPVE das moléculas de H_2S de uma diferença de 0.38 para 0.003, de Metanal de 0.6 para 0.05 e Metanol de 1.3 para 0.009, onde Metanol, P_2, Na_2 as moléculas que mais se aproximaram dos valores experimentais. A variação em relação aos dados experimentais foram de no máximo 5% do valor experimental.

Tabela 8 - Valores da Energia Vibracional do Ponto Zero em nível B2PLYP calculadas pelos conjuntos de base MCG-HF_p. [a]Dados obtidos por meio da referência 46. [b]Dados obtidos por meio da referência 47.

moléculas	DFT/B2PLYP						Exp
	Energia Vibracional do Ponto Zero						
	MCG-HF_p 0.958239		cc-pVDZ 0.96290	DZP 0.96329	cc-pVTZ 0.95906	TZP 0.96166	
	Não Escalonado	Escalonado					
H2S	9.58019	9.18011	9.20000	9.17600	9.17237	9.18219	9.183571[b]
HF	5.89294	5.64685	5.6308	5.63254	5.66676	5.62964	5.863447[a]
HCl	4.27836	4.09969	4.11359	4.0856	4.10382	4.09445	4.242655[a]
Na2	0.22778	0.21827	0.21752	0.21700	0.21605	0.21784	0.22683[a]
P2	1.0987	1.05288	1.04350	1.04695	1.05078	1.05242	1.11420[a]
Metanal	16.7802	16.0794	16.087	16.1063	16.0885	16.1122	16.1355[b]
Metanol	32.3782	31.0261	31.09428	31.0811	31.0450	31.0780	31.0174[b]

Fonte: autoria própria

A Tabela **9** mostra os valores da ZPVE para os conjuntos de base MCG-HF_p, cc-pVDZ, cc-pVTZ, DZP e TZP obtidos com DFT/B3LYP. O valor das frequências vibracionais harmônicas para a molécula CH_4O (Metanol) apresentaram erro nos seus modos vibracionais. Foram observados diferentes modos vibracionais, mas seus valores da ZPVE não apresentaram variação, além da variação já observada ao analisarmos a molécula em nível MP2.

Testes com diferentes tipos de otimização, analisados em três diferentes moléculas e que apresentavam ou não erro nos modos vibracionais, averiguaram a não alteração nos valores da ZPVE, bem como os valores da energia total. Por conta disso, os valores da ZPVE da molécula CH_4O foram mantidos nos cálculos, mesmo não havendo divergência nos resultados dos testes.

Na Tabela **9**, as moléculas de CH_4O (Metanal) e H_2CO (Metanal)/MCG-HF_p apresentaram resultados similares aos apresentados nos métodos anteriores, apesar das demais moléculas não terem acompanhado, a variação geral esteve entre os melhores resultados. As moléculas dos conjuntos de base *double-zeta* obtiveram bons resultados com o uso do funcional B3LYP, apesar da molécula HCl ter sido a molécula com a menor variação, tanto no método MP2 quando no uso do funcional B2PLYP, o mesmo foi observado no método CCSDT, como será mostrado.

Tabela 9 - Valores da Energia Vibracional do Ponto Zero em nível B3LYP calculados pelos conjuntos de base MCG-HF_p. [a]Dados obtidos por meio da referência 46. [b]Dados obtidos por meio da referência 47. (**) Valores não obtidos devido recurso computacional.

Moléculas	DFT/B3LYP						Exp
	Energia Vibracional do Ponto Zero						
	MCG-HF_p 0.969292		cc-pVDZ 0.977386	DZP 0.978115	cc-pVTZ 0.969991	TZP 0.972131	
	Não Escalonado	Escalonado					
H2S	9.442143	9.152192	9.170962	9.147734	9.149661	9.151545	9.18357[b]
HF	5.837726	5.65846	5.615551	5.630177	5.668627	5.64331	5.86344[a]
HCl	4.198669	4.069736	4.077959	4.055839	4.075105	4.061524	4.24265[a]
Na2	0.225904	0.218967	0.222022	0.222187	0.218516	0.221438	0.22683[a]
P2	1.152736	1.117337	1.118694	1.123212	1.117534	1.11512	1.11420[a]
Metanal	16.64094	16.12992	16.16341	16.16628	16.14216	16.16862	16.1355[b]
Metanol	32.03313	31.04945	31.14374	31.10193	31.07975	**	31.0174[b]

Fonte: autoria própria

A Tabela **10** mostra os valores da ZPVE para os conjuntos de base do MCG-HF_p, cc-pVDZ, cc-pVTZ, DZP e TZP, obtidos com o método Coupled Cluster com simples, duplas e triplas excitações, com tratamento perturbativo para as triplas excitações CCSD(T). Seus resultados para o fator de escalonamento foram similares aos observados nos métodos anteriores, tanto na boa variação gerada na molécula de Metanal, o que não foi possível averiguar na molécula de Metanol, quanto no distanciamento gerados às moléculas de P_2, Na_2, HCl e HF.

Tabela 10 - Valores de Energia Vibracional do Ponto Zero em nível CCSD(T) calculadas pelos conjuntos de base MCG-HF_p. [a]Dados obtidos por meio da referência 46. [b]Dados obtidos por meio da referência 47.

moléculas	CCSD(T)						Exp
	Energia Vibracional do Ponto Zero						
	MCG-HF_p 0.956543		cc-pVDZ 0.960319	DZP 0.957802	cc-pVTZ 0.957819	TZP 0.962674	
	Não Escalonado	Escalonado					
H2S	9.552585	9.137456	9.169309	9.13686	9.122004	9.159783	9.18357[b]
HF	5.9626	5.703482	5.697675	5.692356	5.72011	5.676613	5.86344[a]
HCl	4.293423	4.106843	4.141736	4.102031	4.108117	4.116858	4.24265[a]
Na2	0.207078	0.198079	0.20549	0.205552	0.207359	0.209014	0.22683[a]
P2	1.105673	1.057623	1.035886	1.036777	1.053625	1.06259	1.11420[a]
Metanal	16.77271	16.04382	16.0264	16.05472	16.03939	16.06813	16.1355[b]

Fonte: autoria própria

A análise do método CCSD(T) para as bases usadas neste trabalho, foi a mais onerosa em termos de recurso computacional. O fator de escalonamento variando de forma não tão efetiva para algumas moléculas, não causou grandes discrepâncias nas análises, uma vez que as moléculas que sofreram maior variação foram a molécula de Na_2, com variação de 12% em relação ao seu valor experimental em nível CCSD(T) e a molécula de P_2 em nível MP2, que variou 11,2% comparado a seu valor experimental.

5.3 RESULTADOS DAS ENERGIAS DE ATOMIZAÇÃO

Os valores das energias de atomização das moléculas H_2S, HI, HF, Na_2, P_2, H_2CO (Metanal) e CH_4O (Metanol), para os métodos MP2, CCSD(T) e DFT com os funcionais B2PLYP e B3LYP, usados para comparar os resultados obtidos com os conjuntos de base do MCG-HF_p, cc-pVDZ, cc-pVTZ, DZP e TZP e comparados com os resultados experimentais[47] estão presentes na Tabela **11**.

Os valores do fator de escalonamento usados no cálculo presentes na Tabela **11,** não alteraram-se mais que duas casas decimais entre os conjuntos de base, como mostrado nas análises anteriores. O fator de escalonamento está em Hartree, enquanto que os resultados de energia de atomização estão em Kcal/mol para melhor análise dos resultados.

Analisando o método MP2, entre os conjuntos de base que mais aproximaram-se dos resultados experimentais, estão o conjunto de base MCG-HF_p, que apresentou valores da ZPVE mais próximos, e os conjuntos de base cc-pVTZ e TZP. Este resultado é equivalente para todas as moléculas calculadas, exceto para as moléculas de HF/cc-pVTZ que apresentou discrepância, Na_2/MCG-HF_p, que apresentou valor abaixo do experimental e P_2, onde os conjuntos de base cc-pVDZ e DZP apresentaram os valores mais próximos dos valores experimentais, o que era esperado.

Para o método DFT/B2PLYP, grande parte das moléculas apresentaram resultados mais distantes dos valores experimentais em relação ao MCG-HF_p, exceto para a molécula P_2. As equivalências apresentadas entre os conjuntos de base no MP2 se mantêm para B2PLYP. O método DFT/B3LYP apresentou os valores mais

próximos dos observados experimentalmente. A equivalência entre os conjuntos de base observada no MP2 também está presente no método B3LYP.

A molécula de P_2/DZP para o método CCSD(T), apresentou maior divergência nos resultados calculados em relação ao dado experimental. Seus valores variaram entre 200 e 170 kcal/mol para a maioria dos métodos, exceto para cc-pVDZ com valor de 135.89 kcal/mol, resultado calculado mais próximo do valor experimental.

Para o método CCSD(T), as moléculas H_2S, HF e HCl apresentaram os valores mais próximos dos experimentais, mas descreveu pobremente as moléculas de Na_2, HF e HCl, para o conjunto de base cc-pVDZ.

Tabela 11 - Valores das Energias de Atomização obtidas pelo MCG-HF_p em comparação com os conjuntos de base de Dunning e Jorge em nível MP2, DFT e CCSD(T). [a]Dados experimentais obtidos por meio da referência 46. Valores de energia em kcal/mol. (**) Valores não obtidos devido recurso computacional.

			Energia de Atomização						
Método		**Fator de escalonamento**	**H_2S**	**HF**	**HCl**	**Na_2**	**P_2**	**Metanal**	**Metanol**
MP2	**MCG-HF_p**	0.9462100	**167.3675681**	**137.081334**	**101.253904**	**6.035508596**	**206.8769118**	**358.1861779**	**476.4232537**
	DZP	0.947211	154.1016258	126.6222895	93.40617544	10.1731143	200.8277797	337.310164	447.0079974
	cc-pVDZ	0.948338	153.9287918	123.5684494	93.47426547	9.778195615	200.3922008	336.8117196	444.9289742
	TZP	0.951465	165.2867351	135.4031624	100.0639972	11.19900159	204.7051899	357.3292704	473.9751229
	cc-pVTZ	0.947816	165.385749	191.46067	100.2015172	11.22648353	205.7120329	356.8339029	474.0886887
B2PLYP	**MCG-HF_p**	0.958239	**155.5853706**	**118.1443046**	**91.45401353**	**10.60847019**	**172.4626667**	**316.4095092**	**432.698187**
	DZP	0.963299	150.8651483	112.4238611	88.58192181	11.22569929	170.3146637	307.7770188	421.9034453
	cc-pVDZ	0.962901	150.9522793	110.5901188	88.780723	11.40327211	170.840206	309.1346174	421.7231443
	TZP	0.961669	154.3703789	117.114635	90.73956433	11.26106709	170.8763383	316.7308093	432.1709502
	cc-pVTZ	0.959064	154.5663167	116.7489564	90.97021207	11.14419849	172.1012524	315.9242575	431.5652072
B3LYP	**MCG-HF_p**	0.969292	**172.4835269**	**133.1701585**	**100.6960706**	**16.26998826**	**189.4437698**	**357.2815097**	**480.3057494**
	DZP	0.978115	167.8092075	126.5711194	97.6966644	16.64471673	188.4262863	348.3217787	468.1737686
	cc-pVDZ	0.977386	167.8919658	124.7130053	97.85608277	16.97300747	189.0986003	350.7108092	469.1753209
	TZP	0.972131	171.4046687	132.0822708	100.0150882	16.69259219	188.1427122	357.6635563	479.8630749
	cc-pVTZ	0.969991	171.599386	131.4719896	100.2266577	16.54478642	189.3960076	357.0105477	479.2021544
CCSD(T)	**MCG-HF_p**	0.956543	**170.0176529**	**132.7447394**	**100.733386**	**9.986282541**	**183.1993931**	**348.8139633**	******
	DZP	0.957802	157.714786	123.5450852	93.87568653	15.79124637	177.7101368	329.6376558	443.8573005
	cc-pVDZ	0.960319	125.5934208	60.90931156	47.99273565	16.93055318	135.8909375	276.3684059	388.2823929
	TZP	0.962674	168.2649667	131.177733	98.11311747	16.26180535	181.6811227	348.2048747	**
	cc-pVTZ	0.957819	168.1082813	131.1935987	99.80609557	16.29709502	181.9339382	347.6202904	**
Exp[a]			**173.2**	**136.4**	**103.2**	**17.4**	**116.9**	**361.0**	**487.3**

Fonte: Autoria Própria

5.4 RESULTADOS DE DISTÂNCIA DE LIGAÇÃO

Com o intuito de analisar o comportamento dos átomos em meio às ligações e as geometrias, as propriedades de ligação e ângulo foram calculadas e comparadas entre os conjuntos de base de Dunning, Jorge e o MCG-HF_p. Os valores de distância de ligação apresentados nas tabelas abaixo estão em Hartree. Nas Tabelas **12**, **13** e **14** estão os resultados das distâncias de ligação para os conjuntos de base MCG-HF_p, cc-pVDZ, cc-pVTZ, DZP e TZP.

A Tabela **12** apresenta os resultados das distâncias para o método MP2, onde grande parte das moléculas obteve bons resultados para as moléculas das bases *triple-zeta.* Os conjuntos de base do MCG-HF_p obtiveram valores próximos aos valores de distância dos conjuntos de base TZP e cc-pVTZ, com uma diferença máxima de 0.2 (molécula de H_2S). A maior variação em relação ao resultado experimental em relação às moléculas do MCG-HF_p foi da molécula de CO_2 com variação de 0.7% do valor experimental, em detrimento da menor variação para esta molécula, 0.6 para o método TZP. Nenhuma molécula apresentou variação abrupta, estando dentro da margem aceitável e próxima dos valores dos conjuntos de base *triple-zeta.*

Tabela 12 - Resultados da comparação das distâncias de ligação em nível MP2 entre os conjuntos de base de Dunning e Jorge em comparação com os conjuntos de base MCG-HF_p. [a]Dados obtidos pela referência 52.

Moléculas	Distância (Å)	MP2					Exp[a]
		MCG-HF_p	cc-pVDZ	DZP	cc-pVTZ	TZP	
CF_4	C-F	1.31945	1.32622	1.32549	1.31950	1.31851	1.323
CO_2	C=O	1.16844	1.17706	1.17881	1.16931	1.16767	1.1600
H_2S	H-S	1.33190	1.34649	1.34487	1.33498	1.33693	1.3356
HCl	H-Cl	1.27120	1.28524	1.28441	1.27338	1.27651	1.2746
Metanol	C-O	1.42131	1.41812	1.42015	1.41918	1.41881	1.4246
	O-H	0.95880	0.96580	0.96848	0.95961	0.96150	0.9451
	C-H	1.08995	1.10736	1.10039	1.09134	1.09272	1.0936
Metoximetano	C-O	1.40966	1.40992	1.41015	1.40839	1.40745	1.416
	C-H	1.09395	1.10965	1.10974	1.09498	1.09651	1.121

Fonte: autoria própria

A Tabela **13** apresenta os resultados das distâncias de ligação para o método DFT/B2PLYP, onde as moléculas CF_4, H_2S e HCl, reduziram a diferença em relação ao experimental, comparadas ao método MP2. A molécula de metanol, apresentou

bons resultados para as distâncias tanto MP2 quanto B2PLYP, como pode ser observado na tabela seguinte, para os comprimentos C-O e O-H, como também para B3LYP, para os comprimentos C-O e C-H. Para os conjuntos de base cc-pVDZ e DZP, os valores foram os mais distantes dos dados experimentais para todas as moléculas analisadas por conta da estrutura do conjunto de base, como já esperado.

Tabela 13 - Resultados da comparação das distâncias de ligação em nível B2PLYP entre os conjuntos de base de Dunning e Jorge em comparação com os conjuntos de base MCG-HF_p. [a]Dados obtidos pela referência 52.

Moléculas	**Distância (Å)**	**DFT/B2PLYP**					**Exp[a]**
		MCG-HF_p	**cc-pVDZ**	**DZP**	**cc-pVTZ**	**TZP**	
CF_4	C-F	1.32260	1.32694	1.32755	1.32229	1.32158	1.323
CO_2	C=O	1.16358	1.17131	1.17400	1.16428	1.16314	1.1600
H_2S	H-S	1.33692	1.35152	1.35028	1.33961	1.34110	1.3356
HCl	H-Cl	1.27629	1.29089	1.29000	1.27813	1.28076	1.2746
Metanol	C-O	1.42230	1.41587	1.41914	1.42010	1.41936	1.4246
	O-H	0.95866	0.96545	0.96925	0.96000	0.96086	0.9451
	C-H	1.09139	1.10672	1.10783	1.07000	1.09360	1.0936
Metoximetano	C-O	1.41022	1.40858	1.40963	1.40881	1.40797	1.416
	C-H	1.09469	1.10837	1.11006	1.09589	1.09662	1.121

Fonte: autoria própria

A Tabela **14** apresenta os resultados das distâncias para o método DFT/B3LYP. Nela observa-se resultados semelhantes aos observados na Tabela **13**, exceto para CF_4 com variação de 0.16% para TZP em detrimento da variação um pouco maior para MCG-HF_p de 0.24%. As demais moléculas seguiram o mesmo rendimento percentual do método B2PLYP. A molécula de Metoximetano apresentou variação de 0,45 em MP2 para 0.40 em B2PLYP e reduziu para 0.38 com o funciona B3LYP para o comprimento C-O. Para C-H os valores foram de 2.41 para 2.34 e por fim reduziram-se para 2.15 para os mesmos métodos, respectivamente. Evidenciando o bom tratamento esperado do uso do funcional B3LYP.

Tabela 14 - Resultados da comparação das distâncias de ligação em nível B3PLYP entre os conjuntos base de Dunning e Jorge em comparação os conjuntos de base MCG-HF_p. [a]Dados obtidos pela referência 52.

Moléculas	Distância (Å)	DFT/B3LYP					Exp[a]
		MCG-HF_p	cc-pVDZ	DZP	cc-pVTZ	TZP	
CF_4	C-F	1.32621	1.32930	1.33110	1.32579	1.32513	1.323
CO_2	C=O	1.15970	1.16738	1.17060	1.16034	1.15949	1.1600
H_2S	H-S	1.34179	1.35708	1.35561	1.34428	1.34563	1.3356
HCl	H-Cl	1.28155	1.29686	1.29560	1.28326	1.28561	1.2746
Metanol	C-O	1.42285	1.41598	1.41899	1.42082	1.41973	1.4246
	O-H	0.96003	0.96000	0.97147	0.96081	0.96216	0.9451
	C-H	1.09397	1.07000	1.11094	1.09525	1.09603	1.0936
Metoximetano	C-O	1.41061	1.40861	1.41008	1.40970	1.40832	1.416
	C-H	1.09692	1.07000	1.11286	2.05180	1.09866	1.121

Fonte: autoria própria

Sabe-se que o distanciamento dos valores experimentais depende do nível da teoria. Fazendo uma comparação dos valores de distância de ligação gerados pelo conjunto de base do MCG-HF_p, para o método DFT/B2PLYP, os conjuntos de base MCG-HF_p são bem competitivos com os das bases cc-pVTZ e TZP, de acordo com a análise das Tabelas **12, 13** e **14**. Para os conjuntos de base do MCG-HF_p, o funcional B3LYP apresentou resultados que melhor descreveram os comprimentos para as diversas moléculas analisadas.

5.5 RESULTADOS DE ÂNGULOS DE LIGAÇÃO

A Tabela **15** apresenta os resultados dos ângulos de ligação das moléculas de H_2S, SO_2, H_2CO (metanal) e CH_3OCH_3 (metoximetano) em nível MP2, comparando diferentes conjuntos de base com o conjunto de base do MCG-HF_p. A variação em relação ao ângulo de ligação entre os métodos apresentou pequena diferença em relação aos seus valores experimentais. Em relação a comparação entre os métodos, observou-se um aumento na variação do ângulo quando analisa-se a molécula de H_2S para MP2. Houve uma variação de 0.28 em relação ao experimental, 0.52 para o funcional B2PLYP e 0.48 para B3LYP. Para a molécula de Metanal, o Método MP2 fornece uma melhor descrição para o ângulo de ligação, com variação de 0.004 para MP2 e 0.3 para B3LYP. A eficácia na descrição do comprimento com o uso do funcional B3LYP foi observada no método MP2.

Os ângulos das moléculas obtidos pelos conjuntos de base MCG-HF_p apresentaram resultados próximos aos experimentais sem grandes variações comparados às análises das demais propriedades. A maioria das moléculas variou na ordem de uma casa decimal comparada ao experimental. E este resultado também foi observados para os demais métodos.

Tabela 15 -Resultados da comparação dos ângulos de ligação em nível MP2 entre os conjuntos de base de Dunning e Jorge em comparação os conjuntos de base MCG-HF_p. [a]Dados obtidos pela referência 52.

Moléculas	**Ângulos (graus)**	**MP2**					**Exp[a]**
		MCG-HF_p	**cc-pVDZ**	**DZP**	**cc-pVTZ**	**TZP**	
H_2S	S-H-S	92.38120	92.43425	92.75738	92.25769	92.32295	92.12
SO_2	O-S-O	119.36290	118.64809	118.34139	119.06659	118.39816	119.3
Metanal	H-C-H	116.50439	115.16250	115.74147	116.19795	116.27056	116.5
Metoximetano	C-O-C	110.78140	110.57051	110.92995	110.57231	110.67661	112
	H-C-H	108.49224	107.94754	108.20662	108.34978	108.37778	108

Fonte: autoria própria

A Tabela **16** apresenta dos valores do ângulo de ligação em nível DFT/B2PLYP para as moléculas H_2S, SO_2, H_2CO (metanal) e CH_3OCH_3 (metoximetano). Comparando com MP2, os valores dos ângulos em relação ao método DFT/B2PLYP, obteve valores mais afastados, porém com uma diferença mínima.

O ângulo da molécula de SO_2 e metanal, foram que apresentaram menor variação. Para o ângulo H-C-H na molécula de H_2CO do conjunto de base do MCG-HF_p, juntamente com o ângulo C-O-C da molécula CH_3OCH_3, foi o que obteve valor mais próximo do experimental dentre todos os demais conjuntos de base. Tal diferença se manteve para SO_2 e Metanal para B3LYP.

Tabela 16 - Resultados da comparação dos ângulos de ligação em nível DFT/B2PLYP entre os conjuntos de base de Dunning e Jorge em comparação os conjuntos de base MCG-HF_p. [a]Dados obtidos pela referência 52.

Moléculas	Ângulos (graus)	DFT/B2PLYP					Exp[a]
		MCG	cc-pVDZ	DZP	cc-pVTZ	TZP	
H2S	S-H-S	92.59977	92.42332	92.69386	92.55299	92.59021	92.12
SO2	O-S-O	118.91926	118.01841	117.71114	118.52184	117.91371	119.3
Metanal	H-C-H	116.25142	115.13149	115.64637	115.93934	116.00386	116.5
Metoximetano	C-O-C	112.00636	111.62904	111.96007	111.83829	111.99032	112
	H-C-H	108.45686	107.92772	108.10661	108.32658	108.33781	108

Fonte: autoria própria

A Tabela **17** apresenta os resultados dos ângulos de ligação das moléculas H_2S, SO_2, H_2CO (metanal) e CH_3OCH_3 (metoximetano) para o funcional B3LYP/DFT. Os resultados foram semelhantes aos analisados para o funcional B2PLYP, entretando com uma melhora na diferença em comparação com os resultados experimentais. Variação também observada ao comprarmos o método MP2 com B3LYP no comprimento de ligação. Resultado já esperado pela boa descrição que o funcional vem apresentando nas propriedades discutidas nesse trabalho.

Tabela 17 - Resultados da comparação dos ângulos de ligação em nível DFT/B3LYP entre os conjuntos de base de Dunning e Jorge em comparação os conjuntos de base MCG-HF_p. [a]Dados obtidos pela referência 52.

Moléculas	Ângulos (graus)	DFT/B3LYP					Exp[a]
		MCG	cc-pVDZ	DZP	cc-pVTZ	TZP	
H2S	S-H-S	92.56291	92.23973	92.58409	92.55406	92.58409	92.12
SO2	O-S-O	118.78129	117.70701	117.72960	118.29556	117.72960	119.3
Metanal	H-C-H	116.06645	115.07680	115.82354	115.76150	115.82354	116.5
Metoximetano	C-O-C	112.78535	112.30487	112.81406	112.65749	112.81406	112
	H-C-H	108.40625	107.85587	108.28460	108.27447	108.28460	108

Fonte: autoria própria

Os valores dos ângulos de ligação, observados nas Tabelas **15**, **16** e **17,** não apresentaram grandes diferenças entre os conjuntos de base comparados. As propriedades discutidas (ângulo e comprimento de ligação) e suas comparações, obteve-se resultados equivalentes entre as análises. Já era esperada uma boa descrição das moléculas do MCG-HF_p em comparação as *double*-zeta, mas a eficiência deveria vir pela diferença encontrada entre os conjuntos de base *triple-zeta*, que em sua maioria foi alcançado.

Apesar da pequena diferença os valores das propriedades analisadas, o tempo computacional foi o diferencial na comparação entre os conjuntos de base, uma vez que a variação de ângulo e comprimento não seriam tão discrepantes, como observado. Tal análise reflete-se nos conjuntos de base *quadruple-zeta.* O recurso computacional exigido não compensa a pequena variação no ângulo e no comprimento de ligação. A maior variação para o MCG-HF_p foi de 2.4 para o comprimento C-H da molécula de Metoximetano (3275.9 segundos) em nível MP2, 1.9 para o ângulo C-O-C da mesma molécula em nível MP2. Para os demais métodos a maior variação foi de 4.5 para o comprimento da ligação C-H da molécula de Metoximetano (82.8 segundos) em nível B3LYP para o método cc-pVDZ e 1.34 para o ângulo O-S-O da molécula de SO_2 usando o funcional B2PLYP e a base cc-pVDZ. Mesmo a maior variação nos valores destas propriedades, não compensa o tempo computacional de 53373,8 segundos, necessárias para o cálculo da molécula de Metoximetano em nível MP2 com o conjunto de base QZP ou 40807.2 segundos para o mesmo nível de teoria para o conjunto de base cc-pVQZ. Essa diferença torna o uso do MCG-HF_p muito mais rentável em termos de recurso computacional se tratando de propriedades como ângulo e comprimentos de ligação para moléculas pequenas.

5.6 RESULTADOS DE MOMENTO DE DIPOLO

O momento de dipolo é uma importante propriedade por analisar a distribuição dos elétrons em uma molécula. A melhor compreensão da probabilidade dos elétrons ao redor da molécula é dada pela análise do momento de dipolo. As Tabelas **18**, **19**, **20** e **21** mostram os valores, em Debye, de momento de dipolo calculados em diferentes níveis de teoria, para os conjuntos de base MCG-HF_p, em comparação com os conjuntos de base de Dunning cc-pVDZ e cc-pVTZ e os conjuntos de base de Jorge DZP e TZP.

A Tabela **18** mostra os valores de momento de dipolo em nível MP2 para as moléculas H_2S, HCl, HF, HCN, SO_2, HCOOH, CH_4O e CH_3OCH_3 e valores experimentais. Dos resultados discutidos até então, os valores de momento de dipolo foram os que apresentaram resultados mais distantes dos resultados experimentais. A molécula de ácido metanóico (HCOOH), apresentou grande diferença em todos os conjuntos de base calculados comparado ao experimental. Os demais resultados apresentaram diferenças equivalentes às demais bases comparadas.

Os valores de momento de dipolo do MCG-HF$_p$ aproximaram-se dos conjuntos de base *triple-zeta* e *quadruple-zeta* para a maioria das moléculas, como observado nas demais análises. Em nível MP2, o momento de dipolo foi o que mais variou entre os conjuntos de base, apresentando a menor variação em moléculas dos conjuntos de base *double-zeta*, como é o caso das moléculas de HCN/cc-pVDZ e H2CO/cc-pVDZ.

Apesar de não ser a menor variação em nenhuma das moléculas, os valores do MCG-HF$_p$ variaram de 8% a 23% dentre variações de 8% a 37% para DZP, 6% a 33% para cc-pVDZ, 6% a 22% para TZP, 5% a 21% para cc-pVTZ, 6% a 22% para QZP e de 6 a 14% para cc-pVQZ. Todos comparados em relação aos resultados experimentais. A molécula de HCOOH apresentou valor em torno de 4 Debye para todos os conjuntos de base e valor experimental de 1.41 Debye. A molécula foi mantida para comparação entre os conjuntos de base.

Tabela 18 - Valores de Momento de Dipolo calculados para os conjuntos de base MCG-HF em comparação com os conjuntos de base de Dunning e Jorge em nível MP2 e valores experimentais. [a]Dados obtidos por meio da referência 46. (**) Valores não obtidos devido recurso computacional. Valores em Debye.

Moléculas	MP2							Exp[a]
	MCG-HFp	DZP	cc-pVDZ	TZP	cc-pVTZ	QZP	cc-pVQZ	
H2S	1.1230	1.3359	1.2982	1.1550	1.1556	1.1079	1.1103	0.97
HCl	1.2290	1.4643	1.4262	1.2710	1.2672	1.2223	1.2180	1.08
HF	1.9695	2.0485	1.9549	1.9675	1.9430	1.9421	1.9340	1.820
HCN	3.2957	3.2316	3.1796	3.2858	3.2612	3.2883	3.2851	2.980
SO2	2.1078	2.5784	2.4763	2.3064	2.2069	2.1658	2.1106	1.63
HCOOH	4.4364	4.5440	4.5440	4.4211	4.3783	4.4061	4.3918	1.410
H2CO	2.8817	2.8964	2.7353	2.8574	2.8174	2.8547	**	2.330
CH4O	1.8469	1.9184	1.8129	1.8152	1.7908	1.8044	**	1.700
CH3OCH3	1.4905	1.5585	1.4862	1.4632	1.4486	**	**	1.300

Fonte: autoria própria

A Tabela **19** apresenta os valores de momento de dipolo em nível DFT/B2PLYP. O conjunto de base MCG-HF$_p$, para grande parte das moléculas calculadas, apresentou valores próximos dos observados experimentalmente. A maior diferença deu-se na molécula HCOOH, com valor de 4.1 Debye e variação de 2.76 em relação ao experimental, mas a discrepância foi observada para todas as demais

moléculas dos métodos (2.8 para DZP, 2.5 para cc-pVDZ, 2.7 para TZP e 2.6 para cc-pVTZ), apresentando variações similares em relação ao resultado experimental.

Para as moléculas H_2S, HCl e SO_2, os resultados do MCG-HF_p apresentaram a menor variação (11%, 10% e 18%, respectivamente). Variando entre 4% e 18%, o cálculo de momento de dipolo com o uso do funcional B2PLYP, apresentou uma diminuição na diferença de seus valores em relação ao método MP2.

Tabela 19 - Valores de Momento de Dipolo calculados para os conjuntos de base MCG-HF_p em comparação com os conjuntos de base de Dunning e Jorge em nível DFT/B2PLYP e valores experimentais. [a]Dados obtidos por meio da referência 46. Valores em Debye.

Moléculas	DFT/B2PLYP					Exp[a]
	MCG-HFp	DZP	cc-pVDZ	TZP	cc-pVTZ	
H2S	1.0789	1.3068	1.2548	1.1215	1.1183	0.97
HCl	1.1954	1.4276	1.3768	1.2390	1.2344	1.08
HF	1.9184	1.9952	1.8780	1.9092	1.8816	1.820
HCN	3.1438	3.0052	2.9537	3.1279	3.0978	2.980
SO2	1.9266	2.2923	2.1681	2.1021	2.0045	1.63
HCOOH	4.1666	4.2148	3.9908	4.1504	4.0967	1.410
H2CO	2.6017	2.5195	2.3558	2.5712	2.5180	2.330
CH4O	1.7736	1.7862	1.6624	1.7313	1.6970	1.700
CH3OCH3	1.3839	1.3963	1.3016	1.3510	1.3227	1.300

Fonte: autoria própria

A Tabela **20** apresenta os valores de momento de dipolo em nível DFT/B3LYP. Os valores observados na Tabela **20** apresentaram uma variação ainda menor em relação ao uso do funcional B2PLYP. Houve uma aproximação de 0.17% em relação aos valores experimentais. As moléculas H_2S, HCl, SO_2, CH_4O e CH_3OCH_3 apresentaram menor variação em relação a seus respectivos dados experimentais. Foi o método que apresentou melhor resultado para a maioria das moléculas. Para a molécula de H_2CO, a discrepância se manteve, apesar de ter diminuído.

Tabela 20 - Valores de Momento de Dipolo calculados para os conjuntos de base MCG-HF$_p$ em comparação com os conjuntos de base de Dunning e Jorge em nível DFT/B3LYP e valores experimentais. [a]Dados obtidos por meio da referência 46. Valores em Debye.

Moléculas	DFT/B3LYP					Exp[a]
	MCG-HFp	DZP	cc-pVDZ	TZP	cc-pVTZ	
H2S	1.0455	1.2834	1.2193	1.0950	1.0885	0.97
HCl	1.1675	1.3979	1.3377	1.2118	1.2063	1.08
HF	1.8757	1.9494	1.8175	1.8613	1.8311	1.820
HCN	3.0349	2.8471	2.7952	3.0139	2.9800	2.980
SO2	1.7462	2.0349	1.8985	1.9056	1.8096	1.63
HCOOH	3.9459	3.9557	3.7196	3.9327	3.8704	1.410
H2CO	2.3756	2.2319	2.0692	2.3424	2.2809	2.330
CH4O	1.7029	1.6751	1.5452	1.6537	1.6127	1.700
CH3OCH3	1.2772	1.2507	1.1432	1.2416	1.2071	1.300

Fonte: autoria própria

A Tabela **21** apresenta os valores de momento de dipolo em nível CCSD(T) para as moléculas H_2S, HCl, HF e H_2CO. As demais moléculas apresentaram ou erro nas frequências harmônicas, sendo retiradas das análises mesmo não apresentando erro em seus valores de energia e ZPVE, ou necessitavam de recurso computacional alto para o nível de teoria.

Tabela 21 - Valores de Momento de dipolo calculados para os conjuntos de base do MCG-HF$_p$ em comparação com os conjuntos de base de Dunning cc-pVDZ e cc-pVTZ e Jorge DZP e TZP em nível CCSD(T) e valores experimentais. [a]Dados obtidos por meio da referência 46. (**) Valores não obtidos devido recurso computacional. Valores em Debye.

Moléculas	CCSD(T)					Exp[a]
	MCG-HFp	DZP	cc-pVDZ	TZP	cc-pVTZ	
H2S	1.1232	1.3345	1.2968	1.1547	1.1553	0.97
HCl	1.2334	1.4687	1.4313	1.2753	1.2715	1.08
HF	1.9675	2.0479	1.9554	1.9659	1.9417	1.820
H2CO	2.8726	2.8881	2.7314	2.8495	2.8101	2.330

Fonte: autoria própria

Na análise da molécula de H_2CO, a discrepância observada nos valores calculados de momento dipolar para os métodos MP2, B2PLYP e B3LYP, não é encontrada para o método CCSD(T). Para moléculas H_2S e HCl, seus valores foram os menores, mais próximos dos experimentais, apresentando variação de 14% a 15%

em relação aos resultados experimentais e melhora de 0.1 a 0.2 em relação às bases *triple-zeta.*

Na análise dos resultados de momento de dipolo, o método que mais apresentou variação em relação ao experimental foi o Método MP2, com variação máxima de 23% com a molécula de H2CO.

6 CONCLUSÃO

Os valores de energia obtidos com os conjuntos de base MCG-HF_p para as moléculas estudadas são melhores ou equivalentes aos obtidos por outras bases, independentemente do método de cálculo empregado (MP2, DFT e CCSD(T)).

Os tempos computacionais obtidos para as moléculas estudadas foram maiores em relação às moléculas de qualidade *double*-zeta (DZP, cc-pVDZ) *e triple*-zeta (TZP, cc-pVTZ) de Dunning e Jorge. Entretanto, apresentaram valores inferiores aos conjuntos de base de qualidade *quadruple*-zeta de Dunning e Jorge (cc-pVQZ e QZP). Moléculas orgânicas apresentaram valores altos de tempos computacionais com os conjuntos de base *quadruple*-zeta, evidenciando um ganho significante nos tempos computacionais obtido com as bases MCG-HF_p.

Os valores de tempos computacionais para o método perturbativo de segunda ordem MP2, para o conjunto de base do MCG-HF_p, em comparação com os demais métodos, apresentaram variação similar usando o método DFT/B2PLYP. Em ambos os métodos, houve um ganho no tempo computacional nos conjuntos de base do MCG-HF_p em comparação aos conjuntos de base *quadruple*-zeta. Dentre os métodos de cálculo usados, os conjuntos de base do MCG-HF_p apresentaram melhor performance com o uso do funcional B3LYP.

O cálculo de Energia Vibracional do Ponto Zero, para os conjuntos de base comparados, não gerou grandes discrepâncias para o método MP2. Para algumas moléculas, os valores obtidos pelo método MP2 foram os mais próximos dos resultados experimentais, entretanto para os cálculos DFT, seus valores foram melhores apenas em relação aos conjuntos de base *double*-zeta. Para o método CCSD(T), os valores obtidos da ZPVE são os melhores em comparação aos resultados experimentais, assim como os obtidos com o método MP2.

O valor das ZPVE calculados com o fator de escala para o conjunto de base do MCG-HF_p, apresentaram resultados bem próximos dos resultados experimentais. Por meio da comparação dos resultados obtidos para a ZPVE, foi possível analisar que as moléculas estudadas apresentaram resultados dentro de uma margem de erro aceitável. Observou-se que o fator de escala diminuiu a imprecisão gerada pelos efeitos de anarmonicidade. Com isso, foram calculadas as energias de atomização de algumas moléculas, com resultados próximos dos resultados experimentais.

A análise de distância e ângulo de ligação, comparadas com os conjuntos de base de Dunning e Jorge, mostraram que os conjuntos de base MCG-HF_p apresentam resultados equivalentes aos resultados experimentais e também equivalente aos conjuntos de base de Dunning e Jorge.

Os conjuntos de base *double*-zeta apresentaram resultados com o método MP2 melhores para moléculas formadas por átomos da 1ª fila da Tabela Periódica com átomos de hidrogênio (H), 1ª fila-H, enquanto que moléculas da entre átomos da 2ª fila com hidrogênio (H), 2ª fila-H, foram melhor descritas pelos conjuntos de base *triple*-zeta e pelos conjuntos de base MCG-HF_p. Os mesmos resultados foram observados com o uso de funcionais a nível DFT e tanto de distância de ligação quanto ângulo, os conjuntos de base MCG-HF_p mostraram bons resultados.

Como conclusão, temos que os conjuntos de base obtidos pelo método MCG-HF_p, quando comparados a outros conjuntos de base, para as propriedades atômicas e moleculares estudadas nessa dissertação, são melhores ou pelo menos competitivas com os conjuntos de base bem aceitos e frequentemente usados na literatura em cálculos de Química Quântica.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1 VILLAR, A. S. **Nota de aula de mecânica clássica**. Pernambuco: Departamento de Física. Universidade Federal de Pernambuco, 2015. 459 p. Disponível em: http://fep.if.usp.br/~villar/2015mecanica1/mecclassica.pdf. Acesso em: 14 ago. 2018.

2 SILVA, A. L. B. B. **Introdução a química quântica**. São Carlos: Instituto de Física de São Carlos - Universidade de São Paulo, 2003. 89 p. Disponível em: https://livros01.livrosgratis.com.br/ea000228.pdf. Acesso em: 25 ago. 2019.

3 DONANGELO, R, J.; CAPAZ, R. B. Aula 4: função de onda e Equação de Schrödinger. *In:* DONANGELO, R, J.; CAPAZ, R. B**. Introdução à mecânica quântica**. 2. ed. Rio de Janeiro: Fundação CECIERJ, 2009. 120 p.

4 AULA 1: Leucipo e Demócrito. *In*: FUNDAÇÃO CECIERJ. **Módulo I:** os primeiros atomistas. Rio de Janeiro, [20--]. 18 p. Disponível em: https://extensao.cecierj.edu.br/material_didatico/cee1809/pdfs/conteudo_mod1.pdf. Acesso em: 18 nov. 2019.

5 KASSEBOEHMER, A. C.; JACOBOVITZ, D. M. L. B. O nível submicroscópico da química. *In:* **Química Módulo 2.** São Paulo: Licenciatura em Ciências. USP/UNESP. Disponível em: https://midia.atp.usp.br/plc/plc0013/impressos/plc0013_04.pdf. Acesso em: 16 dez. 2019.

6 PAULING, L.; PAULING, P. **Chemistry**. San Francisco: W. H. Freeman, 1975. 767 p.

7 DALTON, J.; WOLLASTON, W. H.; THOMSON, T. **Foundations of the atomic theory:** comprising papers and extracts. London: Simpkin, Marshall, Hamilton, Kent & CO, 1893. p. 3-48. Disponível em: https://archive.org/details/ost-chemistry-foundations_of_the_atomic_theory/page/n15/mode/2up. Acesso em: 19 nov. 2019.

8 TIPLER, P. A.; MOSCA, G. **Física para cientistas e engenheiros.** Eletricidade e magnetismo, óptica. 6. ed. Rio de Janeiro: GEN, 2019. 556 p.

9 EISBERG, R.; RESNICK, R. **Física quântica:** átomos, moléculas, sólidos, núcleos e partículas**.** Tradução: Paulo Costa Ribeiro. Rio de Janeiro: GEN: LTC, 1979. 298 p.

10 KEAN, S. **A colher que desaparece**: e outras histórias reais de loucura, amor e morte a partir dos elementos químicos. Tradução: Claudio Carina. New York: Little, Brown and Company, 2010. 374 p.

11 PEIXOTO, E. M. A. Química quântica. Parte I: o átomo de hidrogênio. **Química Nova**, São Paulo, v. 1, n. 1, p. 5-14, 1978.

12 TIPLER, P. A.; MOSCA, G. **Física para cientistas e engenheiros**. Física moderna: mecânica quântica, relatividade e a estrutura da matéria. 6. ed. Rio de Janeiro: GEN, 2019. 304 p.

13 BUNGE, A. V. **Introdução à química quântica.** São Paulo: Edgard Blücher, 1977.

14 SCHRÖDINGER, E. An undulatory theory of the mechanics of atoms and molecules. **The Physical Review**, Zürich, v. 28, n. 8, p. 1049-1070, 1926.

15 ATKINS, P.; JONES, L. **Princípio de química:** questionando a vida moderna e o meio ambiente. 5. ed. Porto Alegre: Bookman, 2012. 1.026 p.

16 CUSTÓDIO, R.; POLITI, J. R. S.; SEGALA, M.; HAIDUKE, R. L. A.; CYRILLO, M. Quatro alternativas para resolver a equação de Schrödinger para o átomo de hidrogênio. **Química Nova**, São Paulo, v. 25, n. 1, p. 159-170, 2002.

17 PEIXOTO, E. M. A. Química quântica. Parte II: o átomo de hidrogênio. **Química Nova**, São Paulo, v. 1, n. 2, p. 10-37, 1978.

18 LEVINE, N. I. **Quantum chemistry.** 5. ed. New York: Prentice Hall, 1991. 739 p.

19 BLINDER, S. M. Basic concepts of Self-Consistent-Field Theory. **American Journal of Physics**, Melville, v. 33, n. 6, p. 431-443, 1965.

20 HARTREE, D. R. The calculation of atomic structures. **Reports on Progress in Physics**, Bristol, v. 33, n. 1, p. 8-140, 1947.

21 HARTREE, D. R. The wave mechanics of an atomic with a Non-Coulomb Central Field. Part I. Theory and method. **Mathematical Proceeding of the Cambridge Philosophical Society**, Cambridge, v. 24, p. 89-110, 1928.

22 GAUNT, J. A. A Theory of Hartree's Atomic Fields. **Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society**, Cambridge, v. 24, p. 328-342, 1928.

23 SLATER, J. C. The self consistent field and the structure of atoms. **Physical Review,** College Park, v. 32, p. 339-348, 1928.

24 WIGNER, E. On the interaction of electrons in metal. **Physical Review**, College Park, v. 46, p. 1002-1011, 1934.

25 ROOTHAAN, C. C. J. New developments in molecular orbital theory. **Review of Modern Physics**, College Park, v. 23, n.2, p. 69-89, 1951.

26 SZABO, A.; OSTLUND, N. S. **Modern quantum chemistry**: introduction to advanced electronic structure theory. New York: Dover Publication, 1947. 467 p.

27 MORGON, N. H. CUSTÓDIO, R. Funções de base: o ajuste variacional. **Chemkeys**, Campinas, n. 2, p. 1-17, 2018. Disponível em: https://econtents.bc.unicamp.br/inpec/index.php/chemkeys/article/view/9636/5055. Acesso em: 19 out. 2019.

28 HILL, D. L.; WHEELER, J. A. Nuclear constitution and the interpretation of fission phenomena. **Physical Review**, College Park, v. 89, n. 5, p. 1102-1145, 1953.

29 WONG, C. W. The Generator-Coordinate theory as a flexible formulation of the Many-Body Schrödinger Equation. **Nuclear Physics A**, Amsterdam, v. 147, n. 3, p. 545-562, 1970.

30 GRIFFIN, J. J.; WHEELER, J. A. Collective motion in nuclei by the Method of Generator Coordinates. **Physical Review**, College Park, v. 108, n. 2, p. 311-327, 1957.

31 MOHALLEM, J. R.; DREIZLER, R.M.; TRSIC, M. A Griffin-Hill-Wheeler Version of the Hartree-Fock Equations. **International Journal of Quantum Chemistry**, Hoboken, v. 30, n. S20, p. 45-55, 1986.

32 MOHALLEM, J. R.; TRSIC, M. A Universal Gaussian Basis Set for atoms Li through Ne based on a generator coordinate version of the Hartree-Fock Equation. **The Journal of Chemical Physics**, College Park, v. 86, n. 9, p. 5043-5044, 1987.

33 MOHALLEM, J. R. A further study on the discretisation of the Griffin-Hill-Wheeler Equation. **Zeitschrift Für Physik D Atoms, Molecules and Clusters**, Heidelberg, v. 3, p. 339-344, 1986.

34 JORGE, F. E.; CASTRO, E. V. R. Improved generator Coordinate Hartree-Fock Method: application to first-row atoms. **Chemical Physics Letters**, Amsterdam, v. 302, n. 5-6, p. 454-460, 1999.

35 CAMPOS, C. T. **Conjuntos de Bases Gaussianas:** aplicações em cálculos de constantes espectroscópicas e rotação ótica. 2012. Tese (Doutorado em Física) - Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2012.

36 BARBOSA, R. C.; DA SILVA, A. B. F. A new proposal for the discretization of the Griffin-Wheeler-Hartree-Fock Equations. **Molecular Physics**, Abingdon, v. 101, n. 8, p. 1073-1077, 2003.

37 CELESTE, R; MARINGOLO, M. P.; COMAR JR, M.; VIANA, R. B.; GUIMARÃES, A. R.; HAIDUKE, R. L. A.; SILVA, A. B. F. Accurate Gaussian Basis Set for atomic and molecular calculation obtained from the Generator Coordinate Method with polynomial discretization. **Journal of Molecular Modeling**, Heidelberg, v. 21, n. 274, p. 273-274, 2015.

38 MORGON, N. H.; COUTINHO, K. **Métodos de química teórica e modelagem molecular**. São Paulo: Editora Livraria da Física, 2007. 539 p.

39 MOLLER, C.; PLESSET M. S. Note on an approximation treatment for many-electron systems. **Physical Review**, College Park, v. 46, p. 618-622, 1934.

40 HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous electron gas. **Physical Review**, College Park, v. 136, n. 3B, p. B864-B871, 1964.

41 KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. **Physical Review**, College Park, v. 140, n. 4A, p. A1133-A1138, 1965.

42 GUIMARÃES, A. R. **Funções de base gaussianas geradas pelo Método da Coordenada Geradora aplicadas em cálculos quânticos moleculares.** 2018. Tese (Doutorado em Ciências) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2018.

43 CAMPOS, C. T.; JORGE, E. F.; ALVES, J. M. A. XZP+1d and XZP+1d-DKH basis set for second-row elements: application to CCSD(T) zero-point vibrational energy and atomization energy calculations. **Journal of Molecular Modeling**, Heidelberg, v. 18, n. 9, p.4081-4088, 2012.

44 DENNINGTON, R.; KEITH, T. A.; MILLAM, J. GaussView, Version 4.1.2. Shawnee: Semichem Inc., 2016.

45 NATIONAL INSTITUTE OF STANDARDS AND TECHNOLOGY**. Computational chemistry comparison and benchmark database.** Versão 21. Gaithersburg: NIST, 2020. Disponível em: https://cccbdb.nist.gov/. Acesso em: 10 ago. 2018.

46 IRIKURA, K. K. Experimental vibrational zero-point energies: diatomic molecules. **Journal of Physical and Chemical Reference Data**, Melville, v. 36, n. 2, p, 389-397, 2007.

47 OCHTERSKI, J. W. GAUSSIAN INC. **Thermochemistry in Gaussian.** Wallingford: Gaussian, Inc., 2000. Disponível em: https://gaussian.com/thermo/. Acesso em: 19 nov 2020.

48 HASKOPOULOS, A.; MAROULIS, G. Dipole and quadrupole (hyper)polarizability for the asymmetric stretching of carbon dioxide: improved agreement between theory and experiment. **Chemical Physics Letters**, Amsterdam, v. 417, n. 1-3, p. 235-240, 2006.

49 FRISCH, M. J.; TRUCKS, G. W.; SCHLEGEL, H. B.; SCUSERIA, G. E.; ROBB, M. A.; CHEESEMAN, J. R.; SCALMANI, G.; BARONE, V.; PETERSSON, G. A.; NAKATSUJI, H.; LI, X.; CARICATO, M.; MARENICH, A. V.; BLOINO, J.; JANESKO, B. G.; GOMPERTS, R.; MENNUCCI, B.; HRATCHIAN, H. P.; ORTIZ, J. V.; IZMAYLOV, A. F.; SONNENBERG, J. L.; WILLIAMS-YOUNG, D.; DING, F.; LIPPARINI, F.; EGIDI, F.; GOINGS, J.; PENG, B.; PETRONE, A.; HENDERSON, T.; RANASINGHE, D.; ZAKRZEWSKI, V. G.; GAO, J.; REGA, N.; ZHENG, G.; LIANG, W.; HADA, M.; EHARA, M.; TOYOTA, K.; FUKUDA, R.; HASEGAWA, J.; ISHIDA, M.; NAKAJIMA, T.; HONDA, Y.; KITAO, O.; NAKAI, H.; VREVEN, T.; THROSSELL, K.; MONTGOMERY, J. A., JR.; PERALTA, J. E.; OGLIARO, F.; BEARPARK, M. J.; HEYD, J. J.; BROTHERS, E. N.; KUDIN, K. N.; STAROVEROV, V. N.; KEITH, T. A.; KOBAYASHI, R.; NORMAND, J.; RAGHAVACHARI, K.; RENDELL, A. P.; BURANT, J. C.; IYENGAR, S. S.; TOMASI, J.; COSSI, M.; MILLAM, J. M.; KLENE, M.; ADAMO, C.; CAMMI, R.; OCHTERSKI, J. W.; MARTIN, R. L.; MOROKUMA, K.; FARKAS, O.; FORESMAN, J. B.; FOX, D. J. **Gaussian 09**: revision C.01. Wallingford: Gaussian, Inc., 2016.

50 FELLER, D. The role of databases in support of computational chemistry calculations. **Journal of Computational Chemistry**, Hoboken, v. 17, n. 13, p. 1571-1596, 1996.

51 SCHUCHARDT, K. L.; DIDIER, B. T.; ELSETHAGEN, T.; SUN, L.; GURUMOORTHI, V.; CHASE, J., LI, J.; WINDUS, T. L. Basis set exchange: a community database for computational sciences. **Journal of Chemical Information and Modeling**, Washington, v. 47, n. 3, p. 1045-1053, 2007.

52 LIDE, R. D. **Handbook of chemistry and physics.** 84. ed. Boca Raton: CRC Press, 2004.