UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS

**UM ESTUDO SOBRE O EMPREGO DE FUNÇÕES DE
BASE GAUSSIANAS GERADAS PELO MÉTODO DA
COORDENADA GERADORA EM CÁLCULOS DE
PROPRIEDADES ELETRÔNICAS DE ÁTOMOS E
MOLÉCULAS**

Milena Palhares Maringolo

Tese apresentada ao Instituto de
Química de São Carlos, da
Universidade de São Paulo para
obtenção do Título de Doutorado
em Ciências (Físico-Química)

Orientador: Prof. Dr. Albérico B.F. da Silva

São Carlos

Outubro/2014

**“Só um minuto para cortar aquela cabeça, e talvez
cem anos não nos deem outra igual”**

Joseph-Louis Lagrange

*à quantificação, à qualificação e à quantização de um
bem comum, chamado BOM SENSO, dedico*

Agradecimentos

Esta tese finaliza uma etapa simbolizada pelo título de doutora, que só é permitido obter após ter-se cumprido certos requisitos de uma longa jornada, na qual não se pode calcular a gratidão que também tenho por pessoas que não estão mencionadas “diretamente” a seguir, pois diferente da ficção, onde o ritmo da escrita é controlado, a realidade não deve ser apressada. Então, agradeço:

à Universidade de São Paulo, em especial, ao campus de São Carlos e ao Instituto de Química de São Carlos pela disponibilidade da infraestrutura e competência de todos que fizeram e/ou fazem parte de seu arranjo;

à coragem e amor de meus pais;

à tolerância de amigos e familiares;

aos ensinamentos de cada dia que a vida oferece

ao “germe da Cizânia” pelos prazeres e dores que nos fortalecem;

a você que leu até aqui e principalmente a quem der continuidade deste modelo de química teórica.

Boa Leitura

Sumário

Lista de Tabelas	v
Abstract.....	vii
Resumo	viii
Introdução	9
Capítulo I: Funções de Onda	12
Funções de Base.....	14
Funções de Polarização	18
Funções Difusas	22
Capítulo II: O Método da Coordenada Geradora	24
O desenvolvimento do Método da Coordenada Geradora (MCG)	26
A Equação de Griffin-Hill-Wheeler (GHW)	29
O Método da Coordenada Geradora Hartree-Fock	30
A Discretização Integral e a Troca de Rótulos	33
A Discretização Integral Polinomial	36
Capítulo III: Materiais e Método	38
Capítulo IV: Resultados e discussão	40
Apresentação das funções de polarização	41
Apresentação das funções difusas.....	42
Capítulo V: Conclusões	63
Referências Bibliográficas.....	64

Lista de Tabelas

Tabela 1: Expoentes “s” e “p” da função de base do boro	38
Tabela 2: Combinações de expoentes de polarização “s” e “p” para o átomo de boro e sua respectiva pGCHF	41
Tabela 3: Energia (Hartree) e tempo (segundos) obtidos para cada combinação de expoentes de polarização “s” e “p” e sua respectiva pCGHF	42
Tabela 4: Valores de Energia (Hartree) da molécula BF ₃ obtidos para cada combinação de expoentes de polarização “s” e “p” e sua respectiva pCGHF	42
Tabela 5: Energia (Hartree) e tempo de CPU calculados usando B3LYP	44
Tabela 6: Energia (Hartree) e tempo de CPU calculados usando B3LYP	45
Tabela 7: Diferença entre as energias (Hartree) das funções de Pople e Dunning com as pCGHFs	50
Tabela 8: Energia (Hartree) e tempo de otimização calculados usando Teoria do Funcional de Densidade (B3LYP), Hartree-Fock (HF) e pós-Hartree-Fock (MP2 e CCSD) da molécula de água com a função de base gerada pelo Método da Coordenada Geradora	52
Tabela 9: Energia (Hartree) e tempo de otimização calculados usando Teoria do Funcional de Densidade (B3LYP), Hartree-Fock (HF) e pós-Hartree-Fock (MP2 e CCSD) da molécula de água com funções de base de Pople.....	53
Tabela 10: Energia (Hartree) e tempo de otimização calculados usando Teoria do Funcional de Densidade (B3LYP), Hartree-Fock (HF) e pós-Hartree-Fock (MP2 e CCSD) da molécula de água com funções de base de Dunning	54
Tabela 11: Distância de ligação (Å) e ângulos formados entre duas moléculas de água calculados usando Teoria do Funcional de Densidade (B3LYP), Hartree-Fock (HF) e pós-Hartree-Fock (MP2 e CCSD) com as funções de base de Pople e a pCGHF.....	56
Tabela 12: Distância de ligação (Å) e ângulos formados entre duas moléculas de água calculados usando Teoria do Funcional de Densidade (B3LYP), Hartree-Fock (HF) e pós-Hartree-Fock (MP2 e CCSD) com as funções de base de Dunning e a pCGHF.....	57
Tabela 13: Combinações dos expoentes selecionados da função de base do oxigênio	59
Tabela 14: Combinações dos expoentes selecionados da função de base do oxigênio	59

Tabela 15: Energia (Hartree) e tempo de otimização usando B3LYP com funções de base geradas pelo método da Coordenada Geradora e suas combinações de funções difusas adicionadas 60

Tabela 16: Energia (Hartree) e tempo de otimização usando B3LYP com funções de base geradas pelo método da Coordenada Geradora e suas combinações de funções difusas adicionadas 60

Tabela 17: Energia (Hartree) e tempo de otimização usando B3LYP com funções de base geradas pelo método da Coordenada Geradora e suas combinações de funções difusas adicionadas 60

Tabela 18: Combinações dos expoentes selecionados da função de base do oxigênio 61

Tabela 19: Energia (Hartree) e tempo de otimização usando B3LYP com funções de base geradas pelo método da Coordenada Geradora e suas combinações de funções difusas adicionadas 61

Abstract

Ab initio electronic structure calculations for atoms and especially for molecules are mostly carried out within the finite basis set expansion method in the Hartree-Fock theory by Roothaan. The search for ever more efficient basis sets has been a constant quest and here we show a new alternative to develop efficient Gaussian-Type Functions (GTF) basis sets for atomic and molecular calculations by employing the Polynomial Generator Coordinate Hartree-Fock method

Resumo

O método da Coordenada Geradora é uma poderosa ferramenta para gerar funções de base. Sua última versão, chamada de método da Coordenada Geradora polinomial, permite a geração de funções de base mais eficientes e precisas a um baixo custo computacional. Nesta tese, além da geração de funções de base para os átomos do primeiro período da Tabela Periódica, uma estratégia de selecionar expoentes da própria função de base para posteriormente refiná-los, com o intuito de gerar funções de polarização e difusas, é apresentada e testada em cálculos de propriedades eletrônicas de átomos e moléculas.

Introdução

A curiosidade sobre a origem do Universo é algo que instiga qualquer ser humano, embora poucos tenham condições apropriadas para pesquisar e por isso lutem para mantê-las, desenvolvê-las e, desta forma, aumentarem o número de pessoas capacitadas a fim de trazer algum benefício ou solução para problemas fundamentais conhecidos hoje.

É interessante frisar que os livros de História da Ciência ressaltam que durante séculos filósofos de inclinação científica tenderam a rejeitar concepções de grandes pensadores como mero misticismo até o desenvolvimento da ciência do século XX, quando sutilmente tornaram-se claras algumas ideias como, por exemplo, a do filósofo Leucipo (mestre de Demócrito de Abdera).

O estudo da matéria teve início por volta de 500 a.C., quando o filósofo Leucipo desconfiou que tudo teria um limite para ser divisível, ou seja, existiria uma porção da matéria que não seria divisível a qual foi chamada de átomo (do grego, a = não e tomo = divisível).

Quando apenas 63 elementos eram conhecidos, em meados do século XIX, Mendeleev preocupou-se com o problema dos elementos químicos que ele os chamava de “alfabeto da língua do Universo” por serem formados de átomos além de apresentarem propriedades singulares próprias onde uma vaga similaridade entre algumas propriedades de certos elementos permitiu serem classificados conjuntamente em grupos.

Já em 1897, o físico inglês Joseph Thompson descobriu que o átomo era constituído por cargas negativas (elétrons) distribuídas uniformemente em uma nuvem de carga positiva dando o nome de “pudim de passas” a seu modelo atômico. Em 1911, o neozelandês Ernest

Rutherford mostrou que os átomos tinham uma região central compacta com partículas positivas, descrevendo o modelo atômico como um planetário e em 1932, o físico inglês James Chadwick descobriu o nêutron, partícula neutra também presente no núcleo do átomo. Enquanto elaboravam uma forma de provar que o átomo é formado de núcleo e eletrosfera, em 1900, o físico alemão Max K. E. L. Planck com o estudo sobre radiação de “corpo negro” e uma proposta de quantização de energia revolucionava uma época introduzindo conceitos de Mecânica Quântica onde a aplicação de suas hipóteses foi discutida por Albert Einstein, em 1905, através do efeito fotoelétrico. Este evento atraiu vários cientistas brilhantes para desenvolver a Mecânica Quântica como o físico austríaco Erwin R. J. A. Schrödinger que formulou a equação que se baseia toda teoria quântica, descrita no Capítulo I, a qual teve relevante contribuição do físico americano John Clarke Slater em 1930 e do químico teórico inglês Samuel Francis Boys em 1950, que deu origem as funções de bases mais usadas atualmente. Apesar de algumas dificuldades, as quais impulsionaram a obtenção de uma alternativa ao longo dos anos juntamente com avanços da tecnologia computacional permitindo a versão mais nova do Método da Coordenada Geradora [1-4] chamado de Método da Coordenada Geradora polinomial [5], desenvolvido pelo Grupo de Química Quântica do Instituto de Química de São Carlos – USP, venha sendo aplicado em geração de conjuntos de funções de base de alta qualidade [6]. Buscando melhorar, ainda mais, a qualidade destas funções de bases com o propósito de se tornarem tão atrativas como as comumente usadas [7-10].

Para o aprimoramento destes conjuntos de funções de base, em 2010, foi mostrada uma regra de polarização de funções de base Gaussianas desenvolvida durante o trabalho de mestrado, onde a importância destas funções resume-se na flexibilidade matemática de

descrever um orbital molecular em que as autofunções da equação de Schrödinger envolvem múltiplos núcleos quando se adiciona na forma de funções de base correspondentes ao número quântico principal de maior momento angular (ℓ) do que o orbital de valência de forma que faz acreditar na possibilidade de adicionar funções difusas poupando esforço computacional neste trabalho de doutorado.

A adição de funções difusas tem como finalidade corrigir erros significativos de energia e outras propriedades moleculares que podem ocorrer quando o elétron está longe da densidade remanescente, ou seja, quando as funções de base não têm a flexibilidade necessária para descrever uma ligação fraca e assim, obter a energia mais alta dos orbitais moleculares de ânions, estados eletrônicos altamente excitados e complexos supramoleculares livres porque tendem descrever densidades eletrônicas espacialmente muito mais difusas do que várias combinações de orbitais moleculares. Justificando a necessidade de adição de funções difusas para visualizar esta limitação, como objetivo deste trabalho de doutorado.

Capítulo I: Funções de Onda

A Mecânica Quântica busca constantemente alguma forma de melhor resolver a equação de Shrödinger:

$$\hat{H}\Psi \cong E\Psi \quad (\text{I.1})$$

na qual, $\hat{H}$ representa o operador hamiltoniano sendo aplicado sobre a função de onda, Ψ , definida como autofunção, tem como resultado seu autovalor E , que por sua vez, dependendo da Ψ escolhida, E representará a energia mínima total do sistema.

A dificuldade de resolver a *equação (I.1)* está relacionada à escolha de uma função de onda adequada, que possui solução exata somente para o átomo de hidrogênio, caracterizada da seguinte forma:

$$\Psi_{n,l,m}(r, \theta, \phi) = R_{n,l}(r)Y_{l,m}(\theta, \phi) \quad (\text{I.2})$$

onde $R_{n,l}(r)$ contém a dependência radial da função de onda $\Psi_{n,l,m}(r, \theta, \phi)$, com fator de normalização, $N_{n,l}$, e com o polinômio associado de Laguerre, $L_{n+l}^{2l+1}(2r/n)$, de argumento $2r/n$, apresentadas como equações I.3 e I.4, respectivamente:

$$R_{n,l}(r) = N_{n,l} \left(\frac{2r}{n} \right)^l \exp \left(-r/n \right) L_{n+l}^{2l+1} \left(2r/n \right) \quad (\text{I.3})$$

e

$$L_{n+l}^{2l+1} \left(2r/n \right) = \sum_{k=0}^{n-l-1} (-1)^{k+1} \frac{\{(n+l)!\}^2}{(n-l-1-k)!(2l+1+k)!k!} \left(2r/n \right)^k \quad (\text{I.4})$$

A dependência angular da mesma função de onda, $Y_{l,m}(\theta, \phi)$, conhecidas por harmônicos esféricos é expressa da seguinte forma:

$$Y(\theta, \phi) = N_{l,m} P_l^m(\cos \theta) l^{im\phi} \quad (\text{I.5})$$

onde $N_{l,m}$ é um fator de normalização e $P_l^m(\cos \theta)$ é o polinômio associado de Legendre:

$$P_l^{|m|}(\cos \theta) = (1 - \cos^2 \theta)^{|m|/2} \frac{\partial^{|m|}}{\partial \cos^{|m|} \theta} P_l(\cos \theta) \quad (\text{I.6})$$

em que $P_l(\cos \theta)$ é expressa como:

$$P_l(\cos \theta) = \frac{1}{2^l l!} \frac{\partial^l (\cos^2 \theta - 1)^l}{\partial \cos^l \theta}, \quad l = 0, 1, 2, 3, \dots \quad (\text{I.7})$$

Contudo, o termo com dependência angular possui solução analítica exata e por isso o termo radial fica sujeito a ajustes matemáticos denominados como Funções de Base ou Conjuntos de Base [11-13] devido à complexidade do polinômio associado de Laguerre (equação I.4).

Funções de Base

Uma função de base é formada por um conjunto de funções matemáticas convenientemente usadas para descrever o termo radial de uma função de onda para resolver a equação de Schrödinger, *equação (I.1)*, em cálculos *ab-initio* a nível atômico e molecular. Existem dois tipos de funções de base:

Funções Tipo Slater (STF, do inglês) e Funções Tipo Gaussianas (GTF).

Elas são combinações lineares e foram originadas do Princípio Variacional, da Aproximação de Born-Oppenheimer e da intuição química que limita a flexibilidade matemática expressa no método do campo autoconsistente, **SCF (Self Consist-Field)** mostrado na *Figura I.1* a seguir:

Figura1- Procedimento de SCF.

Nas equações do método autoconsistente, o limite HF é arquivado por um conjunto de base infinito, o qual, necessariamente, permite uma descrição ideal da densidade eletrônica. Entretanto, ninguém pode fazer uso de um conjunto de base infinito. Então, tem-se muito trabalho para identificar funções matemáticas que descrevam funções de onda de maneira mais eficiente. Esta eficiência envolve três considerações:

- Nas ausências de aproximações adicionais simplificadas, o número de integrais aumenta aproximadamente com N^4 , onde N representa o tamanho da função de base.
- A escolha de uma função de base na forma funcional que permita resolver várias integrais nas equações HF pode representar um progresso computacional em relação a uma função de base menor.
- As funções de base devem ter grande amplitude em regiões do espaço onde a probabilidade da densidade eletrônica também é grande e pequena amplitude onde a probabilidade de densidade eletrônica é pequena.

Com isso, a otimização simultânea destas três considerações é o coração do desenvolvimento de funções de base, que podem ser divididas em duas classes: as Funções do Tipo Slater (STFs) – **Slater-Type Functions** e as Funções do Tipo Gaussianas (GTFs) – **Gaussian-Type Functions**.

As STFs foram criadas a fim de corrigir a Teoria de Hückel Extendida, na qual todo o núcleo de elétrons é ignorado, assumindo que:

- o núcleo de elétrons não varia em diferentes ambientes químicos (orbitais) e;
- a transformação em seus orbitais como uma função ambiente e não como consequência química, energética ou de outra forma.

Contudo, o conjunto de orbitais da camada de valência está incluso em todos métodos modernos de química quântica, representado de forma matemática como:

$$\varphi(r, \theta, \phi) = Nr^{n-1} e^{-r\alpha} Y_{l,m}(\theta, \phi) \quad (\text{I.8})$$

com a constante de normalização N, um expoente que pode ser escolhido a partir de um conjunto simples de regras desenvolvidas por Slater [14], α , dependente do número quântico principal, n , para o orbital de valência.

Em 1950, Boys propôs uma modificação nas STFs de modo que as integrais moleculares pudessem ser mais facilmente avaliadas, já que estas quando geradas a partir de STFs eram de difícil resolução analítica [15], ou seja:

$$\varphi(r, \theta, \phi) = Nr^{2n-2} e^{-r^2\alpha} Y_{l,m}(\theta, \phi) \quad (\text{I.9})$$

onde N é a constante de normalização e α é um expoente a ser otimizado e dependendo da quantidade de α s usados, determina-se o tamanho das GTFs.

A vantagem de utilizar as GTFs no cálculo das integrais de interação eletrônica reside no fato de que o produto de duas funções em centros diferentes é equivalente a uma só função em um só centro [16], permitindo assim reduzir integrais multicêntricas a integrais calculadas em termos de funções centradas no mesmo ponto. Apesar da possibilidade de uma maior velocidade e eficiência nos cálculos das integrais de mais de um elétron, as GTFs

não são ótimas funções de base por si só porque apresentam um comportamento funcional menos adequado na região do núcleo atômico pontual do que as funções de Slater [17].

Deste modo, a utilização de funções gaussianas exige um aperfeiçoamento e devido este motivo, são adicionadas a estas funções outras funções, as quais são chamadas de funções de polarização e/ou funções difusas para torná-las aptas de tal forma que represente coerentemente cada orbital e assim reproduzir a energia do sistema atômico ou molecular estudado conforme a necessidade expressa com o problema em cada situação.

Funções de Polarização

Para um entendimento do emprego das funções de polarização em cálculos moleculares, faz-se necessário descrever inicialmente a diferença entre orbitais atômicos e funções de base. Esta diferença pode ser observada utilizando a molécula de amônia, NH_3 , como um exemplo. A energia de ativação, ou seja, a energia mínima para formar a ligação da molécula de amônia, com geometria piramidal, é equivalente a 9,243 mHartree, porém o cálculo HF com conjuntos de base de funções (s e p) prediz que a estrutura da molécula de amônia é de geometria planar.

O problema com o cálculo é que as funções s e p centradas sob átomos não evitam, suficientemente, a flexibilidade matemática para descrever adequadamente a função de onda para a geometria piramidal. Isto é verdade mesmo que os átomos de nitrogênio e hidrogênio pudessem ser individualmente bem descritos inteiramente pelas funções s e p porque para o

estado fundamental de átomos do primeiro período da Tabela Periódica, bons valores de energia são obtidos usando apenas uma base com funções s e p [17]. Os orbitais moleculares, os quais são autofunções da equação de Schrödinger, envolvem múltiplos núcleos em várias posições no espaço e por isto requerem mais flexibilidade matemática do que os átomos.

Devido à utilidade dos orbitais atômicos (AO- Atomic Orbitals) como GTFs, esta flexibilidade é sempre adicionada na forma de funções de base correspondentes ao número quântico principal de maior momento angular (ℓ) do que o orbital de valência. Assim, para o primeiro período da tabela periódica, as funções de polarização mais úteis são as GTFs d , e para o átomo de hidrogênio, as GTFs p , *ou seja*, $\ell=2$ para os átomos do primeiro período e $\ell=1$ para o hidrogênio. Uma função d sob o oxigênio pode polarizar uma função p para melhorar a descrição da ligação O-H na molécula de água, assim como, o uso das funções p para polarizar as funções s do hidrogênio. Do mesmo modo, a adição de funções d aos conjuntos de base do nitrogênio faz com que a teoria HF calcule corretamente a energia mínima total da geometria piramidal da amônia, embora alguns erros nos cálculos das energias de ativação ainda existam no limite HF por causa da ausência da correlação eletrônica.

Uma variedade de outras propriedades moleculares prova ser sensível na presença de funções de polarização. Portanto, funções d sob os átomos do segundo período da tabela periódica são também requeridas a fim de fazer cálculos razoáveis para a geometria das moléculas, incluindo cada átomo em situações de ligações hipervalentes, por exemplo: fosfatos, sulfóxidos, siliconatos, etc.

O custo computacional aumenta com a adição de funções de polarização e faz com que o número total de funções cresça muito rapidamente com suas inclusões, logo, cálculos mais rápidos fazem uso de somente um conjunto de funções de polarização. Pople e colaboradores introduziram um esquema de nomenclatura simples para indicar a presença destas funções, ‘*’. Assim, 6-31G* implica num conjunto de base de funções *d* adicionadas para polarizar as funções *p* na base 6-31G. Uma segunda estrela implica em funções *p* sobre H, exemplificando: 6-31G** [7].

Trabalhos subsequentes de Dunning e colaboradores [10] mostram que existe uma relação entre o valor de funções de polarização adicionadas e o valor da valência de funções de base descontraidas. Em particular, existe uma aproximação da igualdade entre o passo de descontracção e a adição de um conjunto novo de funções de polarização, incluindo um novo conjunto com momento angular mais alto, ou seja, conjuntos de base Double- ζ deveriam incluir funções *d* em átomos pesados e funções *p* no hidrogênio, os conjuntos de base triple- ζ deveriam incluir uma função *f* e duas funções *d* em átomos pesados e uma função *d* e duas funções *p* para o hidrogênio, etc. A nomenclatura adotada para a polarização dos conjuntos de base de Dunning e colaboradores [10] é cc-pVnZ, onde *n* representa D (Double), T (Triple), Q (Quadruple), 5 (Quintuple) e 6 (Sextuple).

Reconhecendo a tendência para usar mais do que um conjunto de funções de polarização em cálculos modernos, a nomenclatura padrão para os conjuntos de base de Pople, agora inclui uma nomenclatura explicita daquelas funções em vez da nomenclatura estrela. Desta forma, 6-31G(d) é preferida a 6-31G* porque esta nomenclatura obviamente externa o número de funções de polarização usado. Portanto, a base 6-31G (3d2fg, 2pd),

implica que átomos pesados são polarizados por três conjuntos de função d , dois conjuntos de função f e um conjunto de funções g , e átomos de hidrogênio por dois conjuntos de funções p e uma d .

Um conjunto de base parcialmente polarizada, MIDI! (onde ‘!’ é pronunciado com ‘vigor’; em alguns programas de estrutura eletrônica, a abreviação MIDIX é empregada para evitar complicações associada com a interpretação do ponto de exclamação), tem sido introduzida por Cramer, Truhlar e colaboradores, os quais adaptaram uma filosofia diferente em seu desenvolvimento [18-19]. Ao invés de otimizar os conjuntos de base com respeito à energia molecular, eles procuraram projetar um conjunto de base econômico para cálculos de otimização de geometria e de carga parcial sobre moléculas de tamanho médio, incluindo espécies neutras, cátions e anions, com ênfase especial aos grupos funcionais que são importantes para biomoléculas. O conjunto de base MIDI! tem funções d em todos os átomos mais pesados que H. Embora muito menor do que o conjunto de base 6-31G(d), por exemplo, em comparação direta, ela fornece boas geometrias e cargas.

Finalmente, um ponto importante da nomenclatura é que mais conjuntos de base são definidos para usar as cinco funções d esféricas, mas uma importante exceção é a 6-31G* (ou 6-31G(d)), a qual é definida para usar seis funções d cartesianas. Para evitar ambigüidade, é útil modificar o nome do conjunto de base quando o número de funções d empregadas não é o mesmo que o assumido como *default*, porém enquanto a nomenclatura do conjunto de base ‘3-21G*’ for encontrada na literatura, a ambigüidade não será evitada. Pople e colaboradores sugeriram o uso das bases 3-21G como funções de polarização diretas das bases 6-31G* [20-22] de todos os átomos a partir da segunda fila, isto é, sem qualquer reotimização de expoentes e, por isto, problemas graves de geometria surgem para átomos

hipervalentes da segunda fila sem funções d , mantendo uma boa descrição barata dos átomos da primeira fila. Então, para diferenciar esta situação da normal ‘*’, eles chamaram estes conjuntos de base 3-21G (*), e que esta notação deveria ser sempre usada para enfatizar que as funções d não estão presentes nos átomos da primeira fila.

Funções Difusas

A energia mais alta dos orbitais moleculares de ânions, estados eletrônicos altamente excitados e complexos supramoleculares livres tendem a descrever densidades eletrônicas espacialmente muito mais difusas do que várias combinações de orbitais moleculares. Quando os conjuntos de base não têm a flexibilidade necessária para descrever uma ligação fraca, ou seja, quando o elétron está longe da densidade remanescente, podem ocorrer erros significativos de energia e outras propriedades moleculares. Para visualizar esta limitação, os conjuntos de base são frequentemente ampliados com funções de base difusas quando seu uso for justificado.

Na família de conjuntos de base de Pople, a presença de funções difusas é indicada por um ‘+’ no nome do conjunto de base. Assim, 6-31+G(d) indica que átomos pesados foram ampliados com uma função s e um conjunto de funções p de expoentes pequenos. Uma segunda adição indica a presença de funções s difusas sobre H, por exemplo: 6-31++G(3df,2pd) [20-21, 23].

Na família de conjuntos de base cc- $pVnZ$ de Dunning, as funções difusas dos átomos são indicadas pelo prefixo ‘aug’. Entretanto, um conjunto de funções difusas é adicionado

para cada momento angular já presente. Assim, aug-cc-pVTZ tem funções s , p , d e f difusas em átomos pesados e funções p e d difusas para os átomos de H e He.

Particularmente, para os cálculos de acidez e afinidade eletrônica, funções difusas são sempre requeridas. Por exemplo, a acidez do ácido fluorídrico aumenta 44 Kcal/mol quando o conjunto de base 6-31+G(d) é usado ao invés do 6-31G(d).

Capítulo II: O Método da Coordenada Geradora

O advento da Teoria Quântica na primeira década do século XX proporcionou um grande salto na compreensão da estrutura eletrônica da matéria, incluindo o comportamento dos núcleos. Entretanto, uma compreensão mais profunda sobre a estrutura nuclear e suas propriedades ocorreria somente na década seguinte e, apesar da escassez de dados experimentais, o desenvolvimento de modelos teóricos visando explicar e prever estas propriedades não demorou a acontecer.

Este é o caso, por exemplo, do modelo de partículas independentes, cujo desenvolvimento começou em 1933 com W. Elsasser e K. Guggenheimer [24-26]. Neste modelo, assume-se que o núcleo é composto por partículas elementares denominadas *núcleons* que apresentam comportamento individual, quase como estados independentes de ligação. Estes núcleons estão confinados por um potencial nuclear e a interação entre eles é tratada como uma perturbação neste potencial. Mais além, os núcleos movem-se em órbitas bem definidas e possuem um conjunto de números quânticos que caracterizam seus estados, sendo cada um deles preenchido por um número específico de prótons e nêutrons determinado pelo Princípio de Exclusão de Pauli. Este modelo foi fortemente inspirado pelo sucesso da Mecânica Quântica na compreensão da estrutura eletrônica e, dessa forma, a idéia de uma estrutura de camadas nucleares surgiu como uma consequência quase que natural [27-28]. Entretanto, detalhes mais refinados sobre a estrutura de camadas nucleares somente foram conseguidos em 1949 com o trabalho de H. Jensen e M. G. Mayer sobre a hipótese de que os núcleos estariam sujeitos também a um acoplamento do tipo spin-órbita [29], fato que lhes rendeu o Prêmio Nobel de Física em 1963.

Por outro lado, o modelo da gota líquida para o núcleo, idealizado por Bohr em 1936 [27, 30], evidencia o comportamento coletivo dos núcleos como um todo. A substância nuclear, segundo este modelo, é comparada a um fluido quase incompressível de densidade praticamente uniforme e energia de ligação por partícula aproximadamente constante. Esta energia de ligação pode ser modificada pela diferença na energia de interação eletrostática em diferentes regiões do fluido ou pelo decréscimo na quantidade de ligações feitas por uma partícula quando situada na superfície da gota. Esta energia extra recebe o nome de tensão superficial e é proporcional à extensão da superfície. Assim, no intuito de diminuir a tensão superficial, a superfície deve ser mínima, o que, para um dado volume, leva a forma esférica [31]. O sistema é susceptível a deformações e dois eventos distintos podem ocorrer. No primeiro, partículas da superfície podem ser emitidas em analogia a evaporação de moléculas em uma gota de fluido—processo correlacionado com a emissão de radiação. No segundo, deformações em torno da geometria de equilíbrio (esférica) podem ocorrer, provocando oscilações que diminuem o perímetro disponível para a ação da tensão superficial mais rapidamente que a energia eletrostática entre as partículas [27], culminando com a ruptura do núcleo em duas ou mais partes – processo em que se baseou Bohr, juntamente com J. A. Wheeler, para explicar o fenômeno da fissão nuclear [32].

Analisando o modelo de partículas independentes e o da gota líquida, pode-se perceber que cada um deles é reflexo de características distintas apresentadas por um mesmo núcleo. Ou seja, se por um lado Bohr e outros descreveram com sucesso rotações e deformações coletivas nos núcleos através de uma analogia com rotações e deformações moleculares, na qual, muitas vezes, uma análise em termos de muitos corpos é desnecessária. Por outro lado, quando se deseja determinar quantidades como frequências de

vibrações coletivas a partir do que se conhece sobre as propriedades individuais dos núcleos [33]. O que leva a pergunta: Como descrever quanticamente um sistema de muitas partículas independentes com características de modo coletivos de movimento [34]? Foi a busca pela resposta a esta pergunta que inspirou James J. Griffin, David L. Hill e John A. Wheeler a desenvolverem, na década de 1950, o Método da Coordenada Geradora (GCM) [33-34], descrito na seção seguinte e a introdução do GCM na Física da Estrutura Eletrônica será abordada na próxima seção, destacando sua união com o método Hartree-Fock, além dos refinamentos que derivaram desta introdução.

O desenvolvimento do Método da Coordenada Geradora (MCG)

A idéia de uma coordenada geradora foi apresentada por D. L. Hill e J. A. Wheeler em 1953 [34], dentro da Física Nuclear, com o objetivo de colocar os aspectos de movimentos coletivos e os de partículas independentes sob um único e coerente formalismo mecânico-quântico. Dessa forma, nasceu o MCG, que, em 1957, foi aplicado pela primeira vez por J. J. Griffin e J. A. Wheeler a um estado ligado e claramente reconhecido como um poderoso procedimento variacional [33], mais até que o método variacional de Rayleigh-Ritz (RR). Isto porque o MCG, apesar de ainda ter como ponto de partida uma função tentativa, $\Phi_\alpha(r_1, \dots, r_N)$, está baseado em uma equação íntegro-diferencial – a equação de Griffin-Hill-Wheeler (GHW)- que, por meio de uma transformação integral, leva à energia do sistema e à função de onda, com a qual todas as outras propriedades observáveis podem ser obtidas

$$\Phi_{\alpha}(r_1, \dots, r_N) \xrightarrow{\text{GHWansatz}} \begin{cases} \Psi(r_1, \dots, r_N) \rightarrow \begin{cases} \dots \\ \dots \end{cases} \\ E_{\min} \end{cases} . \quad (\text{II.1})$$

No MCG, o parâmetro α , ou coordenada geradora, desempenha um papel fundamental, tendo sido inicialmente introduzido como parâmetro de deformação dentro do modelo da gota líquida nuclear e, assim, responsável por definir seu tamanho ou forma [33-34].

Na formulação original feita por Griffin e Wheeler, o potencial sentido pelas partículas é trocado por um potencial fictício caracterizado pelo parâmetro de deformação. Em seguida, resolve-se a equação para as partículas individuais movendo-se sob este potencial e, a partir das funções de onda mono-nucleônicas, monta-se um determinate de Slater que constitui uma função de onda tentativa, $\Phi_{\alpha}(r_1, \dots, r_N)$, para a solução do problema de muitos corpos. Esta função tentativa, também chamada função geradora, ou função semente, entra na transformação integral juntamente com uma função peso, $f(\alpha)$, a qual, uma vez determinada, leva a uma expressão para a função de onda de muitos corpos, $\Psi(r_1, \dots, r_N)$, solução da equação de Schrödinger, *equação (I.1)*, com um operador Hamiltoniano que caracteriza o sistema sob estudo

$$\Psi(r_1, \dots, r_N) = \int f(\alpha) \Phi(r_1, \dots, r_N) d\alpha \quad (\text{II.2})$$

Na *equação (II.2)*, r_i representa o conjunto de coordenadas espaciais e de spin, α é a coordenada geradora, $f(\alpha)$ é a função peso e Φ_{α} é a função geradora.

Sendo a energia do sistema, E , definida como

$$E = \frac{\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \quad (\text{II.3})$$

e substituindo a equação (II.2) na equação (II.3), tem-se:

$$E = \frac{\int f^*(\alpha) K(\alpha, \beta) f(\beta) d\alpha d\beta}{\int f^*(\alpha) S(\alpha, \beta) f(\beta) d\alpha d\beta} \quad (\text{II.4})$$

na qual os *kernels* de troca, $K(\alpha, \beta)$, e de recobrimento, $S(\alpha, \beta)$, são dados por:

$$K(\alpha, \beta) = \int d^3 r_1 \dots \int \Phi_\alpha^*(r_1, \dots, r_N) \hat{H} \Phi_\beta(r_1, \dots, r_N) d^3 r_N \quad (\text{II.5})$$

e

$$S(\alpha, \beta) = \int d^3 r_1 \dots \int \Phi_\alpha^*(r_1, \dots, r_N) \Phi_\beta(r_1, \dots, r_N) d^3 r_N \quad (\text{II.6})$$

Considerando a energia, E , equação (II.4), como um funcional da função peso,

$E \rightarrow E[f(\alpha)]$, e aplicando a condição variacional, $\frac{\partial E}{\partial f} = 0$, tem-se

$$\frac{\partial E}{\partial f^*(\alpha)} = \frac{\int d_\alpha \int [H(\alpha, \beta) - ES(\alpha, \beta)] f \beta + \text{complexo_conjugado}}{\int S(\alpha, \beta) f \beta d\alpha d\beta} = 0 \quad (\text{II.7})$$

a partir da qual chega-se à equação de autovalores generalizada denominada equação

GHW

$$\int [K(\alpha, \beta) - ES(\alpha, \beta)] f(\beta) = 0 \quad (II.8)$$

A Equação de Griffin-Hill-Wheeler (GHW)

A equação GHW, *equação (II.8)*, é uma equação integral não trivial contendo dois núcleos devido à não-ortogonalidade da base. Ela define um problema de autovalores quando fornecidas as condições de contorno apropriadas, as quais, para um estado ligado, consistem, por exemplo, da exigência que Ψ seja quadraticamente integrável [17]. A equação GHW pode ser resolvida discretizando a integral em uma malha de valores de coordenadas geradoras, fornecendo, assim, os autovalores E e as funções peso $f(\beta)$. As funções peso $f(\beta)$ são então usadas, juntamente com as funções geradoras $\Phi_\alpha(r_1, \dots, r_N)$, na aproximação para a função de onda de muitos corpos $\Psi_\alpha(r_1, \dots, r_N)$, *equação (II.2)*. Finalmente, com a função de onda de muitos corpos, pode-se calcular as propriedades observáveis do sistema. Entretanto, questões importantes para o sucesso da aplicação do método devem ser consideradas [17]: (i) como escolher as coordenadas geradoras para um dado problema? (ii) como escolher as funções geradoras? (iii) como resolver a equação GHW?

Com uma análise do sistema sob estudo, e talvez até das propriedades observáveis que se deseja calcular, pode-se estimar quais graus de liberdade são mais relevantes, e um bom ponto de partida pode ser escolher tais graus de liberdade como coordenadas geradoras [17]. Exemplo claro deste procedimento é a primeira aplicação do MCG [34], na qual a

coordenada geradora foi escolhida como parâmetro de deformação do potencial nuclear devido ao movimento coletivo dos núcleos.

As funções geradoras $\Phi_\alpha(r_1, \dots, r_N)$ devem ser bem comportadas e possuir as mesmas condições de contorno do problema sob estudo. Ela pode ser, por exemplo, a solução para um sistema similar, porém, mais simples [1] ou então uma solução aproximada do próprio sistema em questão - algo como uma aproximação de ordem zero do problema. Vale ressaltar ainda a possibilidade de escolher uma função qualquer para $\Phi_\alpha(r_1, \dots, r_N)$ de acordo com as características físicas do problema [17].

Por outro lado, a solução analítica da equação GHW, para um sistema de muitas partículas, está além das ferramentas matemáticas disponíveis atualmente, havendo poucos exemplos do contrário e apenas para sistemas simples [35-36]. Assim, resta recorrer a procedimentos numéricos adequados que vão desde o recobrimento Gaussiano [33] até técnicas de discretização [1, 17, 37].

O Método da Coordenada Geradora Hartree-Fock

Com o crescente aumento dos estudos enfocando o MCG, não somente na Física Nuclear, mas também em outras áreas, não demoraria para que a transformação integral idealizada por Griffin, Hill e Wheeler fosse aplicada ao esquema Hartree-Fock. Foi o que fizeram Mohallem, Dreizler e Trsic, em 1986, numa palestra no Simpósio Sanibel, ocorrido

na Flórida naquele ano [35]. Este artigo é a origem do que se conhece hoje como o Método da Coordenada Geradora Hartree-Fock (MCG-HF) [17, 38].

No MCG-HF, a parte espacial da função de onda monoelétrica de um sistema é dada por

$$\Psi(r_1) = \int f(\alpha) \Phi_\alpha(r_1) d\alpha \quad (\text{II.9})$$

na qual, a função geradora $\Phi_\alpha(r_1)$ - um orbital do tipo Slater (STO) ou Gaussiano (GTO) - depende da coordenada geradora, α , e $f(\alpha)$ é a função peso desconhecida. Com a função tentativa escrita como um determinante de Slater dos orbitais, a minimização da energia total com relação às funções peso, $f_i(\alpha)$, leva às Equações Griffin-Hill-Wheeler-Hartree-Fock (GHW-HF)

$$\int [F(\alpha, \beta) - \varepsilon S(\alpha, \beta)] f_i(\beta) d\beta = 0 \quad (\text{II.10})$$

Os kernel de recobrimento e de Fock são dados, respectivamente, por

$$S(\alpha, \beta) = \langle \phi_{i,\alpha}(r_1) | \phi_{i,\beta}(r_1) \rangle \quad (\text{II.11})$$

e

$$F(\alpha, \beta) = h(\alpha, \beta) + \sum_j [2J_j(\alpha, \beta) - K_j(\alpha, \beta)] \quad (\text{II.12})$$

com

$$h(\alpha, \beta) = \langle \phi_{i,\alpha}(r_1) | h_0(1) | \phi_{i,\beta}(r_1) \rangle \quad (\text{II.13})$$

Os termos de Coulomb e troca, $J_j(\alpha, \beta)$ e $K_j(\alpha, \beta)$, respectivamente, da equação (II.12) são

$$J_j(\alpha', \beta) = \int d\alpha \int f_j(\alpha') f_j(\beta') V(\alpha, \alpha'; \beta', \beta) \quad (\text{II.14})$$

e

$$K(\alpha, \beta) = \int d\alpha' \int f_j(\alpha') f_j(\beta') V(\alpha, \alpha'; \beta\beta') \quad (\text{II.15})$$

com

$$V(\alpha, \alpha'; \beta', \beta) = \langle \phi_{i,\alpha} \phi_{i,\alpha'} | \hat{r}_{i,j}^{-1} | \phi_{i,\beta'} \phi_{i,\beta} \rangle \quad (\text{II.16})$$

e

$$V(\alpha, \alpha'; \beta, \beta') = \langle \phi_{i,\alpha} \phi_{i,\alpha'} | \hat{r}_{i,j}^{-1} | \phi_{i,\beta} \phi_{i,\beta'} \rangle \quad (\text{II.17})$$

Assumindo um $f(\alpha)$ inicial e um critério de convergência, a equação (II.10) pode ser resolvida por um processo iterativo usando técnicas de discretização [17, 38].

A versão discretizada das Equações GHW-HF fica sendo

$$\sum_l^N [F(\alpha_k, \beta_l) - \varepsilon S(\alpha_k, \beta_l)] f(\beta_l) = 0 \quad (\text{II.18})$$

com os elementos de matriz $S(\alpha_k, \beta_l)$ e $F(\alpha_k, \beta_l)$ definidos nas Equações de (II.11) à (II.13), respectivamente, e os termos de Coulomb, $J_j(\alpha_k, \beta_l)$, e troca, $K_j(\alpha_k, \beta_l)$, definidos nas Equações (II.14) e (II.15), respectivamente.

O MCG-HF tem sido utilizado, principalmente, no desenvolvimento de conjuntos de bases universais do tipo Slater e Gaussiano [2-3, 17]. Porém, as aplicações do MCG-HF na estrutura eletrônica não teriam sido bem sucedidas se não tivessem respondido efetivamente às três perguntas apresentadas, das quais parece depender o sucesso de *qualquer* aplicação do MCG, pois derivam de características intrínsecas ao método. Na *equação (II.10)*, adotou-se que as funções geradoras são orbitais monoelétrônicos do tipo Gaussiano ou de Slater, assim, apenas a resposta à segunda pergunta é conhecida. As respostas às outras duas perguntas que restam a primeira e a última, ou seja, como escolher as coordenadas geradoras, α , para um dado problema e como resolver a equação GHW, está correlacionada dentro do formalismo MCG-HF e serão apresentadas a seguir.

A Discretização Integral e a Troca de Rótulos

Tendo em vista que as ferramentas matemáticas disponíveis atualmente impedem uma solução exata ou analítica da equação GHW-HF, *equação (II.10)*, para qualquer sistema não-trivial, suas integrais devem ser resolvidas estabelecendo os valores ótimos dos pontos que as discretizam [17]. Especificamente no caso da equação GHW-HF, estes pontos são os valores das coordenadas geradoras, α , (expoentes das funções GTO ou STO) e que podem ser otimizados um a um de modo que forneçam o valor mínimo de energia total do sistema, processo conhecido como discretização variacional (DV). Quando aplicado à equação GHW-HF, a DV reduz o MCG-HF ao método variacional Rayleigh-Ritz, que formalmente leva, por sua vez, à equação de Roothaan [12].

Buscando uma forma mais adequada de atacar o problema sobre como resolver a equação GHW-HF (terceira pergunta apresentada), Mohallem, em 1986, rediscutiu a discretização desta equação e mostrou que uma integração numérica cuidadosa, preservando seu caráter integral, poderia ser uma alternativa bastante eficaz [17, 35]. Mohallem fez com que o processo de solução da equação de autovalores, *equação (II.10)*, estivesse acoplado à escolha dos parâmetros da função peso, $f(\alpha)$, explorando uma representação contínua do MCG e evitando, assim, a otimização explícita dos parâmetros α , ou seja, de cada um dos pontos de discretização, como acontece no método variacional de Rayleigh-Ritz.

Deste modo, os pontos de discretização passam a ser determinados com base em uma escolha de N pontos igualmente espaçados que preenchem o intervalo de integração levando em conta a importância dos diferentes $f_i(\alpha)$. Simultaneamente, a equação GHW-HF é resolvida de modo que seu caráter integral é preservado dando nome ao procedimento de *discretização integral* (DI) [3,10].

Com isso, Mohallem respondeu de uma única vez as duas perguntas que faltavam, ou seja, como escolher as coordenadas geradoras para uma dado problema e como resolver a equação GHW-HF, *equação (II.10)*, já que suas respostas estão acopladas à DI [35]. Além disto, com a introdução da DI, a maneira como a energia total do sistema é obtida, segundo o *ansatz* GHW, *equação (II.1)*, também é modificada, pois o método Rayleigh-Ritz não é mais utilizado, ou seja:

$$E_{\min_{RR}} \rightarrow E_{\min_{DI}} \quad (\text{II.19})$$

Entre as vantagens frente à DV, a DI: *(i)* economiza tempo computacional, evitando a otimização dos valores discretos das coordenadas geradoras, *(ii)* proporciona uma representação adequada de vários estados excitados em uma única diagonalização (desde que tenham a mesma simetria da função geradora, Φ), e por fim, *(iii)* possibilita a construção de uma melhor função de onda ao preencher de forma mais efetiva o intervalo de integração, evitando a otimização do valor médio de um determinado operador em detrimento dos demais [35, 38].

No entanto, ao contrário das funções STO, as funções GTOs são muito difusas e decaem de maneira extremamente lenta conforme cresce o valor de α , seu expoente no formalismo MCG-HF, prejudicando a precisão da integração. Assim, visando cobrir mais eficientemente a região significativa do intervalo de integração para as funções peso, e com isso conseguir uma integração numérica precisa, Mohallem adotou uma *troca de rótulos* para o espaço da coordenada geradora, α , [35, 39] quando funções GTO são usadas

$$\Omega = \frac{\log \alpha}{A}, \quad \text{com } A > 1 \quad (\text{II.20})$$

e

$$\Omega_N^w = \frac{\ln \alpha_N^w}{A} = \Omega_{\min}^w + (N-1)\Delta\Omega^w, N = 1, 2, \dots, q \quad (\text{II.21})$$

na qual, A é o fator escalar determinado numericamente e a nova coordenada espacial Ω é discretizada para cada simetria orbital w ($w=s, p, d, f, \text{ etc}$) dentro de uma malha numérica igualmente espaçada Ω_N^w , onde N é o número de pontos de discretização e $\Delta\Omega_{\min}^w$ e $\Delta\Omega^w$ são,

respectivamente, os pontos da malha inicial e o incremento usado para obter os pontos subsequentes da malha, formando o intervalo de integração responsável por definir o tamanho da função de base [17].

Com essa troca, as funções peso para cálculos com GTOs tornam-se estreitas e suaves, portanto, discretizáveis, e agora com pontos igualmente espaçados no espaço Ω . Isso possibilitou uma integração numérica mais eficiente, sem acarretar, entretanto, problema algum quando funções STO são usadas, possibilitando o uso da troca de rótulos nestes casos[2-3, 17, 38]. Contudo, a igualdade do espaçamento dos pontos gerados abre uma lacuna significativa. Então, para aprimorar a construção de funções de base, obtendo o menor tamanho e melhor qualidade, adotou-se uma nova proposta de discretização integral, chamada de Discretização Integral Polinomial.

A Discretização Integral Polinomial

A discretização integral (DI) original é uma boa ferramenta para gerar funções de base de alta qualidade, mas por seus pontos serem igualmente espaçados, ela não permite com que as funções de base sejam flexíveis e eficientes. Então, com o intuito de construir funções de base de menor tamanho e melhor qualidade, buscou-se o aprimoramento da DI com uma expansão polinomial, proposta em 2003 por Barbosa e da Silva [5], como uma nova forma de discretizar as equações de Griffin-Wheeler-Hartree-Fock do método da Coordenada Geradora, a qual adquire a forma:

$$\Omega_N^w = \Omega_{\min}^w + (N-1)\Delta\Omega_1^w + (N-1)^2\Delta\Omega_2^w + (N-1)^3\Delta\Omega_3^w + \dots + (N-1)^q\Delta\Omega_q^w \quad (\text{II.22})$$

Na equação (II.22), Ω_N^w é discretizado para cada simetria orbital por meio de um polinômio, indicando que cada expoente α também foi alterado,

$$\Omega_N^w = \frac{\log \alpha_N^w}{A} \quad (\text{II.23})$$

e assim, cada expoente α pode ser determinado usando a equação:

$$\alpha_N^w = \exp A \{ \Omega_{\min}^w + (N-1)\Delta\Omega_1^w + (N-1)^2\Delta\Omega_2^w + (N-1)^3\Delta\Omega_3^w + \dots + (N-1)^q\Delta\Omega_q^w \} \quad (\text{II.24})$$

Esta nova maneira de discretizar a equação (II.10) recebeu o nome de Discretização Integral Polinomial e possui a vantagem de construir funções de base mais flexíveis e menores, o que implica na redução do custo computacional, sem comprometer a qualidade da função de base.

Capítulo III: Materiais e Método

O principal material deste trabalho são as funções de base geradas pelo Método da Coordenada Geradora Hartree-Fock Polinomial (pMCG-HF) [5]. A seguir, na Tabela 1, como um exemplo das funções de base dos átomos do primeiro período da Tabela Periódica, encontram-se os expoentes da função de base contraída [6] do boro.

Tabela 1: Expoentes “s” e “p” da função de base do boro

EXPOENTES “s”		EXPOENTES “p”	
s 8 1.0		p 4 1.0	
.2963368E+05	.6325723E-04	55.58795653	.00090945
.4836871E+04	.4832876E-03	17.93395588	.00451143
.1038442E+04	.2729272E-02	6.03880519	.02120740
.2932504E+03	.1089986E-01	2.12229366	.07822216
.9801330E+02	.3599670E-01	p 1 1.0	
.3599506E+02	.1008751E+00	0.77846568	1.0000
.1392611E+02	.2158413E+00	p 1 1.0	
.5676043E+01	.2659000E+00	.29802521	1.000000
s 5 1.0		p 1 1.0	
.9801330E+02	.1078677E-03	.11908198	1.00000
.3599506E+02	.1006028E-02	p 1 1.0	
.1392611E+02	.6465071E-02	.04966137	1.0000000
.5676043E+01	.2820968E-01		
.2460468E+01	.7621946E-01		
s 1 1.0			
1.11698337	1.00000		
s 1 1.0			
.47947906	1.00000		
s 1 1.0			
.19461962	1.000000		
s 1 1.0			
.07469605	1.000000		

A procura para desenvolver funções de base de alta qualidade através do pMCG-HF não é um processo trivial, faz-se necessário muita dedicação para atentar aos detalhes de uma unidade na diversidade para garantir harmonia e ordem no que a primeira vista parece caótico.

Em termos práticos, a função de base apresentada como exemplo (Tabela 1) permite a observação de que as funções de base para os elementos do primeiro período da Tabela Periódica são formadas por 13 expoentes s e 08 expoentes p . Isto significa que não foi encontrada, até o momento, nenhuma função de base menor capaz de oferecer um custo-benefício melhor quando comparada às funções de base mais precisas de Dunning, conhecidas como quintuple zeta (cc-pV5z).

Desta forma, caracterizou-se que estas funções de base estavam aptas para um primeiro processo de polarização que foi realizado no trabalho de mestrado “Uma regra para a polarização de funções de base geradas pelo Método da Coordenada Geradora”, onde foram polarizadas adicionando duas funções d e uma função f com expoentes selecionados da própria função de base mostrando-se como um critério bem atrativo para ser usado como uma boa alternativa no desenvolvimento das funções de base geradas pelo pMCG-HF, servindo de modelo para um segundo processo de polarização, no qual são considerados os expoentes difusos e suas recombinações apresentados em detalhes no próximo capítulo (Capítulo IV: Resultados e discussões).

Os cálculos foram realizados utilizando o programa GAUSSIAN [40] nos computadores do Grupo de Química Quântica do Instituto de Química de São Carlos (USP) com processadores intel i7.

Capítulo IV: Resultados e discussão

As funções de base geradas pelo Método da Coordenada Geradora Hartree-Fock Polinomial (pMCGHF) usando o programa ATOMSCF, ao atribuir valores aos parâmetros de simetria orbital, tamanho do conjunto de base e conjunto de incrementos representados por w , N e $\Delta\Omega$, respectivamente, na equação (II.24) conferem um bom comportamento às funções de ondas dos átomos do primeiro período da Tabela Periódica.

Esta descrição de bom comportamento das funções de ondas dos átomos do primeiro período da Tabela Periódica foi realizada através de várias análises de cálculos a fim de encontrar a melhor forma de polarização possível, onde a relação entre o conceito de energia com a química permite a interpretação devido a conversões de unidades que facilitam o dia-a-dia no ambiente de pesquisa.

Assim, para averiguar a qualidade dessas bases, são apresentados alguns testes em diferentes moléculas comparando os resultados de energia total para a geometria otimizada e seus respectivos tempos de otimização (tempo de CPU) utilizando o funcional de troca e correlação B3LYP no programa Gaussian 09 entre as bases geradas pelo pMCG-HF, chamadas de pCGHFs, as 6-31G(3df,3pd) e 6-311G(3df,3pd) de Pople e as triple (cc-pVTZ), quadruple (cc-pQTZ) e quintuple (cc-pV5Z) zetas de Dunning na primeira etapa deste trabalho.

Apresentação das funções de polarização

As funções de polarização para os elementos do primeiro período da Tabela Periódica nesta etapa são dados por duas funções “*d*” e uma função “*f*”, as quais apresentam o número quântico de momento angular (ℓ) maior do que o orbital de valência notado na configuração eletrônica de cada um dos elementos em questão. Estas funções são adicionadas na função de base para aprimorar a descrição de propriedades eletrônicas das estruturas moleculares por meio de uma estratégia que se mostra muito promissora por poupar esforço computacional ao selecionar da própria função de base os expoentes que irão compor tais funções de polarização.

Dentro da grande variedade de combinações de expoentes tanto do tipo “s” quanto do tipo “p” selecionados para testar a qualidade de uma função de base composta por expoentes selecionados da própria função de base, os que apresentaram resultados próximos ao da função de base otimizada (pCGHF) são do tipo s2, s3, p2 e p3, como a Tabela 2 e a Tabela 3 mostram como exemplo do átomo de boro, simplesmente pelo comportamento análogo aos átomos de carbono, oxigênio e flúor.

Tabela 2: Combinações de expoentes de polarização “s” e “p” para o átomo de boro e sua respectiva pGCHF

	s2	s3	p2	p3	pGCHF
1d	1,12	1,12	0,8	0,8	0,3
2d	0,48	0,48	0,3	0,3	1,0
1f	0,48	1,12	0,3	0,8	0,5

Tabela 3: Energia (Hartree) e tempo (segundos) obtidos para cada combinação de expoentes de polarização “s” e “p” e sua respectiva pCGHF

	s2	s3	p2	p3	pGCHF
HF	-24,5320204	-24,5320164	-24,5327131	-24,532708	-24,5327567
B3LYP	-24,6651453	-24,6651525	-24,6652892	-24,6653	-24,6653091
MP2	-24,5320215	-24,5753002	-24,5776801	-24,5779	-24,5782798
MP4	-24,5929220	-24,5920885	-24,5956635	-24,5956	-24,5959994
CCSD	-24,5950933	-24,5943835	-24,5977983	-24,5978	-24,5981468
CISD	-24,5951261	-24,5944162	-24,5978394	-24,5978	-24,5981899
QCISD	-24,5951371	-24,5944275	-24,5978527	-24,5978	-24,5982037

Como os resultados são bem semelhantes independentemente do método, pode-se perceber a dificuldade em optar por uma destas combinações, então foi realizado cálculos em moléculas, onde a Tabela 4 mostra com clareza, como um exemplo de muitas moléculas que reproduziram a mesma predileção pela combinação do tipo p3.

Tabela 4: Valores de Energia (Hartree) da molécula BF₃ obtidos para cada combinação de expoentes de polarização “s” e “p” e sua respectiva pCGHF

	pCGHF	s2	s3	p2	p3
B3LYP	-324,7309576	-324,7277474	-324,7261173	-324,7294976	-324,7303621
MP2	-324,2190024	-324,197018	-324,1970181	-324,1972930	-324,210725
CCSD	-324,2181369	-324,1965704	-324,1663404	-324,1972275	-324,2094653
CISD	-324,1255718	-324,1098154	-324,0851996	-324,1068060	-324,1199366

Desta forma, julgou-se necessária agora uma comparação destas funções de base (pCGHF) com funções comumente conhecidas de Pople e de Dunning (ver Tabelas 5 e 6), onde já se tem conhecimento de que em determinados casos apresentam um alto custo computacional fazendo com que cálculos utilizando os funcionais B3LYP da Teoria do Funcional de Densidade (DFT) sejam uma boa opção, já que são bastante aceitos pelos químicos por apresentarem bons resultados e baixo custo computacional devido à alteração da energia Hartree Fock,

$$E_{HF} = V + \langle hP \rangle + \frac{1}{2} \langle PJ(P) \rangle - \frac{1}{2} \langle PK(P) \rangle$$

proposta por Kohn-Sham

$$E_{KS} = V + \langle hP \rangle + \frac{1}{2} \langle PJ(P) \rangle + E_X[P] + E_C[P]$$

onde V representa a energia de repulsão entre os núcleos; $\langle hP \rangle$, a energia cinética e potencial de um elétron; $\frac{1}{2} \langle PJ(P) \rangle$, a repulsão clássica de elétrons e $E_X[P]$ e $E_C[P]$, os funcionais de troca e correlação respectivamente para descrever a energia de troca resultante da natureza quântica dos elétrons, $\frac{1}{2} \langle PK(P) \rangle$.

Tabela 5: Energia (Hartree) e tempo de CPU calculados usando B3LYP

Molécula	Propriedades	pGCHF (2df, 2pd)	6-31G (3df,3pd)	6-311G (3df,3pd)	cc-pVTZ (2df,2pd)	cc-pVQZ (3d2fg,3p2df)	cc-pV5Z (4d3f2gh,4p3d2fg)
HF	Energia	-100,4990551	-100,4438313	-100,4804524	-100,4835704	-100,4957801	-100,500068
	Tempo de CPU	1,5 min	1,5 min	1,5 min	1,5 min	3,5 min	16 min
N₂	Energia	-109,5781259	-109,5372259	-109,5645535	-109,5684291	-109,5769839	-109,5798174
	Tempo de CPU	2 min	2 min	1,5 min	1 min	4,5 min	37,5 min
F₂	Energia	-199,6096775	-199,510131	-199,5730564	-199,5863638	-199,6048666	-199,6107937
	Tempo de CPU	3 min	4 min	2,5 min	2 min	6,5 min	1 h 2 min
HCN	Energia	-93,4692365	-93,4347956	-93,4580869	-93,4613719	-93,4686271	-93,4708114
	Tempo de CPU	2 min	2 min	1,5 min	1 min	6 min	1 h 16,5min
CO	Energia	-113,3670758	-113,3231666	-113,3541964	-113,3572536	-113,3667645	-113,3695062
	Tempo de CPU	3 min	2 min	2 min	2 min	8 min	1h 25 min
NO	Energia	-129,953102	-129,9029357	-129,9355227	-129,9405218	-129,9514118	-129,954936
	Tempo de CPU	3 min	2,5 min	2,5 min	2,5 min	9,5 min	1 h 51,5 min

Tabela 6: Energia (Hartree) e tempo de CPU calculados usando B3LYP

Molécula	Propriedades	pGCHF (2df, 2pd)	6-31G (3df,3pd)	6-311G (3df,3pd)	cc-pVTZ (2df,2pd)	cc-pVQZ (3d2fg,3p2df)	cc-pV5Z (4d3f2gh,4p3d2fg)
CO₂	Energia CPU	-188,6787334 2,43 min	-188,6055038 2,18 min	-188,6557337 2,42 min	-188,6605685 2,22 min	-188,6766199 7,48 min	-188,6812411 59,88 min
NO₂	Energia CPU	-205,1766084 3,40 min	-205,1487322 2,68 min	-205,0975368 2,42 min	-205,1559549 2,37 min	-205,1738677 13,00 min	-205,1794104 1h 50,58 min
BF₃	Energia CPU	-324,7309576 3,55 min	-324,6854341 2,67 min	-324,5910271 3,12 min	-324,6963684 2,48 min	-324,7254666 21,52 min	-324,7340859 2h 54,45 min
Acetona C₃H₆O	Energia CPU	-193,2510342 6,67 min	-193,1825662 4,66 min	-193,2287135 8,50 min	-193,2331578 4,00 min	-193,2492686 51,50 min	-193,2543032 8h 39 m
Cafeína C₈H₁₀N₄O₂	Energia CPU	-680,6761562 1d 4 h 49 min	-680,4553252 22 h 27 min	-680,6060264 1 d 9 h 35min	-680,6176352 15 h 50 min	-680,6710062 8 d 16 h49min	----- -----

É fácil notar que a Tabela 5 mostra Energia (Hartree) e Tempo de otimização de combinações de átomos que formam moléculas como: a molécula HF (ácido fluorídrico) caracterizada por ser diatômica de átomos diferentes e possuir 10 elétrons; a molécula N₂ (gás nitrogênio) também diatômica, mas com átomos iguais que contém 14 elétrons; assim como a molécula F₂ (flúor gasoso) com 18 elétrons; a molécula HCN (ácido cianídrico), triatômica com 14 elétrons; a molécula CO (monóxido de carbono) com 14 elétrons e a molécula NO (monóxido de nitrogênio) com 15 elétrons. Já na Tabela 6, encontra-se Energia (Hartree) e Tempo de otimização da combinação da molécula do gás oxigênio com os átomos de carbono e nitrogênio, os quais formam respectivamente as moléculas CO₂ (gás carbônico) com 22 elétrons e NO₂ (dióxido de nitrogênio) com 23 elétrons; a molécula BF₃ (trifluoreto de boro) com 32 elétrons; a molécula da acetona com 10 átomos e 32 elétrons e a molécula da cafeína com 24 átomos e 102 elétrons.

Essas informações permitem compreender a importância de uma função de base através de uma análise rigorosa, primeiramente, ao longo das Tabelas 5 e 6 no sentido vertical, ao comparar a variação do número de elétrons envolvidos em cada molécula e depois ao longo das mesmas Tabelas no sentido horizontal, onde implica na aplicação de diferentes funções de base de forma comparativa entre grupos como HF, F₂ e BF₃ atentando-se à função de base do flúor, principalmente, assim como no grupo CO, NO, CO₂ e NO₂ dá-se ênfase para a função de base do oxigênio e no grupo HCN, acetona e cafeína explora-se mais a função de base do carbono.

Logo, pode-se verificar que o custo computacional de um simples cálculo de otimização usando o funcional B3LYP da molécula F₂ é o dobro do cálculo da molécula HF com as funções de base pCGHF, 6-31G, 6-311G, cc-pVTZ e cc-pVQZ, assim como

quadruplicou com a cc-pV5Z, sendo que a Energia resultante é aproximadamente o dobro, diferenciando entre as funções de base utilizadas pela grandeza de mHartree (o enfoque desta diferença se encontra na Tabela 7). Entretanto, se comparada à molécula BF₃, o custo computacional é muito semelhante entre as funções de base pCGHF, 6-31G, 6-311G e cc-pVTZ podendo ser desprezadas as oscilações apresentadas mas ressaltaram as alterações das funções de base cc-pVQZ e cc-pV5Z que apresentaram uma triplicação no valor do custo computacional.

Nota-se que a diferença do custo computacional entre CO (14 elétrons) e NO (15elétrons) é irrelevante, mas que a diferença energética é de pelo menos 16 Hartrees, evidenciando as diferentes influências dos átomos de carbono e de nitrogênio exercem sobre os de oxigênio através de suas funções de base. Já entre CO e CO₂, observa-se que mesmo que a diferença do custo computacional seja extremamente pequena com o aumento do número de elétrons caracterizados pela função de base do oxigênio no cálculo de CO₂ é mais baixo do que para CO, enquanto a diferença do valor energético continua sendo aumentado uniformemente. E entre NO e NO₂, a diferença do custo computacional também é irrelevante e a do valor energético, com o aumento do número de elétrons do átomo de oxigênio, aumenta na margem de 76 Hartrees.

Entre as moléculas HCN, acetona e cafeína, o aumento do número de elétrons resulta em um aumento do custo computacional não uniforme, tendo maior relevância com a variação das funções de base. A diferença das energias é por volta de 100 Hartrees para HCN e acetona e de 587 Hartrees para HCN e cafeína.

Todos os cálculos foram realizados considerando o grupo de simetria do default do programa Gauss View, ou seja, considera-se que as moléculas não apresentavam nenhum

elemento de simetria diferente da identidade, o qual se encaixa no grupo C_1 , símbolo indicado no sistema de Shoenflies, como a figura 2 (extraída do livro Química Inorgânica – Shriver e Atkins, 3ª edição) mostra a seguir:

Figura 2: Sistema de Shoenflies

Entretanto, a molécula de cafeína com a função de base cc-pV5Z chama a atenção na Tabela 6 por não ter obtido a convergência de sua geometria quando classificada no grupo C_1 . Este problema confirma duas considerações para obter eficiência de uma função de base:

- Nas ausências de aproximações adicionais simplificadas, o número de integrais aumenta aproximadamente com N^4 , onde N representa o tamanho da função de base.

- A escolha de uma função de base na forma funcional que permita resolver várias integrais nas equações HF pode representar um progresso computacional em relação a uma função de base menor.

Se o uso de Teoria de Grupos com a aplicação do sistema de Shoenflies oferece formas de modificar, e assim desempenhar aproximações simplificadas nas integrais, então, pode ser que mesmo com o aumento do número de integrais proporcionais ao tamanho da função de base cc-pV5Z seja permitido obter resultado satisfatório para a cafeína. Logo, foi ativada a habilitação do grupo pontual C_s para criar o input no programa Gauss View, na expectativa de realizar a otimização da geometria adequadamente através do programa Gaussian 09.

A alteração atendeu as expectativas, a geometria foi otimizada apresentando um valor energético de -680,6871303 Hartrees sob um custo computacional de 10 dias, 21 horas e 5,66 minutos. Mantendo a diferença energética em torno de 587 Hartrees da molécula HCN e o maior custo computacional perante as demais funções de base.

Aqui, tem-se ideia da dificuldade para obter resultados precisos. Então, a Tabela 7 foi construída para facilitar o entendimento ao tornar explícito a diferença entre os valores de energia das funções de base geradas pelo Método da Coordenada Geradora Hartree-Fock, E_{pCGHF} , e das energias das funções de base de Pople e Dunning, $E_{função\ de\ base}$ correspondente a comparação:

$$\Delta E = E_{pCGHF} - E_{função\ de\ base}$$

Tabela 7: Diferença entre as energias (Hartree) das funções de Pople e Dunning com as pCGHFs

Molécula	pGCHF (2df, 2pd)	6-31G (3df,3pd)	6-311G (3df,3pd)	cc-pVTZ (2df,2pd)	cc-pVQZ (3d2fg,3p2df)	cc-pV5Z (4d3f2gh, 4p3d2fg)
HF	-100,4990551	-0,05522	-0,0186	-0,01548	-0,00328	0,001013
N₂	-109,5781259	-0,0409	-0,01357	-0,0097	-0,00114	0,001691
F₂	-199,6096775	-0,09955	-0,03662	-0,02331	-0,00481	0,001116
HCN	-93,4692365	-0,03444	-0,01115	-0,00786	-0,00061	0,001575
CO	-113,3670758	-0,04391	-0,01288	-0,00982	-0,00031	0,00243
NO	-129,953102	-0,05017	-0,01758	-0,01258	-0,00169	0,001834
CO₂	-188,6787334	-0,07323	-0,023	-0,01816	-0,00211	0,002508
NO₂	-205,1766084	-0,02788	-0,07907	-0,02065	-0,00274	0,002802
BF₃	-324,7309576	-0,04552	-0,13993	-0,03459	-0,00549	0,003128
Acetona	-193,2510342	-0,06847	-0,02232	-0,01788	-0,00177	0,003269
Cafeína	-680,6761562	-0,22083	-0,07013	-0,05852	-0,00515	0,0109741*

* resultado obtido utilizando um grupo pontual diferente dos demais.

Evidentemente, para extrair o melhor da Tabela 7, fez-se necessário não ocultar a forma que seus dados foram obtidos, por mais simples que possa parecer, para que ao olhar analiticamente, qualquer pessoa interessada possa perceber a importância do menor e do maior número negativo quando se trata de energia a nível molecular. Pois, a Tabela 7 esclarece que as pCGHFs diferem das funções de Pople e das triple de Dunning na ordem de dezenas de mHartrees e em unidades com as quadruple e quintuple zetas de Dunning.

Contudo, o segredo não está onde tem mais nitidez e sim no manifesto da razão que transforma a Tabela 7 num excelente instrumento revelando a beleza do que foi gerado pelo método pCG-HF, ao utilizar raciocínio lógico para postular a verdade como conformidade do mais simples pensamento com a realidade complexa do cálculo.

Diante dessa análise, então, pode-se observar a capacidade das pCGHFs apresentarem maior precisão perante as funções de base de Pople e das triple e quadruple zetas de Dunning, alcançando, aproximadamente, a precisão das quintuple zetas de Dunning com um custo computacional bem inferior, pois as cc-pV5Z precisam de 10 a 39 vezes mais esforço computacional do que as pCGHFs, conforme o tamanho da molécula, número de átomos e o número de elétrons avaliados.

Então, a escolha pelas pCGHFs torna-se, visivelmente, uma boa alternativa por apresentarem melhor custo benefício usando o funcional B3LYP.

Assim, esses resultados influenciaram na busca de obter uma forma de adicionar funções difusas tão promissoras a ponto de corrigir erros significativos de energia e outras propriedades moleculares dando continuidade a este trabalho, o qual estabeleceu uma forma

de introduzir funções de polarização, ao selecionar expoentes da própria função de base uma ótima alternativa perante as funções de base mais usadas.

Agora, as funções difusas são adicionadas para averiguar uma nova forma de polarização das pCGHFs.

Apresentação das funções difusas

Um dos passos indispensáveis no procedimento científico é o critério de comparação entre as propriedades que uma molécula de água apresenta através de alguns modelos matemáticos muito úteis na análise de fenômenos, verificando que a teoria concorda com o experimento em uma representação correta da natureza.

Embora uma rápida avaliação do funcional B3LYP perante outros métodos, mostre a importância de seus funcionais de troca e correlação, pois mesmo superestimando o valor de energia, ele reduz esforços computacionais, como a Tabela 8 mostra a seguir, o foco deste trabalho é aprimorar as funções de base geradas pelo Método da Coordenada Geradora, o que significa que estes resultados mostrados na Tabela 8 são analisados, comparando-os com os resultados obtidos com as funções de base de Pople (Tabela 9) e de Dunning (Tabela 10) para investigar quanto à necessidade de adicionar funções difusas.

Tabela 8: Energia (Hartree) e tempo de otimização calculados usando Teoria do Funcional de Densidade (B3LYP), Hartree-Fock (HF) e pós-Hartree-Fock (MP2 e CCSD) da molécula de água com a função de base gerada pelo Método da Coordenada Geradora

	B3LYP	HF	MP2	CCSD
pCGHF	-152,9498711	-152,1390141	-152,6761982	-152,6855807
CPU	9min 38seg	9min 44seg	26min 40seg	1dia9h19min 13seg

Tabela 9: Energia (Hartree) e tempo de otimização calculados usando Teoria do Funcional de Densidade (B3LYP), Hartree-Fock (HF) e pós-Hartree-Fock (MP2 e CCSD) da molécula de água com funções de base de Pople

		6-31g(3df,3pd)	6-31g(3df,3pd) difusa	6-311g(3df,3pd)	6-311g(3df,3pd) difusa
B3LYP	ENERGIA	-152,8778103	-152,8941154	-152,9268239	-152,9347336
	CPU	13min 36seg	13min 3seg	16min 29seg	22min 46seg
HF	ENERGIA	-152,0773651	-152,0869642	-152,1186297	-152,1240287
	CPU	7min 43seg	9min 53seg	9min 37seg	12min 21seg
MP2	ENERGIA	-152,5862665	-152,6019716	-152,6469681	-152,6555014
	CPU	29min 26seg	28min 46seg	28min 0seg	49min 15seg
CCSD	ENERGIA	-152,6000726	-152,6143218	-152,6576653	-152,6649574
	CPU	1dia 8h 7min 14seg	2dias 3h 43min 7seg	1dia 13h 47min 7seg	2dias 17h 26min 45seg

Tabela 10: Energia (Hartree) e tempo de otimização calculados usando Teoria do Funcional de Densidade (B3LYP), Hartree-Fock (HF) e pós-Hartree-Fock (MP2 e CCSD) da molécula de água com funções de base de Dunning

		cc-pVTZ	aug-cc-pVTZ	cc-pVQZ	aug-cc-pVQZ
B3LYP	ENERGIA	-152,9274948	-152,9378252	-152,946219	-152,9494655
	CPU	7min 30seg	31min 10seg	1h 39min 37seg	7h 37min 13s
HF	ENERGIA	-152,1217688	-152,1276463	-152,1363543	-152,1382337
	CPU	6min 32seg	44min 3seg	1h 28min 57seg	10h 30min 46s
MP2	ENERGIA	-152,6454964	-152,6648745	-152,7022585	-152,7107628
	CPU	18min 0seg	3h 8min 27seg	10h 53min 35seg	1d 10h 12m 15s
CCSD	ENERGIA	-152,6568263	-152,6739141	-152,7080775	-152,7149344
	CPU	2dias26h14min29seg	7dias 6h 9min 56seg	19d 8h 25min 24s	128d 19h 6m 38s

A Tabela 8 mostra a existência de uma considerável variação de energia entre as mesmas funções de base com e sem adição de funções difusas, além da diferença entre os métodos adotados em todos os cálculos realizados, ou seja, independente do método utilizado no cálculo, as funções de base de Pople apresentam uma diferença de aproximadamente 0,01 Hartree quando funções difusas são adicionadas e dependente do método estas mesmas funções de base chegam a apresentar diferenças de quase 1 Hartree. Já na Tabela 9, a variação de energia entre as funções de base de Dunning com e sem adição de funções difusas é bem menor, sendo a maior diferença entre as triple zetas utilizando B3LYP (aproximadamente 0,1 Hartree) e a menor entre as quadruple zetas utilizando HF ou B3LYP (aproximadamente 0,002 Hartree). Justificando a preferência pelo uso do B3LYP que mesmo superestimando mais o valor de energia do que MP2 e CCSD, ele permite avaliar a qualidade de funções de base ao realatar a diminuição da diferença de energia entre as mesmas com e sem funções difusas adicionadas dependendo do quanto às funções de base são precisas, poupando custo computacional perante os métodos pós-HF (MP2 e CCSD). Então, entende-se que essas variações mostram que as funções de base geradas pelo Método da Coordenada Geradora possam reproduzir resultados tão bons de energia quanto os da quadruple zetas difusas de Dunning ao adicionar funções difusas selecionadas da própria função de base por se comportarem de forma análoga as quadruple zetas nos cálculos B3LYP, HF, MP2 e CCSD (ver Tabela 8).

Outra análise para verificar a qualidade das pCGHFs pode ser feita observando a Tabela 11 e Tabela 12 que relatam como estas bases se comportam em parâmetros de estrutura das moléculas comparando-as com as funções de base de Pople e Dunning através dos cálculos utilizando B3LYP, HF, MP2 e CCSD, como mostram a seguir:

Tabela 11: Distância de ligação (Å) e ângulos formados entre duas moléculas de água calculados usando Teoria do Funcional de Densidade (B3LYP), Hartree-Fock (HF) e pós-Hartree-Fock (MP2 e CCSD) com as funções de base de Pople e a pCGHF

Propriedades	Métodos	6-31g (3df,3pd)	6-31g (3df,3pd) difusa	6-311g (3df,3pd)	6-311g (3df,3pd) difusa	pCGHF
O1-O2	B3LYP	2,93095858	2,89798258	2,96065561	2,8220645	2,80807455
	HF	3,02953839	3,05461206	2,98156649	2,97170392	3,05179619
	MP2	2,92092116	2,91636727	2,89162092	2,87219046	2,89867965
	CCSD	2,95067225	2,94513477	2,9428888	2,8970516	2,96122389
O1-H1	B3LYP	0,96016774	0,96081568	0,96016245	0,95880248	0,95869107
	HF	0,94045663	0,940585	0,94060788	0,94033376	0,93974081
	MP2	0,95577928	0,95730916	0,95879413	0,95921821	0,95837072
	CCSD	0,95438977	0,95691767	0,95589482	0,95589482	0,95607159
O1-H2	B3LYP	0,96063425	0,96119924	0,96033784	0,95940822	0,96065946
	HF	0,9409452	0,94091844	0,9409322	0,94087934	0,93993992
	MP2	0,95631145	0,95733334	0,95930601	0,9598543	0,95860637
	CCSD	0,95492049	0,95702266	0,95553312	0,95553312	0,95576758
O1-H3	B3LYP	1,97706574	1,92646467	2,00343406	1,8677604	1,86561294
	HF	2,10662921	2,11137032	2,04542784	2,03049959	2,11144786
	MP2	1,97847866	1,9577714	1,93899675	1,91909197	1,94159464
	CCSD	2,0072553	1,998531	1,98691579	1,94365152	2,00576601
O2-H3	B3LYP	1,576257	1,718248	1,44746	3,020054	1,061065
	HF	3,268004	3,169852	1,62833	2,924151	2,835533
	MP2	3,071971	3,4492502	1,00296	1,494508	1,041522
	CCSD	2,184763	1,033089	3,527174	1,854389	3,254064
O2-H4	B3LYP	1,52337108	1,52729365	1,5215684	1,54189048	1,54485754
	HF	1,50641446	1,52008603	1,50877488	1,51189975	1,50795062
	MP2	1,50436937	1,51404436	1,51351837	1,51941002	1,51874518
	CCSD	1,50511459	1,51582137	1,51095735	1,51095735	1,51174441
H1Ô1H2	B3LYP	105,534°	106,218°	105,80412875	106,21680342	106,36498586
	HF	106,50840753	106,80183408	106,60866007	106,80894247	106,82260777
	MP2	104,315324	104,73009959	104,60145594	104,95653981	104,9288817
	CCSD	104,60156852	104,84154264	104,90430308	105,17423457	105,08188796
H3Ô2O1	B3LYP	0,683156	0,696498	0,645407	0,647423	0,381524
	HF	0,678128	0,691192	0,710984	0,70301	0,730103
	MP2	0,671079	0,603066	0,258466	0,656569	0,327411
	CCSD	0,748076	0,334967	0,598325	0,723368	0,65064

Tabela 12: Distância de ligação (Å) e ângulos formados entre duas moléculas de água calculados usando Teoria do Funcional de Densidade (B3LYP), Hartree-Fock (HF) e pós-Hartree-Fock (MP2 e CCSD) com as funções de base de Dunning e a pCGHF

Propriedades	Métodos	cc-pVTZ	aug-cc-pVTZ	cc-pVQZ	aug-cc-pVQZ	pCGHF
O1-O2	B3LYP	2,85207359	2,8354369	2,89592732	2,81412684	2,80807455
	HF	3,03297035	3,09852875	2,96381915	3,10111736	3,05179619
	MP2	2,92579429	2,88098912	2,82792464	2,78426302	2,89867965
	CCSD	2,9491467	2,91267924	2,85521984	2,89488215	2,96122389
O1-H1	B3LYP	0,9615636	0,9609095	0,95961439	0,95946878	0,95869107
	HF	0,94021246	0,94085193	0,9402257	0,93866054	0,93974081
	MP2	0,95907174	0,96110092	0,95754645	0,95911358	0,95837072
	CCSD	0,95650606	0,95832149	0,95501739	0,95643466	0,95607159
O1-H2	B3LYP	0,96178023	0,96251118	0,96056656	0,96065525	0,96065946
	HF	0,94052367	0,94150912	0,94027049	0,93910733	0,93993992
	MP2	0,95868216	0,96168948	0,95695515	0,95914194	0,95860637
	CCSD	0,95698157	0,95877084	0,9544312	0,95668255	0,95576758
O1-H3	B3LYP	1,89109485	1,86833868	1,93442074	1,83569374	1,86561294
	HF	2,08743772	2,15308255	2,03136557	2,15317881	2,11144786
	MP2	1,96477176	1,92153592	1,87015407	1,83017586	1,94159464
	CCSD	1,99331794	1,95449082	1,90217032	1,94270724	2,00576601
O2-H3	B3LYP	1,162444	1,507259	3,366768	2,433005	1,061065
	HF	2,731003	0,945788	0,955531	1,951221	2,835533
	MP2	2,193252	0,962339	1,096626	1,426107	1,041522
	CCSD	2,131988	2,661037	1,079721	1,070133	3,254064
O2-H4	B3LYP	1,53374434	1,54181133	1,53029569	1,53420769	1,54485754
	HF	1,5052943	1,50359552	1,51313074	1,51551155	1,50795062
	MP2	1,51101262	1,52297749	1,520365	1,51355757	1,51874518
	CCSD	1,51154107	1,51752608	1,51923425	1,51931194	1,51174441
H1Ô1H2	B3LYP	105,89351289	106,2149681	105,9549663	106,6105302	106,36498586
	HF	106,64096796	106,7383412	106,8315681	106,7595760	106,82260777
	MP2	104,5618504	105,0833222	105,2040988	105,7362057	104,9288817
	CCSD	104,98105265	105,2662977	105,44701502	105,55695918	105,08188796
H3Ô2O1	B3LYP	0,470801	0,646835	0,61031	0,700495	0,381524
	HF	0,734041	0,022412	0,181682	0,758067	0,730103
	MP2	0,736203	0,063231	0,404315	0,625808	0,327411
	CCSD	0,7419	0,711084	0,391222	0,381052	0,65064

Nota-se um leve aumento na distância entre os oxigênios em cálculos HF com as funções de base 6-31Gs, triples e quadruples zetas e no cálculo CCSD, somente com a quadruple zeta, sendo que os demais cálculos apresentam uma aproximação entre estes átomos.

Percebe-se um afastamento entre um dos oxigênios e um dos hidrogênios (O1 e H1) em cálculos MP2 e CCSD com a função de base 6-31Gs e triple zetas e em MP2 com a quadruples, uma aproximação em cálculos B3LYP com as funções de base 6-311Gs e triple zetas e em cálculo HF com as quadruples zeta, enquanto as demais não apresentaram modificações aparentemente.

Entre o mesmo oxigênio (O1) e outro hidrogênio (H2) considera-se que houve uma repulsão em cálculos B3LYP, MP2 e CCSD com as 6-31Gs, em MP2 e CCSD com as triple zetas e em MP2 com as quadruple zetas e aproximação somente em HF com quadruple zetas, enquanto nos demais permaneceram iguais.

Entre o mesmo oxigênio (O1) e outro hidrogênio (H3), somente os cálculos HF com 6-31Gs, triple e quadruple zetas apresentaram um afastamento desses átomos, sendo todos os demais apresentam uma diminuição na distância destes. Este hidrogênio (H3) está, supostamente, entre os átomos de oxigênio, então tem-se ideia de que se H3 afasta de O1 ele poderia estar se aproximando de O2 e vice-versa, onde a maioria dos cálculos concordam mas em alguns casos como em cálculos CCSD com as funções de base de Pople apesar de ambas ligações serem diminuídas, nota-se uma variação maior mesmo que bem pequena no ângulo H3O2O1.

Contudo, estes dados informam a diferença entre as funções de base com e sem funções difusas, onde as quadruple zetas apresentam a menor variação e a semelhança das pCGHFs com a cc-pVQZ indicam uma tendência das pCGHFs difusas determinarem resultados tão bons a um custo computacional bem inferior, influenciando, de forma positiva, a busca pela adição de expoentes selecionados da própria função de base. Assim, os expoentes selecionados da própria função de base são mostrados na Tabela 13 e na Tabela 14, a seguir:

Tabela 13: Combinações dos expoentes selecionados da função de base do oxigênio

Fç	pCGHF1	pCGHF1.1	pCGHF1.1a	pCGHF1.2	pCGHF1.2a	pCGHF1.3	pCGHF1.4
1d	2,06	2,06	2,06	2,06	2,06	2,06	2,06
2d	0,86	0,86	0,86	0,86	0,86	0,86	0,35
3d	-----	0,35	0,35	0,35	0,35	0,35	0,05
4d	-----	-----	-----	0,13	0,13	0,13	-----
5d						0,05	
1f	2,06	2,06	2,06	2,06	2,06	2,06	0,86
2f		0,86	0,35	0,86	0,86	0,86	0,13
3f				0,13	0,05	0,13	
4f						0,05	

Tabela 14: Combinações dos expoentes selecionados da função de base do oxigênio

Fç	pCGHF2	pCGHF2.1	pCGHF2.1a	pCGHF2.2	pCGHF2.2a
1d	2,06	2,06	2,06	2,06	2,06
2d	0,86	0,86	0,86	0,86	0,86
3d	-----	0,35	0,35	0,35	0,35
4d	-----	-----	-----	0,13	0,13
5d	-----	-----	-----	-----	-----
1f	0,86	0,86	0,86	0,86	0,86
2f	-----	0,35	0,13	0,35	0,35
3f	-----	-----	-----	0,13	0,05
4f	-----	-----	-----	-----	-----

Ao selecionar expoentes da própria função de base como foi obtido no trabalho de mestrado “Uma regra para a polarização de funções de base geradas pelo Método da Coordenada Geradora”, observa-se que a adição de funções difusas não satisfaz as expectativas desde a primeira adição em mod.1 e mod.2, resultando valores de energia bem diferentes das alcançadas usando B3LYP com pCGHFs, o qual se assemelha com os obtidos com MP2 e CCSD (Tabela 8), conforme mostrado nas Tabelas 15 a 17 a seguir:

Tabela 15: Energia (Hartree) e tempo de otimização usando B3LYP com funções de base geradas pelo método da Coordenada Geradora e suas combinações de funções difusas adicionadas

	pCGHF_mod1	pCGHF_mod1.1	pCGHF_mod1.1a	pCGHF_mod1.2
ENERGIA	-152,9492792	-152,6643473	-152,6689589	-152,6743242
CPU	10min 39seg	5min 51seg	9min 41seg	19min 17seg

Tabela 16: Energia (Hartree) e tempo de otimização usando B3LYP com funções de base geradas pelo método da Coordenada Geradora e suas combinações de funções difusas adicionadas

	pCGHF_mod1.2a	pCGHF_mod1.3	pCGHF_mod1.4	pCGHF_mod2
ENERGIA	-152,6708205	-152,6746569	-152,6550024	-152,9486206
CPU	18min 48seg	52min 40seg	10min 37seg	16min 58seg

Tabela 17: Energia (Hartree) e tempo de otimização usando B3LYP com funções de base geradas pelo método da Coordenada Geradora e suas combinações de funções difusas adicionadas

	pCGHF_mod2.1	pCGHF_mod2.1a	pCGHF_mod2.2	pCGHF_mod2.2a
ENERGIA	-152,6868595	-152,6638123	-152,6638123	-152,6638123
CPU	15min 49seg	5min 33seg	5min 34seg	5min 35seg

Apesar de todas as alterações e adições de funções difusas nas pCGHFs dos átomos de oxigênio e hidrogênio para realizar cálculos de otimização usando o B3LYP do dímero de água, o valor de energia piorou na primeira adição de funções difusas. Assim, buscou-se uma nova forma de seleção de expoentes recombinaados com funções difusas mostrados na Tabela 18, a seguir:

Tabela 18: Combinações dos expoentes selecionados da função de base do oxigênio

Fç	pCGHF0	pCGHF0.1	pCGHF0.2
1d	2,23	2,23	2,23
2d	0,80	0,80	0,80
3d	-----	0,31	0,31
4d	-----	-----	0,13
5d			
1f	1,4	1,4	1,4
2f		0,526	0,526
3f			0,238

Esta nova forma de seleção de expoentes mostra que a adição de uma função difusa na função de polarização d e uma na f são suficientes para melhorar a energia, mas a adição de duas funções difusas não causas o mesmo efeito, como pode ser visto na Tabela 19, a seguir:

Tabela 19: Energia (Hartree) e tempo de otimização usando B3LYP com funções de base geradas pelo método da Coordenada Geradora e suas combinações de funções difusas adicionadas

	pCGHF_mod0	pCGHF_mod0.1	pCGHF_mod0.2
ENERGIA	-152,9498711	-152,9516923	-152,6913453
CPU	9 min 48seg	32 min 52 seg	21min 30 seg

Então, este trabalho permite uma forma colaborativa de construir funções de base dos elementos do primeiro período da Tabela Periódica, a qual adição de funções difusas tem como finalidade corrigir erros significativos de energia e outras propriedades moleculares que podem ocorrer quando o elétron está longe da densidade remanescente, ou seja, quando as funções de base não têm a flexibilidade necessária para descrever uma ligação fraca e assim, obter a energia mais alta dos orbitais moleculares de ânions, estados eletrônicos altamente excitados e complexos supramoleculares livres porque tendem descrever densidades eletrônicas espacialmente muito mais difusas do que várias combinações de orbitais moleculares.

Capítulo V: Conclusões

A aparente segurança da matemática e o desejo de outras técnicas (Físicas e Químicas) em alcançar semelhante segurança é uma das principais motivações na busca da representação correta da natureza. Por esse motivo, em geral, a verdade matemática além da lógica, permite considerar que as funções de base geradas pelo Método da Coordenada Geradora indicam ser uma excelente alternativa por oferecer o melhor custo benefício perante as funções de base mais comuns, utilizadas neste trabalho como critério de comparação.

Todos os resultados, aqui obtidos, evidenciam o interesse pela velocidade, simplicidade e eficiência de cálculos como algo de extrema importância, onde a adição das funções de polarização e difusas colaboram significativamente nas propriedades eletrônicas.

O entendimento deste estudo de funções de base depende da compreensão que se tem de propriedades, meios, formas, conteúdo e representação ao serem obtidas, não implicando que o problema tenha sido solucionado, devido a eventuais complicações e contramedidas que podem aparecer na construção das demais funções de base ao longo da Tabela Periódica. Porém, indica meios estratégicos de solução.

Referências Bibliográficas

1. Chattopadhyay, P., et al., *Illustration of the generator coordinate method in terms of model problems. Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei*, 1978. 285(1): p. 10.
2. Silva, A.B.F.d., H.F.M.d. Costa, and M. Trsic, *Universal gaussian and Slater-type bases for atoms H to Xe based on the generator coordinate Hartree-Fock method -- I. ground and certain low-lying excited states of the neutral atoms. Molecular Physics: An International Journal at the Interface Between Chemistry and Physics*, 1989. 68(2): p. 433 - 445.
3. Silva, A.B.F.d.a.T., M., *Gaussian- and Slater-type bases for ground and certain low-lying excited states of positive and negative ions of the atoms H through Xe based on the generator coordinate Hartree-Fock method. Canadian Journal of Chemistry*, 1996. 74: p. 9.
4. DaCosta, H.F.M., et al., *On the implicit integral character of Roothaan's expansion. The European Physical Journal D - Atomic, Molecular, Optical and Plasma Physics*, 1999. 5(3): p. 375-380.
5. BARBOSA, R.C. and A.B.F. DA SILVA, *A new proposal for the discretization of the Griffin-Wheeler-Hartree-Fock equations. Molecular Physics*, 2003. 101(8): p. 5.
6. COMARJUNIOR, M., *Geração de conjuntos de base gaussianos contraídos e polarizados para átomos da primeira fila da tabela periódica para aplicação em cálculos ab initio de propriedades atômicas e moleculares*, Instituto de Química de São Carlos. 2005, Universidade de São Paulo: São Carlos. p. 86.

7. Krishnan, R., et al., *SELF-CONSISTENT MOLECULAR-ORBITAL METHODS .20. BASIS SET FOR CORRELATED WAVE-FUNCTIONS*. **Journal of Chemical Physics**, 1980. 72(1): p. 650-654.
8. Freitas, L.C.G., *Prêmio Nobel de Química em 1998: Walter Kohn e John A. Pople*. **Química Nova**, 1999. 22(2).
9. Dunning, T.H., *Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. I. The atoms boron through neon and hydrogen*. **The Journal of Chemical Physics**, 1989. 90(2): p. 17.
10. Wilson, A.K., T. vanMourik, and T.H. Dunning, *Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations .6. Sextuple zeta correlation consistent basis sets for boron through neon*. **Journal of Molecular Structure-Theochem**, 1996. 388: p. 339-349.
11. Hartree, D.R., *The Wave Mechanics of an Atom with a Non-Coulomb Central Field. Part I. Theory and Methods*. **Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society**, 1928. 24(1): p. 89-110.
12. Roothaan, C.C.J., *New Developments in Molecular Orbital Theory*. **Reviews of Modern Physics**, 1951. 23(2): p. 69.
13. Fock, V., *Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems*. **Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei**, 1930. 61(2): p. 22.
14. Slater, J.C., *Atomic Shielding Constants*. **Physical Review**, 1930. 36(1): p. 57-64.
15. Boys, S.F., *Electronic Wave Functions. I. A General Method of Calculation for the Stationary States of Any Molecular System*. **Proceedings of the Royal Society**, 1950. 200(1063): p. 542-554.
16. Shavitt, I. and M. Karplus, *GAUSSIAN-TRANSFORM METHOD FOR MOLECULAR INTEGRALS .I. FORMULATION FOR ENERGY INTEGRALS*. **Journal of Chemical Physics**, 1965. 43(2): p. 398-&.

17. Silva, A.B.F.d., *Bases universais geradas pelo método da coordenada geradora Hartree-Fock e suas aplicações em cálculos de propriedades atômicas e moleculares*, Instituto de Física e Química e São Carlos. 1990, Universidade de São Paulo (USP): São Carlos.
18. Easton, R.E., et al., *The MIDI! basis set for quantum mechanical calculations of molecular geometries and partial charges. Theoretical Chemistry Accounts: Theory, Computation, and Modeling* **Theoretica Chimica Acta**, 1996. 93(5): p. 21.
19. Li, J., C.J. Cramer, and D.G. Truhlar, *MIDI! basis set for silicon, bromine, and iodine. Theoretical Chemistry Accounts: Theory, Computation, and Modeling* **Theoretica Chimica Acta**, 1998. 99(3): p. 5.
20. Cramer, C.J., *Essentials of Computational Chemistry - Theories and Models*. 2002, Chichester, West Sussex, England: **Jhons Wiley & Sons Ltd**. 542.
21. Szaboo, A. and N.S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry - Introduction to Advanced Eletronic Structure Theory*. 1996, Mineola, **New York: Dover Publications**, Inc. 466.
22. Mueller, M., *Fundamentals of Quantum Chemistry - Molecular Spectroscopy and Modern Eletronic Structure Computations*. 2002, New York, Boston, Dordrecht, London, Moscow: **Kluwer Academic Publishers**. 265.
23. Levine, I.N., *Química Cúantica*. 5ª edição ed. 2001, Madrid: **Pearson Educación, S.A.** 736.
24. Elsasser, W.M., *Sur le principe de Pauli dans les noyaux*. **Journal Physique Radium** 1933. 4(10): p. 8.
25. Elsasser, W.M., *Sur le principe de Pauli dans les noyaux - II*. **J. Phys. Radium** 1934. 5(8): p. 9.
26. Guggenheimer, K., *Remarques sur la constitution des noyaux atomiques - I*. **Journal Physique Radium**, 1934. 5(6): p. 4.

27. Johnson, K.E., *Independent-particle models of the nucleus in the 1930s*. **American Journal of Physics**, 1992. 60(2): p. 9.
28. Oldenberg, O. and W.G. Holladay, *Introdução à Física Atômica e Nuclear*. 1971, São Paulo: **Edgard Blücher LTDA**. 384.
29. Mayer, M.G. and J.H.D. Jensen, *Elementary theory of nuclear shell structure. Structure of matter series*. 1955, New York: **Wiley**.
30. Bohr, N., *Neutron Capture and Nuclear Constitution*. *Nature*, 1936. 137(3461): p. 5.
31. ALMEIDA, E. and L. TAUHATA, *Física Nuclear*. 1981, Rio de Janeiro: **Guanabara Dois**.
32. Bohr, N. and J.A. Wheeler, *The Mechanism of Nuclear Fission*. **Physical Review**, 1939. 56(5): p. 25.
33. Griffin, J.J. and J.A. Wheeler, *Collective Motions in Nuclei by the Method of Generator Coordinates*. **Physical Review**, 1957. 108(2): p. 311.
34. Hill, D.L. and J.A. Wheeler, *Nuclear Constitution and the Interpretation of Fission Phenomena*. **Physical Review**, 1953. 89(Copyright (C) 2010 The American Physical Society): p. 1102.
35. Mohallem, J.R., *A further study on the discretisation of the Griffin-Hill-Wheeler equation*. **Zeitschrift für Physik D Atoms**, 1986. 3.
36. Lathouwers, L., *The generator coordinate representation in an natural state formalism*. **Annals of Physics**, 1976. 102(2): p. 24.
37. Galetti, D. and A.F.R. de Toledo Piza, *Numerical treatment of the Griffin-Hill-Wheeler equation*. **Physical Review C**, 1978. 17(2): p. 774.

38. Trsic, M. and A.B.F.d. Silva, *Eletronic atomic and molecular calculations: applying the generator coordinate method*. 2007, Amsterdam: **Elsevier**.

39. DaCosta, H.F.M., et al., *On the implicit integral character of Roothan's expansion*. **Eur Phys Journal D**, 1999. 5(3): p. 5.

40. Frisch, M.J.T., G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Montgomery, Jr., J. A.; Vreven, T.; Kudin, K. N.; Burant, J. C.; Millam, J. M.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Barone, V.; Mennucci, B.; Cossi, M.; Scalmani, G.; Rega, N.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Klene, M.; Li, X.; Knox, J. E.; Hratchian, H. P.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Ayala, P. Y.; Morokuma, K.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Zakrzewski, V. G.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cui, Q.; Baboul, A. G.; Clifford, S.; Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Gonzalez, C.; and Pople, J. A., *Gaussian 03* **Wallingford CT**. 2004.

41. David, R.L., *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. 1997-1998, New York: **CRC Press**.