Geração de Conjuntos de Funções de Base
Gaussianos para Metais de Transição do Sc - Zn a
partir do Método da Coordenada Geradora
Polinomial

Ana Cristina Mora Tello

SERVIÇO DE PÓS-GRADUAÇÃO DO IQSC-USP

Data de Depósito:

Assinatura: _____

Ana Cristina Mora Tello

**Geração de Conjuntos de Funções de Base Gaussianos
para Metais de Transição do Sc - Zn a partir do Método da
Coordenada Geradora Polinomial**

Tese apresentada ao Instituto de Química de São Carlos – IQSC-USP, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Química – Físico - Química. *EXEMPLAR DE DEFESA*

Área de Concentração: Físico Química

Orientador: Prof. Dr. Albérico Borges Ferreira da Silva

**USP – São Carlos
Agosto de 2016**

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Prof. Prof. Johannes Rüdiger Lechat
e Seção Técnica de Informática, IQSC/USP,
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

T634g Tello, Ana Cristina Mora
 Geração de Conjuntos de Funções de Base Gaussianos
 para Metais de Transição do Sc - Zn a partir do
 Método da Coordenada Geradora Polinomial / Ana
 Cristina Mora Tello; orientador Albérico Borges
 Ferreira da Silva. - São Carlos - SP, 2016.
 82 p.

 Tese (Doutorado - Programa de Pós-Graduação em
 Ciências Química) - Instituto de Ciências Matemáticas
 e de Computação, Universidade de São Paulo, 2016.

 1. Coordenada Geradora Polinomial. 2. Bases
 Metais de Transição. 3. Conjuntos de Base Gaussianos.
 I. Silva, Albérico Borges Ferreira da, orient. II.
 Título.

Ana Cristina Mora Tello

**Generation of Gaussians Basis Sets for atoms from Sc to Zn
by means of the Polynomial Generator Coordinate Method**

Doctoral dissertation submitted to the Instituto de
Química de São Carlos – IQSC-USP, in partial
fulfillment of the requirements for the degree of
the Doctorate Physical Chemistry. *EXAMINATION
BOARD PRESENTATION COPY*

Concentration Area: Chemistry

Advisor: Prof. Dr. Albérico Borges Ferreira da Silva

USP – São Carlos

*Em memoria do meu pai
Você me deu asas e me fez voar
Eu sou tudo que sou, porque você me amou*

AGRADECIMENTOS

Quero aqui expressar meus agradecimentos a todos que colaboraram, direta ou indiretamente, para a realização deste trabalho. Em especial:

Ao Prof. Dr. Albérico Borges Ferreira Da Silva, meu orientador, a quem agradeço imesamente pela confiança depositada em mim para desenvolver este projeto de pesquisa e pela orientação;

Aos Profs. Drs. Fernando Rei Ornellas e Antonio Sampaio de Oliveira Filho, por disponibilizar o programa MOLPPRO;

Ao professor Julio César Arce Clavijo, pelo incentivo e comentários durante a elaboração desta tese;

Ao Instituto de Química de São Carlos - USP, pela facilidade no uso de seus equipamentos;

Ao Centro de Ciências Matemáticas Aplicadas à Indústria (CeMEAI) por facilitar o uso dos recursos computacionais do cluster Euler do ICMC-USP;

Aos colegas do grupo de Química Quântica, pelo companherismo e amizade: Amanda, Aline, Laise, Júlia, Célio, Genisson, e Felipe;

Aos funcionários da Química Estrutural e da Secretaria de Pós-Graduação, por seu profissionalismo e estar sempre dispostos a ajudar;

À CNPQ, pela bolsa concedida.

*“Na ciência tentamos informar as pessoas,
de um modo que seja entendido por todos,
alguma coisa que ninguém sabia até então.
Na poesia fazemos exatamente o oposto.”
(Paul Dirac)*

RESUMO

MORA, A. C.. **Geração de Conjuntos de Funções de Base Gaussianos para Metais de Transição do Sc - Zn a partir do Método da Coordenada Geradora Polinomial.** 2016. 82 f. Tese (Doutorado em Química – Físico - Química) – Instituto de Química de São Carlos (IQSC/USP), São Carlos – SP.

Conjuntos de funções de base Gaussianos são desenvolvidos para os átomos da primeira fila dos metais de transição Sc - Zn. Esses conjuntos de base foram construídos por meio do método da Coordenada Geradora Hartree-Fock (GCHF - Generator Coordinate Hartree-Fock) baseado em uma expansão polinomial de grau 3 para discretizar as equações Griffin-Wheeler-Hartree-Fock. Neste procedimento, a maneira na qual as equações são discretizadas está baseada em uma malha de pontos flexíveis não igualmente espaçada para cada uma das simetrias orbitais requeridas para descrever os átomos estudados, a diferença do método GCHF original é que a malha é igualmente espaçada para todas as simetrias. Inicialmente, foi gerado um conjunto de base balanceado consistindo de $23s17p13d$ funções gaussianas primitivas. A partir deste, um conjunto padrão de qualidade 7Z na valência foi construído e, posteriormente, enriquecido com grupos de funções de polarização e gerando assim: $pGCHF - 7Z - 2f1g$, $pGCHF - 7Z - 3f2g$ e $pGCHF - 7Z - 3f2g1h$. Energias atômicas Hartree-Fock para os dois estados eletrônicos de menor energia, para os átomos do Sc - Zn, foram calculadas com nossos conjuntos e comparadas com valores da energia numérica. Os resultados apresentaram um erro máximo de 1.02 mHartree, demonstrando a capacidade desta expansão polinomial no desenvolvimento de conjuntos de base acurados para átomos dos metais de transição (MT) 3d.

Cálculos em nível da Teoria do Funcional da Densidade (DFT - Density Functional Theory), utilizando nove diferentes funcionais, foram realizados com nossos conjuntos de base. A energia eletrônica total e propriedades incluindo: geometrias otimizadas, comprimentos de ligação e, frequências vibracionais, foram examinadas para um conjunto de sistemas moleculares (hidretos, dicloreto, dímeros, trímeros e óxidos de metais de transição). Os resultados são comparados com valores teóricos obtidos com conjuntos de base cc-pVnZ (n= Q ou 5) e com valores experimentais, quando disponíveis na literatura. Os resultados mostram que os valores de energia total cc-pV5Z, podem ser atingidos com nossos conjuntos de base com um menor número de funções de polarização. Outros cálculos moleculares dão resultados aproximados com valores experimentais e valores de referência DFT/cc-pV5Z. O ponto mais importante para ser mencionado é que os conjuntos de base da coordenada geradora requerem somente uma pequena fração de tempo computacional para alcançar a convergência, quando comparados com cálculos DFT/cc-pVQZ e DFT/cc-pV5Z.

Palavras-chave: Coordenada Geradora Polinomial, Bases Metais de Transição, Conjuntos de Base Gaussianos.

ABSTRACT

MORA, A. C.. **Geração de Conjuntos de Funções de Base Gaussianos para Metais de Transição do Sc - Zn a partir do Método da Coordenada Geradora Polinomial**. 2016. 82 f. Tese (Doutorado em Química – Físico - Química) – Instituto de Química de São Carlos (IQSC/USP), São Carlos – SP.

Gaussian basis set functions have been constructed for the atoms of the first row of the transition metals from Sc to Zn. These basis sets were built by means of the Generator Coordinate Hartree-Fock (GCHF) method based on a polynomial expansion of degree 3 for the discretization of the Griffin-Wheler-Hartree-Fock equations. In this procedure, the equations were discretized through a mesh which is not equally spaced for each one of the orbital symmetries required to describe the atoms studied in this work, differently from the original method, in which the mesh is equally spaced for all symmetries. At first, it was generated a minimal basis set consisting of 23s17p13d primitive functions. Starting with this pattern set was constructed a set of 7Z quality in the valence and then, this one was enriched with polarization functions classified as: 2f1g, 3f2g y 3f2g1h, which originated 3 sets of basis functions namely: pGCHF-7Z-2f1g, pGCHF-7Z-3f2g y pGCHF-7Z-3f2g1h. Hartree-Fock energies for the atoms Sc-Zn were calculated with our basis sets, for the two electronic states with the lowest energy and compared with values of numerical energy. The maximum error presented for the results was 1.02mH, showing the ability of this polynomial expansion to create accurate basis sets for atoms of third-rows transition metals.

Density Functional Theory (DFT) calculations using a set of nine functionals were realized with our basis sets. The total electronic energy and properties such as: optimized geometries, bond distances and vibrational frequencies were calculated for a set of molecules (hydrides, dichlorides, dimers, trimers and oxides). The obtained values were compared with theoretical values obtained with calculations using the basis set cc-pVnZ and with some experimental values found in the literature. The outcomes showed that reference values of the total electronic can be reproduced by our basis sets, although ours have a less degree of polarization. Other molecular calculations yield results very close to experimental values and reference theoretical values calculated with DFT/cc-pV5Z. The most important point to be mentioned here is that our generator coordinate basis sets require only a tiny fraction of the computational time when compared to DFT/cc-pV5Z calculations.

Key-words: Polynomial Generator Coordinate, Transition Metal Bases, Gaussian Basis Sets.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Metodologia empregada no desenvolvimento de conjuntos de base através do método pGCHF.	40
Figura 2 – $\Delta\Omega_{min}^w$ em função do número atômico Z , com $w = s, p, d$ para uma base estendida de tamanho 23s17p13d.	68
Figura 3 – $\Delta\Omega_1^w$ em função do número atômico Z , com $w = s, p, d$ para uma base estendida de tamanho 23s17p13d.	68
Figura 4 – $\Delta\Omega_2^w$ em função do número atômico Z , com $w = s, p, d$ para uma base estendida de tamanho 23s17p13d.	69
Figura 5 – $\Delta\Omega_3^w$ em função do número atômico Z , com $w = s, p, d$ para uma base estendida de tamanho 23s17p13d.	69
Figura 6 – Expoentes de Polarização - 2f1g - em função do número atômico Z , para o GBS pCGHF-7Z.	70
Figura 7 – Expoentes de Polarização - 3f2g - em função do número atômico Z , para o GBS pCGHF-7Z.	70
Figura 8 – Expoentes de Polarização - 3f2g1h - em função do número atômico Z , para o GBS pCGHF-7Z.	71
Figura 9 – Comparação dos expoentes de polarização -2f1g-gerados neste trabalho com os expoentes da base cc-pVTZ	72
Figura 10 – Comparação dos expoentes de Polarização -3f2g1h- gerados neste trabalho com os expoentes da base cc-pVQZ	72
Figura 11 – Erro absoluto medio da energia eletrônica total para HMTs obtidas com a base pGCHF - 7Z - 3f2g1h relativo as energias de referência cc - pVQZ e cc - pV5Z	74
Figura 12 – Tempo de cpu para HMT obtidos com diferentes funcionais com as bases cc-pV5Z e pCGHF-7Z-3f2g1h	76
Figura 13 – Tempo de cpu para HMT obtidos com diferentes funcionais com as bases cc-pV5Z e pCGHF-7Z-3f2g1h	76

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Coeficientes e expoentes para as GTFs primitivas para o átomo de Sc	51
Tabela 2 – Coeficientes e expoentes para as GTFs primitivas para o átomo de Sc	51
Tabela 3 – Energia Hartree-Fock não relativista para os estados $4s^2 3d^{n-2}$ e $4s^1 3d^{n-1}$ comparados com energias HF numéricas, para a base estendida $23s17p13d$.	65
Tabela 4 – Energia Hartree-Fock não relativista geradas com os GBSs $pGCHF-7Z$ em diferentes níveis de polarização comparadas com valores energia NHF. . . .	67
Tabela 5 – Comparação da composição dos conjuntos de base cc-pVnZ(n=Q e 5) e pGCH-7Z	73
Tabela 6 – Comprimento de ligação (A) calculados com diferentes funcionais para HMT e erro MEA a partir de valores experimentais.	77
Tabela 7 – Comprimento de ligação (A) e frequências vibracionais harmônicas (cm^{-1}) calculadas em nível de teoria DFT e valores experimentais para moléculas lineares MCl_2	79
Tabela 8 – Comprimento de ligação (A) e frequências vibracionais harmônicas (cm^{-1}) calculadas em nível de teoria DFT, e valores experimentais para moléculas diatômicas homonucleares de MT.	80

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

5Z	Quíntupla Zeta
cc	Consistentes em Correlação
AGBSs	Conjuntos de Base Gaussianos Adaptadas
ANO	Orbitais Atômicos Naturais
BLYP	Becke gradient corrected exchange and Lee-Yang-Parr gradient corrected correlation energy
BSSE	erro de superposição de base
CGTF	Função do Tipo Gaussianiana Contraída
CGTFs	Funções do tipo Gaussianas Contraídas
CLOA	Combinação Linear de Orbitais Atômicos
CPU	Central united
DFT	Density Functional Theory
DFT - Density Functional Theory	Teoria do Funcional da Densidade
DI	Integral Discretization
DZ	Dupla Zeta
ESIT	equação de Schrödinger independente do tempo
FTGs	Funções do Tipo Gaussianas
GBSs	Conjuntos de Base Gaussianos
GCHF - Generator Coordinate Hartree-Fock	Coordenada Geradora Hartree-Fock
GGA	Aproximações de Gradiente Geralizado
HMTs	Hidretos de Metais de Transição
IC	Interação de Configurações
IGCHF	Coordenada Hartree-Fock Melhorado
LDA	Aproximação de Densidade Local
MGGA	meta-GGA
MO	Orbitais Moleculares
MT	Metais de Transição
MT	metais de transição
pc	consistentes em polarização
pGCHF	Método da Coordenada Geradora Hartree-Fock Polinomial
PGTF	Gaussianiana Primitiva

PID Discretização Integral Polinomial
PW86 ,
QZ Quádupla Zeta
SCF Campo Autoconsistente
STFs Funções do Tipo Slater
STO Orbitais do tipo Slater
TOGBSs .. conjuntos de base triplo-otimizados
TZ Tripla Zeta
UBGSs ... conjuntos de base Gaussianos Universais

SUMÁRIO

1	Introdução	23
2	Objetivos	29
3	Funções de Base	31
3.1	Conjuntos de Funções de Base	31
3.1.1	<i>Introdução</i>	31
3.1.2	<i>Orbitais Hidrogenóides</i>	32
3.1.3	<i>Funções do Tipo Slater</i>	32
3.1.4	<i>Funções do Tipo Gaussianas</i>	33
3.1.4.1	<i>Base Contraída</i>	35
3.1.5	<i>Bases Mínimas</i>	35
3.1.6	<i>Bases de Valência Dividida</i>	36
3.1.7	<i>Funções de Polarização</i>	36
3.1.8	<i>Funções Difusas</i>	37
3.1.9	<i>Bases Igualmente Temperadas</i>	37
4	Metodologia	39
4.1	Introdução	39
4.2	Método Hartree Fock	40
4.3	Geração de funções primitivas	43
4.3.1	<i>Método da Coordenada Geradora</i>	44
4.3.2	<i>O Método da Coordenada Geradora Hartree-Fock</i>	45
4.3.2.1	<i>Discretização Integral e a Troca de Rótulos</i>	47
4.3.2.2	<i>Discretização Polinomial</i>	48
4.4	Contração do Conjunto de Base estendida	49
4.4.1	<i>Aprimoramento do conjunto contraído</i>	52
4.4.2	<i>Polarização do conjunto de base</i>	53
4.4.2.1	<i>Correlação eletrônica</i>	53
4.4.3	<i>Método Simplex</i>	55
4.5	Avaliação dos GBSs	55
4.6	Teoria do Funcional da Densidade	56
4.6.1	<i>Formalismo DFT</i>	56
4.6.1.1	<i>Teoremas de Hohenberg e Kohn</i>	57

4.6.1.2	<i>Equações de Kohn-Sham</i>	58
4.6.1.3	<i>Funcionais de Troca e Correlação</i>	60
4.6.1.4	<i>Funcionais híbridos</i>	61
4.6.2	Recursos Computacionais	61
5	Resultados	63
5.1	Construção do Conjunto de Base	63
5.1.1	<i>Conjunto de Base estendido</i>	63
5.1.2	<i>Estudo dos Parâmetros do Método pGCHF</i>	66
5.1.3	<i>Estudo dos Expoentes de Polarização</i>	70
5.2	Avaliação dos Conjuntos de Funções de Base	73
5.2.1	<i>Energia Eletrônica</i>	73
5.2.2	<i>Hidretos de Metais de Transição</i>	76
5.2.3	<i>Dímeros e Trímeros Homonucleares de Metais de Transição</i>	78
5.2.4	<i>Outros Sistemas Moleculares</i>	79
5.2.4.1	<i>Outros sistemas Moleculares</i>	79
6	Conclusões	81

INTRODUÇÃO

O advento da mecânica quântica no início do século passado, conseguindo interpretações de fenômenos em escala reduzida dos átomos e partículas, que não haviam sido possíveis com as predições da Física Clássica, fazem desta uma teoria imprescindível na compreensão detalhada da matéria, convertendo-se na base e fundamento da química moderna, e também dos grandes avanços tecnológicos atuais. O termo *Mecânica Quântica* foi utilizado pela vez primeira por Marx Born em 1924, no seu trabalho intitulado: "Sob a Mecânica Quântica (Zur Quantummechanik)". Foram o físico alemão Max Plank (1858-1947) com seus estudos da energia que irradia dos corpos quentes, não relexantes, conhecidos como "corpos negros"; J. J. Thompsom com a descoberta do elétron em 1897 e o seu modelo de estrutura atômica apresentado em 1904; Enerst Rutherford, em 1911, com sua classificação das particula radioativas e comprovação da existência e importância do núcleo; Albert Einstein, com os seus aportes sobre a radiação e desenvolvimento do conceito de fotón em 1905; e Niels Borh, em 1913, com o seu novo modelo do átomo e a quantização da energia, aqueles que revolucionaram os campos da matéria e a energia com respeito à sua natureza e contribuíram ao desenvolvimento da mecânica quântica. Formulou-se quase simultaneamente, em 1926, mas em forma independente e com uma linguagem matemática pelo físico Austríaco Edwing Schrödinger (1887-1961) quem chamou essa de mecânica ondulatória e fez um tratamento em termos de equações diferenciais. O britânico Paul Dirac (1902-1984) por sua vez, chamou essa de teoria da transformação, considerando-lhe uma generalização da mecânica matricial e mecânica ondulatória, e o alemão Werner Heisenberg (1901-1976) quem também utilizou matrizes.

A mecânica quântica representa, de maneira explícita, os elétrons em seus cálculos, tornando possível a investigação de propriedades moleculares dependentes da distribuição eletrônica, com destaque para as reações químicas. O ponto de partida para a mecânica quântica é a equação de Schrödinger, descrevendo o movimento de uma partícula através do espaço como uma função do tempo e das coordenadas. Para sistemas independentes do tempo, resolve-se a equação de

Schrödinger independente do tempo (ESIT), cuja resolução só é possível mediante aproximações (exceto para sistemas de duas partículas interagentes, como o caso do próton e o elétron do átomo de hidrogênio).

Com o objetivo de possibilitar o estudo de sistemas maiores, tem-se introduzido uma série de simplificações dentre as que destaca-se a aproximação de Born-Oppenheimer, na qual considera-se o movimento dos núcleos muito mais lento que o movimento dos elétrons, isto sob o argumento físico da diferença de massa entre o elétron e o núcleo. Outras simplificações são as representações da função de onda em termos dos orbitais moleculares, e a expressão destes orbitais como uma Combinação Linear de Orbitais Atômicos (CLOA) ou funções de base.

Várias metodologias básicas permitem a obtenção da função de onda, dentre elas as *ab-initio* (??),(??) as quais empregam o formalismo quântico em forma rigorosa, não empregando parâmetros empíricos além das grandezas físicas mais elementais. O método do Campo Autoconsistente (SCF) e o método de Hartree-Fock (??), o mais simples dentre os *ab-initio*, baseia-se no teorema variacional (??) e procura calcular a função de onda por minimização da energia do sistema. Assim, a função de onda é calculada considerando cada elétron independente e movimentando-se em um campo devido aos núcleos e a um campo médio criado pelos demais elétrons, desprezando a interação elétron-elétron individualmente (correlação eletrônica) o que gera uma subestimação da repulsão eletrônica.

A maneira mais simples de incluir a correlação eletrônica é através da Interação de Configurações (IC). Para isto, representa-se o estado eletrônico fundamental da molécula por uma mistura de todos os estados eletrônicos possíveis (cálculos full-CI). Em geral, o CI permite obter a descrição não relativística mais completa possível de um sistema molecular.

Entretanto, existem metodologias baseadas na aproximação da DFT (??), as quais estão fundamentadas nos teoremas de Hohenberg-Kohn que demonstram a existência de um funcional da densidade eletrônica que determina a energia do estado fundamental do sistema. Além disso, a densidade eletrônica pode ser representada como a soma de N densidades de orbitais monoelétrônicos, o que faz com que os cálculos DFT possam ser facilmente aplicáveis. A partir destas ideias, calcula-se a energia eletrônica como a soma de vários termos que são função da densidade eletrônica ρ .

Na prática, para a realização de cálculos atômicos e moleculares, a função de onda é uma aproximação algébrica na qual os orbitais atômicos são expandidos em funções de base, tais como Funções do Tipo Slater (STFs) ou Funções do Tipo Gaussianas (FTGs). O objetivo de um conjunto de base é fornecer uma representação de alta qualidade dos orbitais moleculares (ou a densidade eletrônica) com o menor tempo computacional possível.(??),(??) Assim, a qualidade

dos resultados depende da precisão e do tamanho da base escolhida.

Por volta de 1986, o método CGHF foi apresentado por Mohallem, (??) como uma nova alternativa para a geração de funções STFs e GTFs. Esta metodologia foi utilizada na geração de conjuntos de base Gaussianos Universais (UBGSs) (??),(??),(??),(??) e Conjuntos de Base Gaussianos Adaptadas (AGBSs). (??) Algumas aplicações de conjuntos de base gerados com o GCHF em cálculos *ab-initio* de átomos e moléculas têm sido reportadas na literatura, mostrando que essa metodologia é uma excelente estratégia no desenvolvimento de conjuntos de base. (??)

Uma versão modificada do método CGHF foi proposta por Jorge e de Castro em 1999, (??) chamada do método Coordenada Hartree-Fock Melhorado (IGCHF) e tem sido utilizada para gerar Conjuntos de Base Gaussianos (GBSs) precisos para átomos e moléculas. (??) Os conjuntos gerados com essa metodologia foram chamados conjuntos de base triplo-otimizados (TOGBSs).

Outrossim, o grupo do professor Albérico Borges Ferreira Da Silva, IQSC-USP, desenvolveu uma versão do método CGHF associado com a Discretização Integral Polinomial (PID) chamado de Método da Coordenada Geradora Hartree-Fock Polinomial (pGCHF).(??) O pCGH foi concebido buscando-se uma melhor descrição da camada de valência, o que faz com que o número de funções necessárias para polarizar o conjunto de base seja mínimo e, como consequência, o custo computacional diminui.

Autalmente, o pGCHF vem sendo utilizado por nosso grupo na geração de GBSs com diferentes níveis de polarização, para átomos das primeira e segunda filas da tabela periódica.(??) Os resultados obtidos em cálculos quânticos moleculares nesses trabalhos apresentam uma boa qualidade no que diz respeito a acurácia, e também no tempo computacional dos cálculos realizados quando comparados com GBSs tradicionais.

Sistemas moleculares contendo Metais de Transição (MT) apresentam uma ampla riqueza química. O estudo de propriedades eletrônicas *ab-initio* deste tipo de sistemas altamente relevantes no desenvolvimento de novos materiais, na compreensão de processos catalíticos em nível biológico e problemas do meio ambiente, tem sido possível graças aos avanços no desenvolvimento de diferentes GBSs. Seguindo o princípio de exclusão de Pauli, os átomos estudados neste trabalho apresentam configurações eletrônicas de orbitais *d* de camada aberta, o que lhes confere uma habilidade única para estabilizar diferentes sistemas químicos. Porém, no estudo teórico deste tipo de sistemas, tanta diversidade representa um grande desafio e compromisso quando deseja-se fazer uma representação exata dos efeitos de correlação eletrônica dos elétrons mais externos, assim como também da alta densidade de estados eletrônicos, especialmente

quando tais descrições chegam a serem altamente dependentes do conjunto de base de uma partícula escolhida para representar os orbitais atômicos. Além disto, o custo computacional em termos de CPU, vem a ser um fator importante no estudo de sistemas com alto número de elétrons.

Diferentes GBSs são reportados na literatura para os MT do Sc-Zn. A popular série de GBSs de valência dividida, estilo $k\text{-}lmG$, (???????) onde nesta notação o inteiro k indica o número de Gaussianas primitivas que fazem parte de uma simples função (contraída), que representa os orbitais das camadas internas. O l e m , correspondem ao grau de contração das partes interna e externa dos orbitais de valência, respectivamente. Os mais populares desta série são os conjuntos de menor tamanho 3-21G (??) até os conjuntos polarizados 6-31G*, que contém uma função de polarização tipo f . (??) O sucesso desta série de GBSs deve-se ao seu baixo custo computacional, quando utilizadas ainda em sistemas de muitos elétrons, porém, são geralmente utilizadas em cálculos preliminares, pois descrevem pobremente os sistemas com MT.

Modificações parciais da conhecida família de GBSs proposta por Ahlrichs e colaboradores, (??) deram lugar a uma família de GBSs geradas para dar um erro de superposição de base (BSSE) semelhante para quase todos os átomos da tabela periódica, para um tipo de função dada, e, embora elas não converjam sistematicamente ao limite CBSConjunto de Base Completa, conjuntos de diferentes níveis de qualidade-precisão chamados de: Def2-SV, Def2-TZV e Def2-QZV, encontram-se disponíveis na literatura. (??) Para estes GBSs, dois diferentes tipos de polarização foram desenvolvidas, P e PP. Os GBSs com polarização P destinam-se para cálculos em nível de teoria HF e DFT, enquanto que aqueles com polarização PP, são utilizados em métodos pós-HF. A calibração deste conjunto foi feita com um grupo de 300 moléculas que representam a maioria dos elementos em seus estados de oxidação comum.

Jorge e colaboradores apresentaram uma sequência hierárquica de GBSs, de qualidade dupla e tripla, DZP e TZP, respectivamente, mais funções de polarização, para átomos do K até o Kr, (????). Na metodologia empregada na construção destes GBSs, inicialmente os expoentes para os orbitais de simetria s , p e d dos átomos, são gerados com o método IGCHF (??) e, além disso, totalmente otimizados com o intuito de melhorar a energia HF total. O esquema de contração segmentada foi utilizado para construir os conjuntos contraídos. Os expoentes de polarização foram determinados por otimização da energia em cálculos correlacionados de camada aberta restrita em nível da teoria de perturbação de Moller-Plesset de segunda ordem (MP2). Funções difusas do tipo s , p e d foram adicionadas aos conjuntos de base DZP e TZP gerados para os átomos neutros e, posteriormente, otimizados para a energia HF do ânion. Em seguida, uma função de polarização foi adicionada a cada conjunto de polarização f e g presente no conjunto de bases do átomo neutro. Tais expoentes foram otimizados para a energia MP2 de camada aberta restrita do ânion no estado fundamental, gerando, assim, os conjuntos aumentados ADZP e ATZP para os átomos do Sc-Zn. Realizaram-se cálculos HF,

MP2, e DFT para avaliar a qualidade destes conjuntos. Por outro lado, Noro e colaboradores, (???) geraram GBSs, não relativísticos, nZP (n = D, T, Q), que incorporam eficientemente correlações eletrônicas do caroço e da valência. Estes GBSs, embora sejam compactos preveem uma descrição balanceada dos estados eletrônicos $4s^2 3d^{m-2}$ e $4s^1 3d^{m-1}$ em nível HF, para todos os átomos dos MT do Sc-Zn. Versões aumentadas com funções difusas também são conhecidas para esta família de GBSs.

No que se refere a GBSs do tipo Orbitais Atômicos Naturais (ANO), distinguem-se os propostos por ???. Neste caso, os ANOs foram construídos mediando as matrizes da densidade de uma partícula de três configurações eletrônicas, d^n , $d^{n-1}s$ e $d^{n-2}s^2$ para o átomo neutro, o estado fundamental para o catión, e o estado fundamental do átomo neutro em um campo externo. Os coeficientes de contração das primitivas são escolhidos dependendo do número de ocupação dos orbitais naturais. Os GBSs resultaram em um conjunto de base bem balanceado descrevendo adequadamente propriedades tais como potenciais de ionização, polarizabilidade e espectro de valência.

Por sua vez, Jensen apresentou uma hierarquia de conjuntos de funções de base: consistentes em polarização (pc) (??). O conjunto de primitivas tem sido otimizado para o estado $s^2 d^m$ em conexão com gradientes de energia BLYP com respeito ao para aplicações onde funções difusas são relevantes estão os conjuntos pc aumentados chamados de aug-pc- n . Na notação designada para esta família o $n=1,2,3,4$ indica o grau de polarização da base. Os conjuntos pc- n aproximam-se de forma sistemática ao limite HF e à DFT para cálculos moleculares. A otimização dos expoentes e os coeficientes de contração foi realizada utilizando o funcional Becke gradient corrected exchange and Lee-Yang-Parr gradient corrected correlation energy (BLYP). A calibração dos conjuntos pc- n foi feita por comparação de valores de energia de atomização e momento de dipolo para um grupo de 80 moléculas obtidos em cálculos em nível da teoria DFT/BLYP, incluindo mais de 5 grupos de famílias de conjuntos de funções de base. (??) Os resultados mostram que para a família pc- n , o erro do conjunto de base é menor ou comparável com o apresentado pelas outras alternativas existentes, além disso, esses conjuntos estão entre os menores em termos de número de primitivas e funções contraídas.

Na atualidade, um dos grandes avanços no desenvolvimento de bases gaussianas é o conseguido por Dunning e colaboradores (??) com a geração de conjuntos que descreverem todos os elétrons do átomo, convergêem sistematicamente ao limite HF e também ao limite de CBS em cálculos correlacionados. Conjuntos Consistentes em Correlação (cc) foram construídos sob aproximações empíricas da observação do incremento da energia de correlação quando funções primitivas de maior momento angular são adicionadas a um conjunto de funções HF do caroço, observando que cada função em uma camada contribui em quantidades muito semelhantes à energia de correlação em um cálculo atômico. isso levou à definição de cc-pVnZ, onde $n=D, T, Q, 5$ indica a qualidade da base classificada em termos do mais alto momento angular.

Peterson e colaboradores constuíram conjuntos *cc* para os MT do Sc-Zn (??) utilizando como estratégia para a otimização dos orbitais HF de simetria *d* a média da energia HF dos três estados eletrônicos: $4s^2 3d^{n-2}$, $4s^1 3d^{n-1}$ e $3d^n$, com exceções para Cu ($m=11$), onde somente os dois primeiros estados foram considerados e para Zn ($m=12$) onde apenas o último estado eletrônico foi utilizado. Já para a otimização dos expoentes de polarização de valência, a média da energia CISD destes mesmos estados foi utilizada como parâmetro, com as mesmas exceções para Cu e Zn. Esta família de funções *cc* apresentam previsões termoquímicas e espectroscópicas de alta qualidade, porém seu alto grau de polarização reflete em um alto custo computacional.

Como exposto acima, existe uma grande quantidade de famílias de conjuntos de base para os átomos do Sc-Zn sendo utilizadas atualmente, portanto, o grande desafio no desenvolvimento de novos conjuntos de funções de base foca-se em duas características prioritárias: o erro de conjunto de Base e o custo computacional. Novos conjuntos de base somente propostos somente serão viáveis de serem aceitos, se eles apresentarem um erro de conjunto de base mais baixo do que aqueles apresentado pelos conjuntos já existentes e com um custo computacional semelhante, ou caso contrário, erros de conjunto de base semelhante com custo computacional mais baixo. Dentre deste contexto, neste trabalho prentede-se avaliar a eficácia do pGCHF no desenvolvimento de GBSs para MT, isto é, obter conjuntos de tamanho menor ou comparável com os seus GBSs homólogos. Os novos GBSs propostos, além de descreverem adequadamente sistemas atômicos e moleculares para MT, devem apresentar preferivelmente menor custo computacional quando comparados com GBSs tradicionais disponíveis na literatura, como tem ocorrido com os conjuntos de base obtidos com o pGCHF para os átomos da primeira e segunda filas da tabela periódica.

No capítulo 2 apresenta-se o objetivo geral deste trabalho, como também as metas mais específicas que nos conduziram a atingir o objetivo desejado. No capítulo 3, definem-se os diferentes tipos de funções de base e bases mais utilizadas na literatura. A metodologia junto com os formalismos dos métodos ao longo deste trabalho apresentam-se no capítulo 4. No capítulo 5, apresentam-se os conjuntos de bases Gaussianas geradas neste trabalho, e os resultados da aplicação das mesmas no cálculo de propriedades atômicas e moleculares. Os valores obtidos são comparados com valores teóricos e experimentais quando disponíveis na literatura. Finalmente, no Capítulo 6, far-se-á as considerações finais.

OBJETIVOS

Gerar novos conjuntos de funções de base Gaussianas não relativísticas para átomos da primeira série dos metais de transição, por meio do método da Coordenada Geradora Polinomial, para serem aplicados em cálculos *ab-initio* de propriedades de estrutura eletrônica em átomos e moléculas, e que apresentem resultados de alta qualidade e eficiência computacional, quando comparados com conjuntos de base tradicionais. Mais especificamente:

- Determinar os coeficientes e expoentes das funções gaussianas primitivas fazendo uso do programa ATOMSCF modificado, que inclui a versão polinomial do método da Coordenada Geradora.
- Determinar o número ótimo de funções gaussianas primitivas que melhor descrevem cada uma das simetrias orbitais de base mínima dos átomos da primeira série dos metais de transição do Escândio ao Zinco.
- Definir a qualidade da base, realizando diferentes combinações lineares dos conjuntos de base mínima, por meio da metodologia do método de contração geral.
- Definir diferentes conjuntos de expoentes de polarização para os conjuntos de funções de base. Neste caso, a correlação eletrônica é inserida em nível de teoria da CISD.
- Avaliar a qualidade dos conjuntos de base gerados, por meio de cálculos da energia eletrônica do estado fundamental e excitado de cada átomo.

- Comparar a qualidade dos resultados obtidos com os conjuntos de base gerados com as bases do tipo cc-pVnZ, em nível de teoria do Funcional da Densidade com diferentes funcionais, testando propriedades dependentes da energia.

FUNÇÕES DE BASE

3.1 Conjuntos de Funções de Base

3.1.1 Introdução

Orbitais atômicos resultam como soluções à equação de Shrödinger quando aplicada a um átomo, ou seja, um orbital atômico é uma função de onda para um elétron no átomo. O termo orbital atômico foi posteriormente substituído por "*funções de base*" ϕ_i , ou "*contrações*", quando apropriado. Ou seja, uma função de base corresponde à descrição matemática de orbitais atômicos. No caso de moléculas, os orbitais são chamados de Orbitais Moleculares (MO) e combinações lineares de funções de base de uma partícula são utilizadas para construir os MO viabilizando os cálculos quânticos de sistemas de muitos elétrons. Assim, diferentes métodos de mecânica quântica molecular, dentre eles os relacionados com cálculos SCF, CI, teoria de perturbações ou campo de cluster, precisam de uma escolha adequada de *funções de base* para ser iniciados e garantir a qualidade dos resultados. Em forma matemática, orbitais moleculares escrevem-se como:

$$\phi_i = \sum_{\mu=1}^n c_{\mu i} \chi_i \quad (3.1)$$

onde ϕ_i é o i -ésimo orbital molecular, $c_{\mu i}$ são os coeficientes da combinação linear, χ_i é o μ i -ésimo orbital atômico e n , o número total de orbitais atômicos.

Nos anos imeditamente seguintes à introdução do método HF, fizeram-se inúmeros estudos na busca de funções que pudessem melhor representar tanto os orbitais atômicos como moleculares. Os trabalhos resultaram nas funções do tipo Slater (??) chamadas de orbitais tipo Slater Orbitais do tipo Slater (STO) devido a sua grande similaridade com os orbitais atômicos para o átomo de Hidrôgenio, e também nas funções tipo Gaussianas .

3.1.2 Orbitais Hidrogenóides

Nos primeiros intentos no desenvolvimento da química computacional, a seleção pelo tipo de função de base recaiu naturalmente sob as funções hidrogenóides, uma vez que elas têm sido obtidas como uma solução exata da equação de Schrodinger não relativística, correspondendo às funções orbitais para um elétron. As funções hidrogenóides em coordenadas polares tem a forma:

$$\begin{aligned}\chi_{n,l,m}(r, \theta, \varphi) &= R_{n,l}(\theta, \varphi) Y_{l,m}(\theta, \varphi) \\ &= \left[\left(\frac{2Z}{na_0} \right)^3 \frac{(n-l-1)!}{2n(n+l)!} \right]^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{\alpha r}{2}} (\alpha r) L_{n-l-1}^{2l+1}(\alpha r) Y_{l,m}(\theta, \varphi),\end{aligned}\quad (3.2)$$

com Z sendo o número atômico, a_0 é o raio de Bohr, n, l, m representando os números quânticos principal, angular e magnético, respectivamente, o termo $L_{n-l-1}^{2l+1}(\alpha r)$ representa os polinômios de Laguerre, e $Y_{l,m}(\theta, \varphi)$, os harmônicos esféricos. As funções hidrogenóides formam um conjunto de base ortogonal, e não foram muito utilizadas devido à dificuldade na resolução de algumas integrais de energia.

3.1.3 Funções do Tipo Slater

Na descrição da função de onda atômica, duas características devem ser consideradas quando se deseja construir uma solução aproximada. Primeiro, o decaimento exponencial da densidade eletrônica a distâncias afastadas do núcleo. Segundo, a densidade do elétron em um orbital do tipo s apresenta uma cúspide, ou seja, a derivada da função tem de ser diferente de zero na região próxima do núcleo. Em 1930, Slater (??) propôs a utilização de uma função sem "nós" para representar a característica principal da parte radial e um orbital atômico.

Funções satisfazendo ambas as duas características são as funções STF, o que fez o seu uso amplamente útil. As funções STFs são funções sem nós.

No caso de sistemas simples, moléculas diatômicas, cada MO pode representar-se como uma combinação linear de STO centrados nos núcleos atômicos e tem a forma:

$$\phi_i(\eta, n, l, m, r, \theta, \phi) = N r^{n-1} e^{-\zeta r} Y_l^m(\theta, \phi), \quad (3.3)$$

neste caso, N é uma constante de normalização, ζ é o expoente, geralmente determinado variacionalmente, r, θ e ϕ são as coordenadas esféricas e Y_l^m são harmônicos esféricos representando a parte do momento angular que descreve a "forma" do orbital. Os números quânticos principal, momento angular e magnético são denotados por n, l , e m , respectivamente.

Em sistemas poliatômicos, orbitais STFs são centrados em cada um dos átomos, assim, sistemas de três átomos, devem ser tratados com integrais de três, dois e um centro, já para sistemas maiores, integrais de até quatro centros, no máximo, devem de ser consideradas e avaliadas

numericamente. As integrais de dois elétrons, repulsão eletrônica ($rs|tu$), por exemplo, onde as funções de base $\phi_r(1)$, $\phi_s(1)$, $\phi_t(1)$, $\phi_{ru}(1)$ encontram-se centradas cada uma em diferentes núcleos, requerem a avaliação de integrais de quatro centros, enquanto o termo H_{rs}^{core} por sua parte, requer integrais de um ou dois centros. (??). O custo computacional deste tipo de calculo é muito caro, o que faz com que este tipo de funções tenha sido pouco utilizado.

3.1.4 Funções do Tipo Gaussianas

Com o intuito de solucionar tal dificuldade, o uso de GTFs para os orbitais atômicos na função de onda CLOA no lugar dos orbitais STO, foi proposta por Boys, (??). O sistema de coordenadas polares esféricas é a escolha natural para cálculos atômicos SCF, neste sistema de coordenadas as GTFs primitivas são definidas como:

$$g_{p\lambda\alpha}(r, \theta\phi) = R_{\lambda p}(r)Y_{\lambda p}(\theta, \phi), \quad (3.4)$$

$$R_{\lambda p}(r) = N(n_p, \alpha_p)r^{n_p-1}e^{-\alpha_p r^2}, \quad (3.5)$$

$$N(n, \alpha) = 2^{n+1}[(2-1)!!!]^{-1/2}(2\pi)^{1/4}\alpha^{(2n+1)/4}, \quad (3.6)$$

Os $R_{\lambda p}(r)$ são normalizados como:

$$\int_0^\infty [R_{\lambda p}(r)]^2 r^2 dr = 1. \quad (3.7)$$

Em coordenadas cartesianas, as GTFs são definidas como:

$$g_{p,l,m,n}(x,y,z) = N(l, \alpha_p)N(m, \alpha_p)N(n, \alpha_p)x^l y^m z^n e^{-\alpha r^2} \quad (3.8)$$

$$N(l, \alpha) = (2\pi)^{1/4}[(2l-1)!!!]^{-1/2}\alpha^{[l+(1/2)]/2}, \quad (3.9)$$

$g_{p,l,m,n}$ é normalizada como:

$$\int_{-}^{+} \int_{-}^{\infty} \int_{-}^{\infty} [f_{p,l,m,n}(x,y,z)]^2 dx dy dz = 1 \quad (3.10)$$

Explicitamente,

$$\text{tipo s: } l+m+n=0, \longrightarrow e^{-\alpha r^2}; \quad (3.11)$$

$$\text{tipo p: } l+m+n=1, \longrightarrow (x,y,z)e^{-\alpha r^2}; \quad (3.12)$$

$$\text{tipo d: } l+m+n=2, \longrightarrow (x^2, y^2, z^2, xy, yz, zx)e^{-\alpha r^2}; \quad (3.13)$$

$$\text{tipo f: } l+m+n=3, \longrightarrow (x^3, y^3, z^3, x^2y, x^2z, y^2x, y^2z, z^2x, z^2y, xyz)e^{-\alpha r^2}. \quad (3.14)$$

As GTFs cartesianas têm sido escolhidas para cálculos para cálculos moleculares uma vez que Uma gaussiana cartesiana átomo-centrada, define-se como:

$$g_{p,l,m,n}(x,y,z) = Ne^{-\alpha r^2} x^l y^m z^n, \quad (3.15)$$

onde N é a constante de normalização, α é chamado de *expoente*, e l , m e n são valores inteiros não negativos, cuja soma $L = l + m + n$ relaciona-se com o número quântico de momento angular e a simetria orbital. Funções Gaussianas da forma XX, são chamadas de Gaussiana Primitiva (PGTF). As Gaussianas primitivas derivam-se por meio de cálculos atômicos (Hartree Fock, por exemplo), variando os seus expoentes até minimização da energia eletrônica total. (??) Em outros casos, os expoentes são relacionados uns com os outros através de alguma equação e os parâmetros desta equação são otimizados. (??)

Diferentemente das STFs, o comportamento das GTFs está longe de se aproximar a um AO, uma vez que as funções GTF não apresentam cúspide sob o núcleo, isto é, a dependência com r^2 confere características especiais às GTFs, no caso quando $r = 0$ a derivada da função torna-se nula, resultando em uma representação pobre dos orbitais atômicos. Por outro lado, para valores grandes de r ($r \rightarrow \infty$) o rápido decaimento das GTF faz com que a parte mais afastada da função de onda em relação ao núcleo seja representada em forma inadequada, sendo necessário utilizar uma combinação linear de várias gaussianas para alcançar uma representação satisfatória dos AOs. Neste ponto, tem de ser lembrado que o número de integrais de dois elétrons a serem avaliadas é proporcional à quarta potência do número de funções de base. Aliás, o incremento de um maior número de GTFs é compensado com o fato de facilitar o cálculo de integrais bi-eletrônicas, pois o produto de duas gaussianas centradas em diferentes núcleos é igual a uma única gaussiana centrada em um terceiro ponto entre os dois núcleos. (??). O lucro é, então, uma diminuição no tempo de cálculo, fazendo das GTFs uma melhor opção na construção de conjuntos de funções de base quando comparados com as STFs.

Com o intuito de diminuir o tempo computacional mais uma estratégia é implementada quando utilizadas GTFs, a função de base espacial é escrita como uma combinação linear normalizada de um número finito de gaussianas, onde os coeficientes da expansão permanecem fixos durante o cálculo, diminuindo assim o número de parâmetros a serem otimizados. Tal expansão é chamada de Funções do tipo Gaussianas Contraídas (CGTFs) e tem a forma:

$$\chi_i = \sum_j d_{ij} g_j, \quad (3.16)$$

em que os d_{ij} correspondem aos coeficientes da expansão e g_j às gaussianas primitivas. Em uma base contraída tanto os coeficientes como os parâmetros descrevendo cada função primitiva permanecem fixos durante o cálculo, ao passo que o número de parâmetros a serem otimizados diminui.

3.1.4.1 Base Contraída

Sabendo que a demanda computacional dos cálculos moleculares depende do número de funções utilizadas para a avaliação da matriz de Fock (N^4) e para a sua diagonalização (N^3), geralmente tenta-se trabalhar com o menor número possível de funções, não esquecendo-se, porém, que o tamanho da base também determina a qualidade dos resultados.

Querendo diminuir o tamanho da base, CGTFs são construídas a partir de combinações lineares de um conjunto de gaussianas primitivas g_i previamente geradas, com isto o tamanho da base original é diminuído. As funções resultantes são chamadas agora de funções GTFs contraídas e são escritas como:

$$\chi(\text{CGTF}) = \sum_i^k a_{ii}(\text{PGTF}), \quad (3.17)$$

onde as g_i são funções gaussianas cartesianas normalizadas centradas no átomo e a_i , os coeficientes da contração. O uso de CGTF é preferível, pois o número de coeficientes variacionais a serem determinados durante o cálculo é reduzido. Contudo, conjuntos de base contraídos tornam-se menos flexíveis que as bases originais, posto que não existe maneira em que as bases consigam ajustar o seu tamanho a diferentes ambientes moleculares. A escolha dos coeficientes da contração tem de ser feita de maneira a ponderar a perda de precisão e o ganho de tempo computacional. A contração é especialmente benéfica no tratamento dos orbitais que descrevem os elétrons mais internos, posto que estes precisam de um número considerável de funções gaussianas para descrever de maneira apropriada a função de onda nas regiões perto do núcleo.

3.1.5 Bases Mínimas

A abordagem mais simples, considerada econômica (em termos de tempo computacional), consiste em utilizar uma base mínima que contém apenas uma única função de base para representar cada um dos orbitais da camada interna e da camada externa ocupados no átomo em seu estado fundamental. Por exemplo, uma base mínima para o átomo de C, cuja configuração eletrônica corresponde a $1s^2 2s^2 2p^2$, considera cinco funções, das quais 2 são funções s, ($1s$ e $2s$) e 3 funções p ($2p_x$, $2p_y$, e $2p_z$). Os conjuntos de base mínima, embora não forneçam resultados quantitativos de alta qualidade, são utilizados em estudos qualitativos de estruturas eletrônicas moleculares em sistemas de tamanho considerável, devido ao baixo custo computacional. Seja dito de passagem, o uso de funções STO em conjuntos de base mínima torna-se uma condição necessária para equilibrar o limitado número de funções utilizadas na descrição dos sistemas. O mais popular é o conjunto STO- n G, onde n representa o número de primitivas na contração (??) Com o objetivo de aprimorar os resultados das propriedades químicas e físicas, conjuntos de maior tamanho foram desenvolvidos.

Estendidas

Nesta base, cada uma das funções da base mínima é representada por um determinado número de funções que diferem entre si em seus expoentes ζ . Desta maneira, em uma base Dupla Zeta (DZ) cada orbital atômico ou molecular são representados como uma combinação linear de duas funções de base. Por tanto, o tamanho da base vem a ser exatamente o dobro do conjunto de base mínima. Analogamente, definem-se as bases Tripla Zeta (TZ) como aquelas que contém três vezes o número de funções da base mínima, e assim por diante. Podem ser construídas funções Quáduple Zeta (QZ), Quíntuple Zeta (5Z), etc. Nesta ordem de ideias, uma base DZ para o átomo de Carbono, contém quatro funções s ($1s, 1s', 2s$ e $2s'$) e 6 funções p ($2p_x, 2p'_x, 2p_y, 2p'_y, 2p_z$ e $2p'_z$), totalizando 10 funções de base.

3.1.6 Bases de Valência Dividida

A contribuição dos AOs do caroço para as propriedades físicas e químicas associadas às ligações é quase desprezável, enquanto que AOs de valência são os responsáveis na formação das ligações químicas. Sob essa argumentação, as funções de valência dividida (??) são construídas tomando cuidado especial com a descrição dos orbitais de valência. Assim, AOs dividem-se em duas regiões: uma parte mais interna e compacta e uma mais externa e difusa, a região interna sendo descrita por uma única gaussiana contraída, enquanto que o tamanho da base dos orbitais de valência é diferente. Isto é, a região de valência divide-se ainda em uma parte interna e outra externa. Novamente, a parte interna da valência sendo descrita por uma Gaussiana contraída e a parte externa, por uma ou mais Gaussianas primitivas. Os coeficientes das regiões internas e externas podem ser variados independentemente durante a construção dos MOs, com isto o tamanho do AO pode variar entre os limites definidos pelas funções internas e externas. Um conjunto 3-21G, por exemplo, indica que os orbitais do caroço são representados por três Gaussianas, enquanto os orbitais internos e externos de valência consistem de duas e uma Gaussianas, respectivamente.

3.1.7 Funções de Polarização

Os conjuntos de base dividida permitem mudar o tamanho dos orbitais, mas não a sua forma. Na formação de moléculas, os AOs comprometidos nas ligações sofrem deformações de forma e têm seus centros de carga deslocados. Para garantir uma boa descrição desta "polarização", adicionam-se funções cujos números quânticos são maiores que o l máximo da camada de valência do estado fundamental de cada átomo. Tal base é chamada de polarização; (??) e funciona da seguinte forma, por exemplo, os conjuntos de base polarizada agregam funções d aos átomos da segunda fila e funções f aos MT, e alguns deles funções p ao átomo de hidrogênio. O conjunto de base 6-31G* faz referência ao conjunto de base 6-31G com funções d adicionadas aos átomos pesados e o conjunto de base 6-31G**, funções d agregadas aos átomos pesados e funções p ao átomo de hidrogênio. Conjuntos com maior grau de polarização são importantes no cálculo de propriedades químicas, como energia de dissociação, momento de dipolo, etc. Este é o

caso dos conjuntos *cc* de Dunning e colaboradores, que incluem o efeito de correlação eletrônica na determinação dos expoentes das funções de polarização. Para átomos de configuração de valência *d*, as funções de polarização vem a ser de simetria *f,g,h*, etc. Geralmente, cada uma das funções de polarização é representada por apenas uma GTF. Uma base *cc-pVTZ* para os átomos da primeira fila dos MT apresentam funções de polarização do tipo *2f1g*, indicando que a base contraída tem sido enriquecida com mais 2 funções de simetria *f* e mais 1 função de simetria *g*.

3.1.8 Funções Difusas

Este tipo de funções permitem descrever uma região maior do espaço dos orbitais ocupados. Geralmente são empregadas para melhorar a representação de sistemas que tenham densidades eletrônicas à longas distâncias, como no caso de átomos metálicos em seu estado neutro, onde são utilizadas para descrever satisfatoriamente complexos metálicos, como no caso dos MT que possuem orbitais de simetria *d*, que têm características difusas, ou seja, possuem regiões de densidades eletrônicas significativas afastados do núcleo.

Os conjuntos de base com funções difusas são importantes em moléculas com pares livres de elétrons, ânions, dímeros com ligações de hidrogênio, sistemas em estados excitados, entre outros.

Os conjuntos 3.21*G* são formados a partir dos conjuntos 3-21G e 6-31G* pela adição de quatro funções altamente difusas (s, p_x, p_y, p_z) em cada átomo pesado. Os conjuntos 3-21++G* também incluem uma função altamente difusa em cada átomo de hidrogênio.

3.1.9 Bases Igualmente Temperadas

Conjuntos de base otimizados em energia requerem de um procedimento de otimização no qual todos os expoentes das funções primitivas sejam otimizados. E isto é extremamente custoso computacionalmente e pode ser feito só para um número limitado de PGTF ao mesmo tempo. A necessidade de evitar a otimização dos expoentes em cada novo problema popularizou o uso de funções contraídas, as quais são formadas a partir de uma sobreposição de várias funções gaussianas primitivas. A otimização das funções primitivas é comumente feita para ajustar uma certa propriedade do problema estudado, por exemplo, energia mínima, a forma assintótica da função de onda, etc. Uma desvantagem desses conjuntos é que as funções foram otimizadas para minimizar a energia do estado fundamental, sendo então apropriadas para descrever estados localizados. Porém, se deseja-se descrever estados deslocalizados, em particular estados de ressonância, os conjuntos contraídos devem ser aumentados com GTFs deslocalizadas. Como uma alternativa para adiar a otimização de todos os expoentes, vários métodos foram propostos: "well-tempered" (??), as expansões de expoentes como um polinômio de Klobukowski, (??) e a expansão de Peterson e Zhong usando polinômios de Legendre. (??) Todos estes métodos tratam de ajustar alguma forma funcional aos expoentes, com a esperança de que com poucos parâmetros,

sejam obtidos resultados próximos ao limite SCF evitando assim otimizar todos os expoentes. Reves e Harrison, (??) foram os primeiros em propor um conjunto de base Gaussiano igualmente temperado, baseado em um raciocínio intuitivo. Posteriormente, Ruedenberg e colaboradores propuseram este novamente. (??) Dessa vez, baseando-se em observações empíricas de que, quando os expoentes são otimizados totalmente, estes seguem um comportamento logaritmico quase linear. O nome igualmente temperada, provém da fórmula utilizada na determinação dos expoentes

$$\zeta_k = \alpha\beta^{k-1}, k = 1, 2, \dots, K, \quad (3.18)$$

onde α e β são os parâmetros variacionais (diferentes parâmetros para diferentes simetrias) e K é o número de funções de base para cada simetria atômica. Os ζ_k escolhidos formam uma progressão geométrica $\alpha, \alpha\beta, \alpha\beta^2, \dots$

As principais vantagens da utilização de bases igualmente temperadas são:

- Apenas dois parâmetros α e β por simetria atômica são otimizados.
- O conjunto de base se aproxima de um conjunto completo no limite $\alpha \rightarrow 0, \beta \rightarrow 1$ e $k \rightarrow \infty$.
- Para $\beta > 1$, as funções de base em geral são linearmente independentes.

Tempo depois foi proposta a construção de conjuntos de bases universal igualmente temperado com o objetivo de transferir integrais de um cálculo molecular para outro.

Conjuntos de base utilizando esta metodologia são os desenvolvidos por Huzinaga (??) em vários sistemas atômicos e esses cálculos indicaram que bases bem temperadas evitam problemas de dependência linear e rapidamente convergem para o mínimo de energia.

METODOLOGIA

4.1 Introdução

No procedimento geral para a geração de GBSs, o primeiro passo é a determinação do conjunto de primitivas que descrevem os átomos isolados. Para isto, os expoentes das funções gaussianas são variados em forma autoconsistente até a minimização da energia do átomo de interesse. Em algumas metodologias a otimização dos expoentes é feita de forma individual, enquanto que em outras os expoentes estão relacionados uns aos outros por alguma equação, e neste caso são os parâmetros dessas equações os que são otimizados. As primitivas obtidas não podem descrever adequadamente as deformações dos orbitais atômicos devido a presença de outros átomos na molécula. Para cálculos moleculares as gaussianas primitivas devem ser contraídas. Uma contração é conseguida por meio de uma combinação linear de primitivas gaussianas cujos coeficientes são fixos. Esta nova disposição das primitivas é chamada de Função do Tipo Gaussiana Contraída (CGTF) e tais CGTFs são chamadas de conjunto de base. Finalmente, às CGTFs são adicionados expoentes otimizados de momento angular maior que das simetrias de base mínima do átomo e este procedimento é conhecido como polarização da base. Neste capítulo apresentamos os métodos teóricos e programas de computador escolhidos para desenvolver cada uma das etapas requeridas na construção dos GBSs. De maneira geral a metodologia é apresentada no seguinte diagrama:

A seguir, a teoria de cada um dos métodos escolhidos neste trabalho é exposta. Inicialmente, é apresentado o formalismo do método HF fundamental para compreender outros métodos aqui empregados, por exemplo o método da Coordenada Geradora Hartree-Fock na sua versão polinomial utilizado na geração do conjunto de base estendida para cada átomo e também o método de Interação de configurações com excitações simples e duplas, utilizado para obter os expoentes de polarização. O método de contração gera a purificação dos conjuntos contraídos também são apresentados. Finalmente, apresenta-se a Teoria do Funcional da Densidade, utilizada para avaliar a eficácia e qualidade dos conjuntos de base desenvolvidos.

Figura 1: Metodologia empregada no desenvolvimento de conjuntos de base através do método pGCHF.

4.2 Método Hartree Fock

Se temos um sistema de m_a núcleos e n elétrons, o problema consiste em resolver a equação de Schrödinger:

$$H\Phi = E\Phi \quad (4.1)$$

onde H é o operador hamiltoniano que contém os operadores de energia cinética e potencial do sistema, E é a energia total do sistema e Φ , a função de onda correspondente que contém a informação do sistema. De forma sucinta, o operador hamiltoniano para um sistema de m núcleos e n elétrons, expresso em unidades atômicas, tem a forma:

$$\hat{H} = -\sum_i^n \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_a^m \frac{1}{2M_a} \nabla_a^2 - \sum_i^n \sum_a^m \frac{Z_a}{r_{ia}} + \sum_i^n \sum_{j>i}^n \frac{1}{r_{ij}} + \sum_a^m \sum_{b>a}^m \frac{Z_a Z_b}{R_{ab}}, \quad (4.2)$$

onde M_a é a massa reduzida do núcleo a , Z_a é o número atômico do núcleo a , ∇_i^2 e ∇_a^2 , operadores laplacianos associados à energia cinética dos i elétrons e dos a núcleos, respectivamente. O terceiro termo corresponde a atração coulombiana entre os elétrons e núcleos, enquanto o quarto e quinto termos representam a repulsão elétron-elétron e núcleo-núcleo, respectivamente.

Para sistemas complexos, a equação de Schrödinger complica-se tanto que é impossível de se resolver. Portanto, tem-se que recorrer a algumas aproximações baseadas em propriedades físicas dos sistemas.

A primeira é a aproximação de Born-Oppenheimer ?? que assume que os elétrons se movimentam muito mais rápido que os núcleos atômicos, em função da diferença de massa entre eles, o que faz com núcleos possam ser considerados fixos em relação ao movimento dos elétrons. Desta maneira, o problema molecular passa a ser um problema eletrônico,

$$\hat{H}_{el} = -\sum_i^n \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_i^n \sum_{a=1}^m \frac{Z_a}{r_{ia}} + \sum_i^n \sum_{j>1}^m \frac{1}{r_{ij}}, \quad (4.3)$$

com

$$H_{ele} \phi_{ele} = E_{ele} \phi_{ele}, \quad (4.4)$$

e

$$E = E_{ele} + \sum_a^n \sum_{a=1}^{b>a} \frac{Z_a Z_b}{r_{ab}}, \quad (4.5)$$

para uma configuração definida. Nesta abordagem, a função de onda eletrônica e a energia do sistema dependem explicitamente das coordenadas nucleares dos elétrons e parametricamente das coordenadas nucleares.

Além disso, o método Hartree Fock, substitui a função de onda por uma representação em forma de produto de funções monoelétrônicas, ψ , que têm de cumprir as condições de uma função de onda qualquer, como ser normalizada e antisimétrica. Para isto, definem-se os orbitais de maneira tal que estejam normalizados e dado que o spin é uma propriedade relativística, no tratamento não relativístico impõe-se uma coordenada de spin. As funções monoelétrônicas correspondentes, uma vez, tem-se presente o spin são os spin-orbitais, produto da parte espacial e da função de spin. O cumprimento da antissimetria, condição do princípio de exclusão de Pauli (??) que estabelece que a função de onda seja antissimétrica respeito à permutação das coordenadas dos elétrons e o produto ser antissimetrizado, leva a escrever a função de onda como um determinante

$$\psi(x_1, x_2, \dots, x_n) = |\chi_1(1) \chi_2(2) \dots \chi_n(n)|, \quad (4.6)$$

Este determinante denomina-se determinante de Slater (??) e cada fila representa todas as possíveis combinações para cada elétron com os $n/2$ orbitais disponíveis. O fator inicial $\frac{1}{\sqrt{n!}}$ permite manter a condição de normalização. Lembrando que foram escolhidos spin-orbitais ortonormais, é possível supor que as funções monoelétrônicas cumprem esta propriedade:

$$\langle \phi_i | \phi_j \rangle = \delta_{ij} = \begin{cases} 1, & \text{se } i = j \\ 0, & \text{se } i \neq j \end{cases} \quad (4.7)$$

Supondo que se tenha um conjunto completo de funções monoelétrônicas, qualquer função de um elétron pode ser expandida de forma exata mediante a base:

$$\Phi(1) = \sum_i a_i \chi_i(1), \quad (4.8)$$

onde a_i são os coeficientes da combinação linear. Vale supor ainda, uma função de onda de dois elétrons, com a segunda coordenada (2) fixa, o que permite escrever, então:

$$\Phi(1, 2) = \sum_i a_i(2) \chi_i(1) = \sum_{ij} b_{ij} \chi_j(2) \chi_i(1), \quad (4.9)$$

a aplicação do princípio de antissimetria converte a expansão anterior em uma combinação linear de determinantes:

$$\Phi(1,2) = \sum_{i < j} b_{ij} |\chi_i \chi_j\rangle, \quad (4.10)$$

Generalizando, uma função polietrônica pode ser expandida exatamente em função de todos os determinantes construídos a partir de N funções monoelétrônicas:

$$\Phi = \sum_I c_I \Psi_I, \quad (4.11)$$

Outrossim, se a base inicial é completa, a expansão é exata. Naturalmente, o problema vem a ser a seleção de dito conjunto de base, sendo que a função de onda e a energia são dependentes da mesma.

O método Hartree Fock também substitui o operador Hamiltoniano pelo operador de Fock, onde considera-se a interação média entre os diferentes elétrons, ignorando as interações instantâneas. O operador de Fock, $\hat{F}$, é um operador de um elétron só, e a energia correspondente vem a ser a de um elétron em um orbital individual j . A equação de HF têm a forma:

$$\hat{F}(i) \psi_i(i) = \varepsilon_j \psi_j(i), \quad (4.12)$$

o operador de Fock consta de um termo denominado Hamiltoniano de "core" de um elétron,

$$\hat{H}^{core}(i) = \frac{h^2}{8\pi m_i} \nabla^2 - \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha} e^2}{r_{i\alpha}} \quad (4.13)$$

que representa a energia de um elétron i no campo de todos os núcleos e dos fatores de correção, o operador de Coulomb $\hat{J}$ e o operador de troca $\hat{K}$ que, respectivamente, quantificam a energia potencial de interação entre o elétron i e a nuvem de elétrons em torno dele e fornecem a antissimetria necessária que requer a função. Por tanto, o operador de Fock é:

$$\hat{F}(i) = \hat{H}^{core}(i) + \sum_{j=1}^n \left[2\hat{J}_j(i) - \hat{K}_j(i) \right], \quad (4.14)$$

o fator de 2 no operador de Coulomb deve-se a presença de 2 elétrons em cada orbital. Agora, como os operadores dependem das propriedades de outros elétrons, ou seja, da solução, o método exige um processo iterativo até chegar à convergência. Seja dito de passagem, o HF denomina-se de SCF.

Frente à dificuldade alcançada na metodologia HF, o físico holandês Clements Roothaan propôs que os orbitais moleculares fossem expressos como combinações lineares de funções monoelétrônicas simples e é a tais combinações lineares que chamamos de funções de base. Um orbital molecular define-se como:

$$\phi_j = \sum_{\mu=1}^m c_{\mu j} \chi_{\mu}, \quad (4.15)$$

onde j é o indicador orbital, μ o número de função de base e c o coeficiente da expansão orbital. O número de funções de base para representar exatamente o orbital molecular deveria ser infinito, mas na prática tem que ser escolhido um número finito, m , de funções de base. Outrossim, se m é o suficientemente grande e as funções χ são bem escolhidas, os orbitais moleculares podem ser representados com um erro desprezível. Com esta aproximação, a equação HF vem a ser:

$$\sum_{\mu} c_{\mu} \hat{F} \chi_{\mu} = \varepsilon_i \sum_{\mu} c_{\mu} \chi_{\mu}, \quad (4.16)$$

multiplicando pelo complexo conjugado das funções de base empregadas χ_v^* onde v vai de 1 até m e integrando no espaço total os dois termos, chega-se às equação de Roothaan:

$$\mathbf{FC} = \mathbf{SC}\varepsilon, \quad (4.17)$$

ou, equivalentemente:

$$\sum_{\mu=1}^m (F_{\mu v} - \varepsilon_j S_{\mu v}) c_{\mu} = 0$$

$j=1, \dots, n$

$$v = 1, \dots, m \quad (4.18)$$

com $F_{\mu v}$

$$F_{\mu v} \equiv \int \chi_v^* \hat{F} \chi_{\mu} dr \quad (4.19)$$

e $S_{\mu v}$

$$S_{\mu v} \equiv \int \chi_v^* \chi_{\mu} dr, \quad (4.20)$$

sendo r as coordenadas espaciais eletrônicas. Desta maneira, as equações de Roothaan formam um sistema de $n \times m$ equações homogêneas lineares simultâneas para as $n \times m$ incógnitas $c_{\mu j}$ onde μ é $1, 2, \dots, m$ e os coeficientes $c_{\mu j}$ descrevem o orbital molecular ϕ_j definido por Roothaan. Para que a solução não seja trivial, o primeiro fator do produto deve ser:

$$\det(F_{\mu v} - \varepsilon_j S_{\mu v}) = 0, \quad (4.21)$$

As raízes desta equação são então, as energias ε_i do orbital. A partir delas a energia total da molécula é obtida. A resolução das equações de Roothaan também é feita por iteração, uma vez o operador de Fock depende dos orbitais.

4.3 Geração de funções primitivas

O melhor conjunto de base não-contráído em um sentido energético pode ser construído por minimização da energia como uma função dos expoentes α , uma vez os coeficientes da expansão c_i são determinados variacionalmente por um procedimento SCF ???. A otimização dos

expoentes pode ser realizada utilizando algoritmos de minimização comuns, tais como Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno (BFGS) e simplex.?? Neste caso, todos os expoentes são otimizados e seja qual seja o método de otimização utilizado, somente será determinado um mínimo local. Em outras metodologias, a otimização é realizada diretamente utilizando os expoentes como variáveis, nesse caso os expoentes são gerados por meio de uma fórmula parametrizada, onde os parâmetros são otimizados no lugar dos expoentes. Exemplos destas metodologias são as bem temperadas e os polinômios de Legendre. Neste trabalho, o método pCGHF tem sido escolhido para a geração dos expoentes das GTFs, sendo descrito a seguir.

4.3.1 Método da Coordenada Geradora

O GCM foi introduzido pela primeira vez em 1953 por Hill e Wheeler com o objetivo de relacionar o movimento coletivo dos núcleos com o das partículas individuais. Posteriormente, em 1957, uma formulação variacional do método desenvolvida por Griffin e Wheeler foi reportada, assim como sua aplicação direta no estudo de excitações dilatacionais e quadrupolo do núcleo de O^{16} . Já em 1970, Wong (??, WongMCG) fez a relação do MCG com a equação de Schrödinger em um espaço truncado, tornando o MCG um método de aplicação geral. Na ideia de Hill e Wheeler [52], que posteriormente foi reformulada em forma simplificada por Griffin-Wheeler [55], a função de onda de tentativa para um cálculo variacional é dada pela superposição:

$$|\Psi(r)\rangle = \int f(\alpha) |\phi(r, \alpha)\rangle d\alpha, \quad (4.22)$$

onde r contém o conjunto de coordenada espaciais e de spin, α corresponde à coordenada geradora, $\phi(r, \alpha)$ é a função geradora e $f(\alpha)$ é a função peso desconhecida que deve ser determinada de modo a minimizar a energia do sistema para cada estado. Deste modo, $f(\alpha)$ assume um papel de parâmetro variacional e a energia pode ser escrita como um funcional de $f(\alpha)$:

$$E[f(\alpha)] = \frac{\langle \Psi(r) | H | \Psi(r) \rangle}{\langle \Psi(r) | \Psi(r) \rangle}, \quad (4.23)$$

onde H é o hamiltoniano do sistema e a condição $\frac{\delta E}{\delta f} = 0$ leva à equação de valores próprios de Griffin-Wheeler :

$$\int [H(\alpha, \beta) - ES(\alpha, \beta)] f(\beta) d\beta = 0, \quad (4.24)$$

onde

$$H(\alpha, \beta) = \langle \psi(r, \alpha) | H | \psi(r, \beta) \rangle, \quad (4.25)$$

e

$$S(\alpha, \beta) = \langle \psi(r, \alpha) | \psi(r, \beta) \rangle \quad (4.26)$$

são os núcleos de energia e recobrimento, respectivamente. Tanto H como S são hermitianos, portanto: $H^*(\alpha, \beta) = H(\alpha, \beta)$ e $S^*(\alpha, \beta) = S(\alpha, \beta)$. A resolução da GW fornece os autovalores das energias do sistema nos estados estacionários que têm a mesma simetria que $\psi(r, \alpha)$, além das

funções peso $f(\alpha)$ necessárias para resolver a equação de superposição (3.32) que fornecerá as funções de estado $\Psi(r)$. No que diz respeito a aplicação do MCG, existem algumas características determinantes para α e $\psi(r, \alpha)$ na modelagem do problema. A escolha da coordenada geradora, por exemplo, depende basicamente da natureza do problema físico que se deseja abordar, e geralmente opta-se pelo grau de liberdade mais importante para o sistema. Em problemas de espectroscopia, α es tipicamente o momento de multipolo, por exemplo.(?) Idealmente podem ser escolhidos n número de coordenadas geradoras para o mesmo sistema, mas o custo computacional aumenta com o quadrado do número de coordenadas geradoras. No caso das funções geradoras $\psi(r, \alpha)$, estas são escolhidas de forma tal que possuam as mesmas condições de contorno do problema de estudo e que sejam bem comportadas. A resolução da equação Griffin-Wheeler não é trivial, são poucos os exemplos de soluções analíticas, de modo que o uso de procedimentos numéricos mediante técnicas de discretização como o proposto por Mohallem, (?) são mais comuns.

4.3.2 O Método da Coordenada Geradora Hartree-Fock

A versão Hartree-Fock do método da Coordenada Geradora foi introduzido em 1986 por Mohallem e colaboradores, (?) como uma nova alternativa na geração de funções de base utilizando GTFs ou STFs. O método GCHF é uma formulação das equações Hartree-Fock baseada no MCG. Nesta abordagem, as equações de um elétron do determinante de Slater, são escritas a partir da equação:

$$\psi_i = \int \phi_i(1, \alpha) f_i(\alpha), \quad i = 1, \dots, n, \quad (4.27)$$

onde ψ_i são as funções geradoras, no caso deste trabalho GTFs, que agora dependem da coordenada geradora α que vem a ser os expoentes das GTFs, $f_i(\alpha)$ é a função peso que depende da coordenada geradora, e n , o número de funções de um elétron. Agora, com as equações de um elétron escritas como em 4.27, constroi-se uma função multieletrônica como um determinante de Slater:

$$\Psi(r_1, r_2, \dots, r_n) = |\Psi_1(r_1) \bar{\Psi}_1(r_2) \Psi_2(r_3) \bar{\Psi}_2(r_4) \dots \bar{\Psi}_{\frac{n}{2}}(r_n)|, \quad (4.28)$$

Aplicando a condição de minimização da energia com relação às funções peso $\frac{\delta E}{\delta f(\alpha)} = 0$, como feito no MCG original, chega-se às equações GHW-HF:

$$\int [F(\alpha, \beta) - \varepsilon_i S(\alpha, \beta)] f_i(\beta) d\beta = 0, \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (4.29)$$

Agora, o núcleo de Fock, $F(\alpha, \beta)$, tem uma estrutura definida, pois o hamiltoniano H aplicado no MCG-HF não é nada mais que o hamiltoniano eletrônico HF e, consequentemente os ε_i , são os valores próprios da energia HF . Os núcleos de Fock e de recobrimento, $S(\alpha, \beta)$, são expressos como:

$$F(\alpha, \beta) = h(\alpha, \beta) + \sum_j^n [2J_j(\alpha, \beta) - K_j(\alpha, \beta)], \quad (4.30)$$

e

$$S(\alpha, \beta) = \langle \phi_i(r_1, \alpha) | \phi_i(r_1, \beta) \rangle \quad (4.31)$$

Os núcleos de um elétron, $h(\alpha, \beta)$, e os núcleos de dois elétrons, de Coulomb $J_j(\alpha, \beta)$ e de troca $K_j(\alpha, \beta)$ são definidos como:

$$h(\alpha, \beta) = \langle \phi_i(r_1, \alpha) | h(r_1) | \phi_i(r_1, \beta) \rangle, \quad (4.32)$$

$$J_j(\alpha, \beta) = \int_j (\alpha') f_j(\beta') V(\alpha, \alpha'; \beta', \beta) d\alpha' d\beta', \quad (4.33)$$

$$K_j(\alpha, \beta) = \int_j (\alpha') f_j(\beta') V(\alpha, \alpha'; \beta', \beta) d\alpha' d\beta', \quad (4.34)$$

aqui o operador $h(r_1)$ contém o termo de energia cinética e energia potencial de atração elétron-elétron. Os termos $V(\alpha, \alpha'; \beta', \beta)$ e $V(\alpha, \alpha'; \beta', \beta)$, representam as integrais de Coulomb e de troca, respectivamente:

$$V(\alpha, \alpha'; \beta', \beta) = \langle \phi_i(r_1, \alpha) \phi_j(r_2, \alpha') | r_{12}^{-1} | \phi_j(r_2, \beta') \phi_i(r_1, \beta) \rangle, \quad (4.35)$$

e

$$V(\alpha, \alpha'; \beta', \beta) = \langle \phi_i(r_1, \alpha) \phi_j(r_2, \alpha') | r_{12}^{-1} | \phi_j(r_2, \beta') \phi_i(r_1, \beta) \rangle, \quad (4.36)$$

As equações GHW-HF são integradas em forma iterativa, e o processo começa propondo uma função peso $f_i(\alpha)$ inicial e estabelecendo um critério de convergência. A solução das equações fornecem as energias orbitais ϵ_i e além disso, novas funções peso que são utilizadas no processo iterativo para gerar novas funções peso, e assim sucessivamente até conseguir a convergência desejada. (??) É fácil visualizar o caráter não-trivial das equações GHW-HF quando aplicadas a sistemas complexos, assim, em cada iteração, as integrais devem ser avaliadas mais convenientemente por técnicas de discretização. As técnicas de discretização permitem transformar o conjunto de equações diferenciais em um sistema de equações algébricas, fáceis de se resolver. A versão discretizada das equações GHW-HF, vem a ser:

$$\sum_l^N [F(\alpha_k, \beta_l) - \epsilon S(\alpha_k, \beta_l)] f_i(\beta_l) = 0 \quad (4.37)$$

com os elementos de matriz $S(\alpha_k, \beta_l)$ e $F(\alpha_k, \beta_l)$ definidos de maneira análoga às equações 4.31 e 4.32, respectivamente, e os termos de Coulomb, $J_j(\alpha_k, \beta_l)$, e de troca, $K_j(\alpha_k, \beta_l)$ sendo discretizados da mesma forma que na equação anterior. Os elementos de matriz do termo de Fock, F , são então diagonalizados como na referência (??) Assim, a energia total é dada por:

$$E = \sum_i (\epsilon_i + h_{ii}) = 2 \sum_i (h_{ii}) + \sum_i \sum_j (2J_{ii} - K_{ij}), \quad (4.38)$$

O valor esperado do operador r para o i -ésimo orbital é então dado por:

$$\langle r_i \rangle = \sum_k \sum_i f_i(\alpha_k) f_i(\beta_l) r_i(\alpha_k, \beta_l), \quad (4.39)$$

com

$$r_i(\alpha_k, \beta_l) = \langle \phi_{i,\alpha} | r_i | \phi_{i,\beta} \rangle. \quad (4.40)$$

4.3.2.1 Discretização Integral e a Troca de Rótulos

A aplicação da DV reduz o GCHF ao clássico método Rayleigh-Ritz, que por sua vez leva às equações de Rooothaan. (??) A desvantagem do uso de técnicas variacionais é que, na procura da melhor minização da energia total, os expoentes α são otimizados para obter o melhor orbital $1s$, sob o argumento deste ser o orbital energeticamente mais importante e, como consequência, os valores médios da energia dos demais orbitais são prejudicados. Como uma alternativa, Mohallem em 1986 rediscutiu a discretização da equação GHW-HF e propôs, como alternativa para sua resolução, o método conhecido como Integral Discretization (DI). A metodologia da DI procura preservar o caráter contínuo do método GCHF e além disso, os pontos da discretização são determinados com base em uma escolha de N pontos igualmente espaçados que preenchem o intervalo de integração levando em conta a importância dos diferentes $f_i(\alpha)$. No método variacional, a escolha de parâmetros não lineares é independente do processo da solução da equação de valores próprios, e considera-se que não existe relação entre os parâmetros lineares e não lineares. Pelo contrário, na DI, o processo de solução de valores próprios está acoplado com a escolha dos parâmetros não lineares através da função peso. Em relação às vantagens apresentadas pela DI com respeito à DV, pode-se dizer:

1. Economia de tempo computacional, já que os parâmetros não lineares não são otimizados;
2. A representação adequada de vários estados excitados em uma única diagonalização quando forem da mesma simetria;
3. A construção de melhores funções de onda ao representar de forma mais efetiva o intervalo de integração.

A DI é uma boa alternativa quando são utilizadas STFs como funções geradoras, pois a região do intervalo de integração é coberta de forma significativa. No caso de GTFs, as funções peso são muito espalhadas e decaem de modo extremamente lento à medida em que o valor de α cresce. Para contornar o problema, as funções peso devem ser limitadas a serem estreitas e suaves dentro do intervalo de integração escolhido. Isso foi conseguido por Mohallem, recorrendo a uma troca de rótulos para o espaço de integração da coordenada geradora, da seguinte forma:

$$\Omega = \frac{\ln \alpha}{A}, \text{ com } A > 1 \quad (4.41)$$

onde A é um parâmetro determinado numericamente, com valor ótimo igual a 6,0. Como pode-se observar na equação anterior, uma mudança de escala no intervalo de integração do espaço de α , tem sido feita.

Neste novo espaço da GC, agora chamado Ω , a discretização é realizada para cada simetria: $w = s, p, d, \dots, \text{etc}$, em uma malha igualmente espaçada, Ω_i , ou seja:

$$\Omega_k^w = \Omega_{min}^w + (k - 1)\Delta\Omega^{(w)}, \quad k = 1, \dots, N \quad (4.42)$$

nesta equação N corresponde ao número de pontos de discretização e define o tamanho do conjunto de base, Ω_{min} é o ponto inicial da malha e $\Delta\Omega$, o incremento de avaliação dos pontos subsequentes. Esses três parâmetros determinam o intervalo de integração e devem ser escolhidos de modo a cobrir faixas de integração representativas para as funções peso f_k . A discretização Integral das funções GC-HF fornece um conjunto de expoentes α_i com o qual os conjuntos de base são contruídos.

O GCHF utilizando a DI foi usado na geração de BSs empregando tanto STFs com GTFs para vários sistemas atômicos e também para moléculas (??????????)

Como uma alternativa de discretização do novo espaço da coordenada geradora Ω_k , Jorge em 1999 introduz o método denominado IGCHF (??) na procura de um melhoramento na energia atômica HF sem adição de novas funções de base. Nesta abordagem, o espaço da coordenada geradora é discretizado para cada simetria s , p , d , etc. em três sequências aritméticas independentes,

$$\Omega_k = \begin{cases} \Omega_{min} + (k-1)\Delta\Omega, k = 1, \dots, I \\ \Omega'_{min} + (k-1)\Delta\Omega', k = I+1, \dots, L \\ \Omega''_{min} + (k-1)\Delta\Omega'', k = L+1, \dots, K \end{cases} \quad (4.43)$$

Duas caraterísticas devem ser ressaltadas nesta aproximação: primeiro, para cada valor de K o número de parâmetros a serem otimizados para cada simetria através da equação anterior é três vezes maior que do método GCHF original. Segundo, a malha de pontos da discretização $\{\Omega_k\}$ não é mais igualmente espaçada devido a existência de três sequências aritméticas para gerar as os expoentes das funções de base de cada simetria atômica. Como já foi dito, as bases geradas dentro desta aproximação são chamadas de triplamente otimizadas TOGBSs.

Além desta opção para a discretização das equações GCHF-WH, uma nova estratégia foi apresentada por da Silva, etc. (??) chamada de discretização polinomial. Os detalhes desta metodologia apresentam-se na seguinte seção.

4.3.2.2 Discretização Polinomial

O principal objetivo na geração de novos conjuntos de base é sempre conseguir construir BSs acurados e pequenos, uma vez que o custo computacional de cálculos moleculares depende diretamente do tamanho da base. A condição apresentada na DI original, de uma malha igualmente espaçada, apesar de ser ótima na integração numérica, impõe algumas restrições na geração dos expoentes e como consequência, a precisão dos BSs gerados com o GCHF original depende diretamente do tamanho da base. Por exemplo, para átomos da primera e segunda filas da tabela

periodica, utilizando o GCHF, nunca foi possível conseguir BSs acurados de tamanho médio ou pequeno e, por outro lado, para átomos pesados os conjuntos gerados sempre foram de tamanho bastante considerável. Para desafiar tais restrições, uma nova estratégia foi proposta por Barbosa e da Silva (??) e é chamada de

Nesta expansão é clara a dependência do valor dos $\Omega_k^{(w)}$ com o grau do polinômio; tem sido determinado que um polinômio de terceiro grau fornece conjuntos de base mais flexíveis sem comprometer a qualidade dos resultados. Na equação ?? A ainda tem o mesmo sentido que no GCHF original e mesmo o seu valor de $A = 6$ continua sendo ótimo e será utilizado neste trabalho. Vale salientar que a implementação das equação ?? e 4.3.2.1 no GCHF original levam a uma discretização das equações GW-HF através de uma malha numérica não igualmente espaçada, contrário ao que acontece no GCHF original.

No que diz respeito a cada valor de α das GTFs, estes são agora determinados por meio da relação:

$$\alpha_k^{(w)} = \exp A \left\{ \Omega_{min}^{(w)} + \Delta\Omega_1^{(w)}(k-1) + \Delta\Omega_2^{(w)}(k-1)^2 + \dots + \Delta\Omega_q^{(w)}(k-1)^q \right\}, \quad (4.44)$$

Aliás, os expoentes GTF são também gerados através de uma malha numérica $\Omega_q^{(w)}$ não igualmente espaçada, o que faz com que a otimização destes expoentes $\alpha_q^{(w)}$ seja mais flexível e eficiente, cuidando da qualidade dos expoentes em todas as regiões do átomo: tanto camadas internas como externas.

Neste trabalho, o programa ATOMSCF (??) que contém o CGHF, o qual foi modificado para incluir a discretização polinomial, será utilizado. O programa fornece o valor dos expoentes e coeficientes para as GTFs, como também o tamanho da base. Relembrando que sendo este um problema de valor inicial, o *input* requerido pelo ATOMSCF, requer dos valores de $\Omega_{min}^{(w)}$ e dos valores dos incrementos, $\Delta\Omega_q^{(w)}$ para cada simetria. Os valores iniciais foram gerados a partir de um ajuste polinomial de ordem três, do gráfica de $\frac{\ln \alpha}{A}$ vs k , em correspondência com a equação 4.3.2.1. Os valores de α correspondem a diferentes conjuntos de base disponíveis na literatura. (????)

4.4 Contração do Conjunto de Base estendida

Quando esquemas parametrizados são utilizados na geração do conjunto fundamental de funções primitivas, ou base mínima para um átomo, o número de funções necessárias para atingir a precisão desejada, torna-se grande para serem utilizados em cálculos moleculares, no que diz respeito a custo computacional. Portanto, é necessário recorrer a uma metodologia que permita reduzir o número de parâmetros variacionalmente independentes, o que é conseguido contraindo o conjunto de primitivas original. Como proposto por Clementti, (????) "*contrair*" consiste em gerar novas funções chamadas de *funções contraídas*, a partir de combinações lineares adequadas de um número definido de primitivas, como definido na seção 3.

Dois esquemas de contração têm sido desenvolvidos, um é conhecido como Contração Segmentada (????) e outro, Contração Geral. (????) Exemplos de GBSs de contração geral para MT do Sc - Zn, são as famílias cc-pVnZ, (????), ANO-ZXP(??) e a pc-*n* (????), já as famílias de Jorge, Sapporo e Poople, são do tipo segmentado. Neste trabalho, o esquema de contração geral será utilizado.

Uma contração geral é estruturada deixando todas as funções primitivas do mesmo momento angular contribuir em todas as funções contraídas do mesmo momento angular e, além disso, as funções de valência mais externas (difusas) são deixadas não contraídas. O argumento físico que sustenta tal disposição das funções é o seguinte: sem perda de acurácia, todas as funções que aparecem na mesma relação em todos os orbitais moleculares de importância podem ser agrupadas dentro de uma contração fixa. Se os elétrons do caroço não estão correlacionados não são para estar correlacionados na função de onda final, já que as funções do caroço contribuem menos que as funções de valência.

Considere um conjunto de K conjuntos de coeficientes de orbitais atômicos (1s, 2s, 3s, ..., etc) definido pelo vector $\mathbf{c}_k$ com elementos $c_{k\alpha}$ em um conjunto de funções de base primitivas χ_α com tamanho N_{basis} . As primitivas são não ortogonais com elementos de blindagem $\mathbf{S}_{\alpha\beta}$ e vetores $\mathbf{c}_k$ ortogonais,

$$\langle \mathbf{c}_i | \mathbf{c}_j \rangle = \sum_{\alpha\beta}^{N_{basis}} c_{i\alpha} c_{j\beta} \langle \chi_\alpha | \chi_\beta \rangle = \sum_{\alpha\beta}^{N_{basis}} c_{i\alpha} c_{j\beta} \mathbf{S}_{\alpha\beta} = \delta_{ij}, \quad (4.45)$$

O arranjo das funções de base é feito com respeito à magnitude dos expoentes, tabela 1 os de maior magnitude são considerados como os mais internos ($\chi_1, \chi_2, \chi_3, \dots$) enquanto os menores como os mais externos ($\chi_{N-2}, \chi_{N-1}, \dots, \chi_N$). Os AOs são utilizados para definir K funções de base contraídas $\mathbf{a}_k$.

Na Tabela 1, apresentam-se os expoentes α e coeficientes c_{ik} para o conjunto de GTFs primitivas para o átomo de Sc, o conjunto estendido contém 11 GTFs primitivas para os vetores K , definidos pelos orbitais 1s, 2s, 3s e 4s. É fácil observar que o conjunto de expoentes α é comum para todos os vetores K .

$$1s = \sum_{N=1}^{11} c_{1s} \chi_\alpha \quad 2s = \sum_{N=1}^{11} c_{2s} \chi_\alpha \quad 3s = \sum_{N=1}^{11} c_{3s} \chi_\alpha \quad 4s = \sum_{N=1}^{11} c_{4s} \chi_\alpha \quad (4.46)$$

Desta maneira teríamos um conjunto reduzido de 11 GTFs para cada orbital para 4 GTFs contraídas constituídas por 11 GTFs primitivas. Tal disposição duplica exatamente a energia total atômica SCF e as energias orbitais dadas pelo conjunto de base estendido. Para moléculas, porém, é bem conhecido que os orbitais atômicos HF não são boas funções de base para cálculos moleculares e mais flexibilidade é necessária para descrever efeitos moleculares de

Tabela 1: Coeficientes e expoentes para as GTFs primitivas para o átomo de Sc

		coeficientes originais			
	Expoentes	1s	2s	3s	4s
1	7,39350E+06	8,60095E-04	-2,52274E-04	8,88932E-05	2,11223E-05
2	1,70147E+05	2,97629E-03	-8,75303E-04	3,08249E-04	7,31582E-05
3	1,38272E+04	9,27746E-03	-2,74253E-03	9,67418E-04	2,29772E-04
4	5,18168E+03	2,44049E+01	-1,61835E-01	6,32724E-02	1,52464E-02
5	2,08318E+03	7,40868E-02	-1,20381E-02	4,10730E-03	9,28814E-04
6	1,89372E+02	5,84332E-03	3,22572E-01	-1,5254E-01	-3,75661E-02
7	9,25889E+02	-8,64325E-06	-9,53218E-05	3,10536E-01	2,65523E-01
8	1,21831E+01	1,05235E+02	2,09979E-04	6,21431E-03	-7,07002E-02
9	6,26544E+01	-3,82324E-07	-1,22357E-04	3,41565E-03	-6,68646E-01
10	1,64036E-01	7,26355E-07	8,00625E-03	-9,9297E-04	-4,56049E-01
11	6,98052E-02	-5,53923E-06	2,51263E-02	3,00735E-01	9,29176E-02

forma adequada. Para contornar tal inconveniente, as M funções mais internas são contraídas, enquanto quq as $N_{bases} - M$ mais externas são não contraídas, de modo que o conjunto de BSs contraído tem em total $K + N_{bases} - M$ número de funções. Os elementos $a_{k\alpha}$ são iguais a $c_{k\alpha}$ para $\alpha \leq M$ e para $\alpha > M$. Enquanto os são $c_{k\alpha}$ são iguais a 1, para as $N_{bases} - M$ não contraídas. As funções contraídas não são mais ortogonais, uma vez a suma é somente sob M funções primitivas

$$\langle \mathbf{a}_i | \mathbf{a}_j \rangle = \sum_{\alpha\beta}^M a_{i\alpha} a_{j\beta} \neq \delta_{ij}, \quad (4.47)$$

Desta maneira o novo conjunto contraído consiste de :

Tabela 2: Coeficientes e expoentes para as GTFs primitivas para o átomo de Sc

		coeficientes da Contração			
	Expoentes	1s	2s	3s	4s
1	7,39350E+06	8,60095E-04	-2,52274E-04	8,88932E-05	2,11223E-05
2	1,70147E+05	2,97629E-03	-8,75303E-04	3,08249E-04	7,31582E-05
3	1,38272E+04	9,27746E-03	-2,74253E-03	9,67418E-04	2,29772E-04
4	5,18168E+03	2,44049E+01	-1,61835E-01	6,32724E-02	1,52464E-02
5	2,08318E+03	7,40868E-02	-1,20381E-02	4,10730E-03	9,28814E-04
6	1,89372E+02	5,84332E-03	3,22572E-01	-1,5254E-01	-3,75661E-02
7	9,25889E+02	-8,64325E-06	-9,53218E-05	3,10536E-01	2,65523E-01
7	1,21831E+01	1,05235E+02	2,09979E-04	6,21431E-03	-7,07002E-02
9	6,26544E+01			1,00	
10	1,64036E-01			1,00	
11	6,98052E-02			1,00	

$$\begin{aligned}
1s &= \sum_{N=1}^8 a_{1s} \chi_{\alpha} & 2s &= \sum_{N=1}^8 a_{2s} \chi_{\alpha} & 3s &= \sum_{N=1}^8 a_{3s} \chi_{\alpha} & 4s &= \sum_{N=1}^8 a_{4s} \chi_{\alpha} \\
s' &= \chi_9 & s'' &= \chi_{10} & s''' &= \chi_{11}
\end{aligned} \tag{4.48}$$

Seja dito de passagem, neste trabalho a qualidade da base nZ será definida com respeito ao número de funções não contraídas ($N_{bases} - M$), isto é: $nZ = 1 + N_{bases} - M$ onde $n = 2, 3, 4, \dots$. No caso apresentado na Tabela 2 a qualidade da base contraída é $4Z$ na valência.

O esquema de contração geral de Raffeneti inicia-se a partir de um conjunto padrão de GTFs primitivas e tem as seguintes características:

1. Os coeficientes de contração são obtidos sem requerimentos de cálculos adicionais.
2. As energia totais e orbitais SCF obtidas a partir do conjunto de primitivas padrão são exatamente duplicadas.
3. O número de funções contraídas é menor e conjuntos contraídos, em forma geral descrevem efeitos moleculares, particularmente da região de valência.

Contudo, em 1996, Davidson observou que BSs de contração geral apresentam redundâncias e desenvolveu um esquema de "purificação"(??) que será utilizado para eliminação de tais redundâncias.

4.4.1 Aprimoramento do conjunto contraído

Para eliminar as redundâncias do conjunto $\mathbf{a}_k$ de funções contraídas, um dos coeficientes $a_{k\alpha}$ ($k \neq 1$) pode ser convertido em zero subtraindo uma constante x vezes o vetor a_1 do vetor a_k ,

$$\mathbf{a}'_k = \mathbf{a}_k - x\mathbf{a}_1 \tag{4.49}$$

Quando o fator x é escolhido como a razão a_{k1}/a_{11} , os coeficientes da função primitiva χ_1 vêm a ser zero para a função contraída $\mathbf{a}'_k$. Este procedimento pode ser aplicado recursivamente para remover a primitiva χ_2 das funções contraídas $\mathbf{a}'_{k>2}$ subtraindo x vezes o vetor $\mathbf{a}'_2$ e etc., de modo que a k' th função contraída tenha $(k-1)$ coeficientes zero para as $(k-1)'$ th funções primitivas mais internas. O procedimento de eliminação pode ser ainda aplicado na direção reversa subtraindo uma fração da $\mathbf{a}'_k$ função da $\mathbf{a}'_{k-1}$ etc., de tal maneira que no conjunto final de funções, a k' th função contraída tem $K-k$ coeficientes zero para a $(K-k)'$ th funções primitivas mais externas. Esta purificação "dentro-fora" remove $(K-1)$ coeficientes de cada função contraída. O conjunto purificado de $\mathbf{a}'_k$ funções contraídas expande o espaço vetorial como o conjunto de funções original, o que faz com que produza resultados iguais (dentro de

uma precisão numérica usual). Além disto, como estabelecido por Davidson, (??) é possível reduzir ainda mais o número de primitivas contribuindo em cada função contraída pela remoção de funções com coeficientes menores que um limite desejado, isto representa uma redução genuína do espaço vetorial, o que pode ser controlado pela magnitude do parâmetro de corte. Neste trabalho, o valor do parâmetro de corte de 10^{-6} será utilizado quando for possível ou necessário reduzir o número de funções em cada função contraída.

4.4.2 Polarização do conjunto de base

Com o intuito de garantir que os conjuntos de base descrevam corretamente os sistemas atômicos e moleculares, funções de polarização serão adicionadas aos conjuntos contraídos obtidos nas etapas anteriores. Em geral, as funções de polarização são adicionadas não contraídas, ou seja, gaussianas primitivas cujos expoentes são derivados a partir de cálculos correlacionados incluindo átomos, conjuntos *cc* para átomos dos TM, por exemplo, ou a partir de um conjunto de moléculas como é o caso dos conjuntos de Poople. (????) Na prática, alguns pesquisadores fazem uma estimativa dos expoentes de polarização utilizando regras bem estabelecidas ou por otimização explícita dos expoentes. (??) Neste trabalho, os expoentes de otimização são obtidos utilizando cálculos correlacionados em nível de teoria CISD, para o estado atômico fundamental de cada átomo. No caso dos TM aqui estudados, as funções de polarização corresponderam a funções momento angular com $l > 2$. Assim, conjuntos de polarização $2f1g$, $3f2g$, $3f2g1h$ e $4f3g2h1i$ foram testados. Em todos os casos, todos os elétrons da camada de valência foram considerados para participar das transições simples e duplas aos orbitais virtuais. Além disso, todos os orbitais virtuais foram permitidos. A definição de correlação eletrônica junto com o método CISD é apresentada a seguir.

4.4.2.1 Correlação eletrônica

O termo *Correlação eletrônica* refere-se a qualquer efeito eletrônico de muitos corpos que não pode ser descrito pela teoria Hartree-Fock. Existem dois tipos de correlação qualitativamente diferentes: a correlação estática e a correlação dinâmica.

A correlação estática refere-se a situações em que múltiplos determinantes são requeridos para cobrir o total da estrutura eletrônica de um estado. Isso acontece somente se houver apenas uma pequena diferença entre o estado fundamental da molécula e outros estados, por exemplo, em quebra de ligações, onde se tem que lidar com diferentes configurações que descrevem diferentes estados eletrônicos ao mesmo tempo, devido a estes tornarem-se quase degenerados.

A correlação dinâmica por sua parte, refere-se a considerar o efeito de repulsão instantânea entre elétrons de spin oposto. A função de onda Hartree-Fock é bastante restrita e não inclui estes efeitos de correlação porque os elétrons são descritos como se movendo no potencial de

campo medio de todos os outros elétrons. A influência instantânea dos elétrons que em algum momento se aproximam não é levado em conta. Os elétrons se repelem e tentam ficar longe um do outro. Seu movimento, portanto, é correlacionado, e esta correlação reduz a energia do sistema, já que esta reduz a repulsão elétron-elétron. A função de onda Hartree-Fock não leva em conta correlação e, e portanto produz uma energia que é maior que a energia exata.

A usual definição de "correlação", formulada por Löwdin, (??) é simplesmente a diferença entre a energia exata E_{Exata} e la energia HF E_{HF} :

$$E_{corr} = E_{Exata} - E_{HF} \quad (4.50)$$

Método de Interação de Configurações

Um método para a contabilização dos efeitos de correlação e da energia de correlação é chamado de interação de configuração (CI). No método HF, um orbital de um elétron é expresso como uma combinação linear de funções de base com coeficientes de expansão otimizados variacionalmente, isto é:

$$|F - ES| = 0 \rightarrow \phi = \sum_{i=1}^N \quad (4.51)$$

A função de onda de muitos elétrons é o determinante de Slater formado pela ocupação de energias orbitais mais baixas possíveis, mas os orbitais HF não são "perfeitos" devido à aproximação HF. Uma maneira proposta para melhorar a função de onda, é tratar os diferentes determinantes de Slater que podem ser formados a partir de qualquer *ocupação* um dos orbitais HF para eles mesmos ser um conjunto de base a ser usado para criar e melhorar a função de onda de muitos elétrons. Ou seja, diagonalizar o hamiltoniano eletrônico em uma base formada por um certo número de elementos de um conjunto de determinantes de N elétrons. Assim, a função de onda de um dado sistema pode ser escrita como:

$$|H - ES| = 0 \rightarrow \Psi = c_0 \Psi_0 + \sum_a \sum_r^{occ \text{ virt}} c_a^r + \sum_{a < b} \sum_{r < s}^{occ \text{ virt}} c_{ab}^{rs} \Psi_{ab}^{rs} + \dots, \quad (4.52)$$

os coeficientes a_k são determinados variacionalmente, Ψ_0 é a função de onda HF do estado fundamental. Ψ_a^r , corresponde a um determinante simplesmente substituído, por exemplo, o orbital a tem sido substituído pelo orbital r , Ψ_{ab}^{rs} é um determinante que indica onde a troca tem sido feita duplamente: o orbital ocupado " a " pelo orbital " r ", o orbital " b " pelo orbital " s ", e etc. A base de determinantes é formada pelo estado fundamental Ψ_0 e os determinantes obtidos por substituições simples, duplas, triplas, etc., como descrito anteriormente.

A equação pode ser reescrita da seguinte forma:

$$\Psi = \sum_k a_k \Psi_k = a_0 \Psi_0 + \sum_S a_S \Psi_S + \sum_D a_D \Psi_D + \dots, \quad (4.53)$$

Ψ_S é o determinante simplesmente substituído, Ψ_D é o determinante duplamente substituído e chama-se de determinante n-uplamente substituído aquele em que n orbitais do estado fundamental HF são substituídos por n orbitais virtuais.

A energia que se obtém com o emprego desta aproximação na que somente são incluídas as simples e duplas excitações (CISD) é também variacional, e para sistemas relativamente pequenos proporciona a maior parte da energia de correlação, ao mesmo tempo que diminui de maneira muito importante o custo computacional do cálculo. Isto acontece porque a correlação é essencialmente um efeito bieletrônico, da mesma forma que o Hamiltoniano é um operador bieletrônico. A limitação desta abordagem é a velocidade do computador e a capacidade limite do tamanho do conjunto de base e o número de configurações que pode ser utilizado. Assim, é comum o uso deste tipo de métodos CI truncados para o estudo de todo tipo de sistemas inacessíveis com o método Full CI, até o ponto de ter sido considerado durante muito tempo, como a aproximação mais geral e flexível para o tratamento do problema de correlação eletrônica.

Os expoentes de polarização são obtidos fazendo uso do programa Polarization que utiliza o algoritmo Simplex e foi desenvolvido em nosso grupo de pesquisa. O programa calcula os expoentes ótimos para o cálculo CISD. Foram testadas diferentes tipos de expoentes de polarização: $2f1g$, $3f2g$, $3f2g1h$ e $4f3g2h1i$.

4.4.3 Método Simplex

O método Simplex (??) é um método iterativo (algoritmo) que permite encontrar o mínimo de uma função de mais de uma variável independente. O algoritmo permite ir melhorando a solução de um problema de programação linear a cada passo. O processo termina quando não é possível melhorar uma determinada solução. Neste caso, o Simplex foi adaptado para resolver um problema de minimização de energia em nível de teoria CISD. Durante o processo de otimização, todos os coeficientes são variados por incrementos definidos cuidadosamente, incrementos muito pequenos podem limitar o cálculo a um mínimo local, enquanto que incrementos muito grandes podem excluir pontos importantes perto do mínimo local. A otimização dos expoentes é feita em uma superfície de potencial N dimensional a procura de um mínimo absoluto, e a energia CISD é calculada em cada passo. A dimensionalidade da superfície é determinado pelo número total de expoentes de polarização a serem determinados, em nosso caso, 3, 5, 6 e 10.

4.5 Avaliação dos GBSs

Neste trabalho, tem sido escolhido um conjunto de 10 funcionais mais comuns entre os tipos GGA, híbrido e meta-GGA, para testar o comportamento das bases geradas quando utilizadas em cálculos DFT. Para isto, serão realizados cálculos de propriedades eletrônicas

dependentes da energia em sistemas moleculares incluindo MH, MCl_2 , MH_4 , M_2eM_3 ($M = \text{Sc} - \text{Zn}$), TiCl_4 , V_2O_3 .

4.6 Teoria do Funcional da Densidade

A teoria DFT é um procedimento variacional alternativo para resolver a equação de Schrödinger para sistemas de muitos corpos, onde o funcional da energia eletrônica é minimizado com respeito à densidade eletrônica $[\rho]$. Atualmente, a DFT é uma das mais populares e bem sucedidas teorias da mecânica quântica, sendo mais do que viável no estudo de uma ampla variedade de sistemas de interesse em química quântica, matéria condensada e física do estado sólido. O uso da DFT no estudo de propriedades eletrônicas em moléculas, *cluster* e sólidos, supercondutividade, interação radiação-matéria, efeitos relativísticos em elementos pesados e núcleo atômico, propriedades magnéticas e ligas metálicas, entre outras muitas aplicações, são exemplos de sua versatilidade.

4.6.1 Formalismo DFT

Os predecessores da DFT são, por um lado o modelo de Thomas-Fermi, (??) no qual pretendia-se obter a energia cinética como um funcional da densidade eletrônica, e por outro lado, o funcional de energia de troca de Dirac (??) que foi adicionado posteriormente ao de Thomas-Fermi. Em 1951, Slater (??) propôs o método de Hartree-Fock-Slater ou X_α para incluir o potencial de troca ao modelo HF, por meio de uma função proporcional à densidade eletrônica e dependente de um parâmetro semiempírico α .

$$E_{X_\alpha}[\rho(\mathbf{r})] = -\frac{9}{8} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \alpha \int \rho(\mathbf{r})^{4/3} d\mathbf{r}, \quad (4.54)$$

Contudo, esses formalismos são excessivamente aproximados e incapazes de descrever a ligação química, como explicado por Teller em 1962. (??) Assim, foram Hohenberg e Kohn, com os seus dois teoremas fundamentais, quem desenvolveram a base da DFT, e além, com um formalismo computacional proposto um ano depois por Kohn e Sham. (??) Para compreender a Teoria do Funcional da Densidade, é necessário entender a definição de *funcional*, assim, nesta seção começaremos por este item e depois serão expostos os teoremas e equações que define M essa teoria.

Definição de Funcional

Lembrando que uma função $f(x)$ é uma regra que associa um número a cada valor da variável x para o qual a função f está definida. Por exemplo, a função $f(x) = x + 1$ é uma regra que associa o número 10 ao valor de 3 da variável x . Um *funcional*, $F(f)$, é uma regra que associa um número a cada função f . Por exemplo, o funcional $F[f(x)] = \int_{-\infty}^{\infty} f^*(x)f(x)dx$

associa um número, obtido da integração de $|f(x)|^2$ sobre todos o espaço, com cada função $f(x)$ quadraticamente integrável. A integral variacional $W[\phi] = \langle \phi | \hat{H} | \phi \rangle / \langle \phi | \phi \rangle$ é um funcional da variação de ϕ e fornece um número para cada função ϕ que seja bem comportada (??). Nessa ordem de ideias, um funcional da densidade é, portanto, uma regra que associa um número com cada densidade $\rho(\mathbf{r})$, ou seja, $F \rightarrow F[\rho]$, podendo ser ou não dependentes de $\mathbf{r}$ (argumento da densidade), ou seja, $F \rightarrow F[\rho](\mathbf{r})$ ou $F \rightarrow F[\rho(\mathbf{r})]$. No primeiro caso, o funcional assume um valor para a função da densidade em cada ponto da coordenada $\mathbf{r}$ e no último caso, o funcional depende da função e não do valor da variável.

4.6.1.1 Teoremas de Hohenberg e Kohn

O primeiro teorema estabelecido por Hohenberg e Kohn, o teorema da existência da unicidade, estabelece que a densidade eletrônica do estado fundamental, $\rho_0(\mathbf{r})$, não pode proceder de dois potenciais externos diferentes $v_{ext}(\mathbf{r})$, salvo que ambos diferam em uma constante. Isso prova que qualquer observável correspondente a um estado fundamental estacionário não-degenerado -incluindo a energia- está irrevogavelmente determinado por $\rho_0(\mathbf{r})$ e pode, por tanto ser escrito como um funcional da densidade eletrônica:

$$E_0 = E_0[\rho(\mathbf{r})], \quad (4.55)$$

Em outras palavras, estabelece que a densidade eletrônica vêm determinada pelo potencial externo (o potencial que surge das cargas positivas dos núcleos) e pela relação à inversa, v – *representabilidade*, como um mapeo inverso.

$$\rho(\mathbf{r}) \rightarrow v_{ext}(\mathbf{r}); v_{ext}(\mathbf{r}) \rightarrow \rho(\mathbf{r}) \quad (4.56)$$

A prova deste teorema é uma demonstração *ad absurdum* e será detalhada a seguir. Vamos supor que temos dois potenciais externos v_{ext} e v'_{ext} que diferem por mais que uma constante e que determinam a mesma densidade eletrônica $\rho(\mathbf{r})$, ou seja:

$$v_{ext}(\mathbf{r}) \neq v'_{ext}(\mathbf{r}); v_{ext}(\mathbf{r}) \rightarrow \rho(\mathbf{r}) \leftarrow v'_{ext}, \quad (4.57)$$

Cada um dos potenciais externos constroem um Hamiltoniano diferente, como dois funções do estado fundamental diferentes:

$$\hat{H} = H_0 + v_{ext}; \hat{H}\Psi = E\Psi \quad (4.58)$$

$$\hat{H}' = H'_0 + v'_{ext}; \hat{H}'\Psi' = E'\Psi', \quad (4.59)$$

Uma vez que Ψ e Ψ' são funções de onda diferentes, e aplicando o teorema variacional, podemos escrever a seguinte inequação:

$$E = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle < \langle \Psi' | \hat{H} | \Psi' \rangle = \langle \Psi' | \hat{H}' | \Psi' \rangle + \langle \Psi' | \hat{H} - \hat{H}' | \Psi' \rangle \quad (4.60)$$

e como ambos Hamiltonianos diferem somente no potencial externo, então

$$E < E' + \langle \Psi' | v_{ext} - v'_{ext} | \Psi' \rangle \quad (4.61)$$

sabendo que a interação entre o potencial externo e a densidade eletrônica é puramente eletrostática devido a atração entre cargas positivas dos núcleos e as cargas negativas dos elétrons obtemos:

$$E < E' + \int \rho(r) \{ v_{ext} - v'_{ext} \} d(\mathbf{r}) \quad (4.62)$$

percorrendo o mesmo caminho para a outra inequação, teremos:

$$E' < E + \int \rho(r) \{ v'_{ext} - v_{ext} \} d(\mathbf{r}) \quad (4.63)$$

finalmente somando as duas equações inequações temos o resultado absurdo:

$$E + E' < E + E' \quad (4.64)$$

Com isso, se deduz que a hipótese de que ambos potenciais externos definiam a mesma densidade eletrônica é falsa e que a atribuir um potencial externo a uma densidade eletrônica é excludente.

Já o segundo teorema de Hohenberg e Kohn, o teorema variacional, estabelece que a energia de um estado fundamental não degenerado pode ser obtida variacionalmente e que a densidade que minimiza a energia total é de fato a densidade eletrônica exata do dito estado fundamental e, por conseguinte, define o correto potencial externo. Assim,

$$E_o \leq e[\rho] \quad (4.65)$$

salvo quando temos ρ_0 , cujo caso temos a energia exata do estado fundamental.

Porém, os teoremas de Hohenberg e Kohn carecem de uma descrição ou guia da forma de $E(\rho)$, de modo que a utilidade da DFT depende criticamente da descoberta de aproximações suficientemente exatas.

4.6.1.2 Equações de Kohn-Sham

A descoberta de tais aproximações veio de Kohn e Sham (??), em 1965, quando eles recorreram a um sistema fictício no qual cada sistema real de partículas interagentes é representado por um sistema de partículas não interagentes sob a ação de um potencial efetivo capaz de manter o arranjo espacial destas partículas de modo que sua densidade seja igual à do sistema real. Desta maneira, o sistema pode ser representado por um determinante (determinante de Slater) cujos elementos são funções que representam cada um dos elétrons do sistema (orbitais monoelétrônicos) $\varphi_i(\mathbf{r})$, o que permite escrever de forma simples o termo de energia cinética de um sistema não interagente

$$T_s[\rho] = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \int d^3r \varphi_i^*(\mathbf{r}) \nabla^2 \varphi_i(\mathbf{r}), \quad (4.66)$$

sendo a energia cinética total, nesse caso, justamente a soma das energias cinéticas individuais. E como todos os $\varphi_i(\mathbf{r})$ são funcionais da densidade, a equação 2 é um funcional explícito da densidade $T_s[\rho] = T_s[\{\varphi_i[\rho]\}]$. Assim, o funcional da energia total, Eq (), pode ser reescrito como:

$$E_v[\rho] = T[\rho] + V[\rho] + U[\rho] = T_s[\{\varphi_i[\rho]\}] + V[\rho] + U_H[\rho] + E_{xc}[\rho], \quad (4.67)$$

na qual $E_{xc}[\rho]$ é a energia de troca e correlação, um funcional da densidade como garante o teorema de Hohenberg e Kohn. (??)

$$E_{xc}[\rho] = (T[\rho] - T_s[\{\varphi_i[\rho]\}]) + (U[\rho] - U_H[\rho]), \quad (4.68)$$

a expressão para E_{xc} , contém a diferença entre T e T_s e a parte não-clássica da energia de interação U , não considerada em U_H .

Agora, se o teorema variacional de Hohenberg e Kohn é aplicado à Eq. 3, considerando a densidade constante, a equação de Euler Lagrange para um sistema de partículas não-interagentes movendo-se sob um potencial não efetivo, $v_s(\mathbf{r})$, é obtida:

$$\mu = v_s(\mathbf{r}) + \frac{\delta T_s[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})}, \quad (4.69)$$

onde $v_s(\mathbf{r})$ é dada por:

$$v_s(\mathbf{r}) = v(\mathbf{r}) + \frac{\delta U_H[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} = v(\mathbf{r}) + \int d^3r' \frac{\rho(\mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'| + v_{xc}(\mathbf{r})}, \quad (4.70)$$

sendo $v_{xc}(\mathbf{r})$ o potencial de troca e correlação,

$$v_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})}. \quad (4.71)$$

Com o anterior, o operador Hamiltoniano do sistema de partículas se converte em:

$$\hat{h}_s \varphi_i = \left[-\frac{\nabla^2}{2} + v_s(\mathbf{r}) \right] \varphi_i = \varepsilon_i \varphi_i \quad (4.72)$$

com

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i(\mathbf{r})|^2. \quad (4.73)$$

Assim, a energia total pode ser calculada diretamente a partir de:

$$E[\rho(\mathbf{r})] = T_s[\{\varphi_i[\rho]\}] + V[\rho] + U_H[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (4.74)$$

ou indiretamente,

$$E_0 = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i - \sum_{i=1}^N \int d^3r \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} - \int d^3r v_{xc}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}') + E_{xc}[\rho] \quad (4.75)$$

$$\sum_{i=1}^N \varepsilon_i = \sum_{i=1}^N \left\langle \varphi_i \left| -\frac{\nabla^2}{2} + v_s \right| \varphi_i \right\rangle = T_s[\{\varphi_i[\rho]\}] + \int d^3r v_s(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}) \quad (4.76)$$

As equações 6 e 9 são as conhecidas Equações de Kohn-Sham.(??). As equações 8 e 9, se resolvem autoconsistentemente para a densidade de carga $\rho(\mathbf{r})$, a qual por sua vez determinará as propriedades do estado base sob consideração.

O formalismo da DFT basicamente reduz um problema de muitos corpos à resolução de um conjunto de equações tipo Schrödinger para uma partícula. Ou seja, o problema é aproximado ao de um elétron que obedece às equações de Kohn-Sham, e todos os efeitos de muitos corpos são incluídos por meio de um único termo, o funcional de troca-correlação $E_{xc}\rho$.

4.6.1.3 Funcionais de Troca e Correlação

Embora o enfoque de Kohn e Sham é exato, até o momento o funcional de troca e correlação é desconhecido e, por isso são necessárias aproximações a esse funcional. A classificação dessas abordagens é encontrada na escada de Jacob definida por John P. Perdew. (??)

A primeira abordagem feita para o funcional de troca e correlação é conhecida como Aproximação de Densidade Local (LDA) e consiste em supor que em cada ponto a energia de troca e correlação depende da densidade nesse ponto. O valor é considerado como aquele que teria um gás de elétrons livre dessa densidade. Sendo esta uma aproximação bastante forte, obtém-se resultados surpreendentemente acurados para algumas propriedades, sendo isto em parte a razão do êxito desta teoria. Uma vez que a densidade em átomos e moléculas esta longe de ser homogênea, existem aproximações mais sofisticadas para o funcional de troca e correlação que deram origem aos funcionais de gradiente generalizado Aproximações de Gradiente Geralizado (GGA) (??) que em contraste com o LDA, incluem a não localidade do funcional de troca e correlação, ou seja, que não dependem exclusivamente do valor da densidade em cada ponto do espaço. Dessa maneira, o GGA introduz as variações da densidade com a posição, o gradiente da densidade. Diz-se então, que a aproximação é semilocal. Matematicamete tem-se:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int d^3r f(\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r})), \quad (4.77)$$

onde o gradiente é incluído no integrando. A escolha de $f(\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r}))$ define diferentes GGAs. No que diz respeito a E_{xc}^{GGA} , esta é comumente desdobrada em uma parte de troca e outra de correlação que são modeladas separadamente:

$$E_{xc}^{GGA} = E_x^{GGA} + E_c^{GGA}. \quad (4.78)$$

A equação anterior permite fazer combinações de partes, como acontece com o funcional BLYP, que é uma combinação do funcional de troca de Becke (??), com o de correlação de Lee, Yang e Par LYP (??), ajustando os valores usando dados experimentais do HE. Um dos mais comuns funcionais GGA é o de Perdew e Wang do ano 1991 PW91 (??), que é uma melhora ostensível do funcional do ano 1986 , (PW86) dos mesmos pesquisadores, sendo este capaz de

fornecer energias de ligação razoáveis. Outro funcional mais recente derivado do PW91, é o funcional de Perdew, Becke e Ernzerhof do ano 1996 PBE, que supoe uma versão que consegue resultados semelhantes como do PW91, mas com menor número de parâmetros, fazendo deste um cálculo mais simples computacionalmente. Em geral, os GGAs superestimam os valores de comprimento de ligação, ainda mais que os LDA, embora em troca fornecem energias de ligação mais ajustadas a valores experimentais. Globalmente, GGA melhora sgnificativamente os resultados obtidos com LDA e suas funções de troca e correlação podem ser consideradas válidas para uma boa parte das necessidades químicas. A terceira etapa na escada de Jacob (??), foi adicionar a densidade de energia cinética, o que quer dizer que o funcional de troca e correlação depende também do Laplaciano da densidade, e se chaman funcionais meta-GGA (MGGA) (??).

$$\tau(\mathbf{r}) = \frac{a}{2m} \sum_i |\nabla \phi_i(\mathbf{r})|^2. \quad (4.79)$$

Em geral, estes não representam uma grande melhora com respeito aos GGAs e falham ao tratar com sistemas extendidos, salvo o funcional meta-GGA de Perdew do ano 1999, que tem mostrado seu bom funcionamento para sistemas tanto isolados como extendidos. (??) Dentre os meta-GGAs um dos mais populares, é o M05 (??)

4.6.1.4 Funcionais híbridos

Outra estratégia da escada de Jacob (??) consiste na implementação dos chamados funcionais híbridos. A ideia básica é ter uma combinação linear de contribuições de troca e correlação de funcionais LDA e GGA conhecidos, com partes fundamentais da função de onda, como a troca HF, tudo isso ajustando uma série de parâmetros a dados termodinâmicos de moléculas, fundamentalmente orgânicas. (??) Deste modo, Becke propos a partir do PW91 o seu funcional híbrido B3PW91, (??), onde o número 3 refere-se ao número de parâmetros incluídos na expressão, a, b, c e *beta*.

$$E_{xc}^{B3PW91} = {}_x HF[\psi_i] + (1 - \beta) E_x^{LDA}[\rho] + a \Delta E_x^{B88}[\rho] + E_c^{LDA, PW91}[\rho] + c \Delta E_c^{PW91}[\rho]. \quad (4.80)$$

4.6.2 Recursos Computacionais

RESULTADOS

5.1 Construção do Conjunto de Base

5.1.1 Conjunto de Base estendido

No caso dos elementos objeto de estudo deste trabalho, com configuração eletrônica para o estado fundamental: $4s^2 3d^{n-2}$ sendo n o número de elétrons de valência, quando estes participam na formação de ligações químicas, é conhecido que estes assumem preferencialmente configurações eletrônicas dos estados: $4s^1 d^{n-1}$ e $3d^n$ mais que do estado eletrônico fundamental. Tais discrepâncias podem ser entendidas em razão das diferenças na extensão radial dos orbitais $4s$ quando comparado com os orbitais $3d$, os que são radialmente mais difusos na sequência $4s^2 3d^{n-2}$, $4s^1 3d^{n-1}$, e $3d^n$. Por outra parte, os orbitais $4p$ podem não estar ocupados em átomos, mas se podem ser importantes para as ligações moleculares. Finalmente, a extensão radial da camada mais externa $3sp$ é muito semelhante com a camada de valência $3d$, o que pode gerar fortes efeitos de correlação caroço-valência. É por isto que, conjuntos de funções de base para MT devem poder descrever diferentes estados eletrônicos ou ao menos os de menor energia, lembrando que um bom desempenho de um conjunto de base em nível atômico, não garante uma boa descrição dos sistemas moleculares.

Seguindo a metodologia sugerida para este trabalho, a primeira etapa consiste na geração dos expoentes α para as GFTs primitivas, os coeficientes e definir o número de funções que melhor descrevem cada uma das simetrias orbitais: s , p e d para cada átomo objeto de estudo. Os resultados são apresentados a seguir.

Para isto, e no intuito de gerar GBSs *balanceados*, entendendo por balanceada uma base que seja capaz de descrever diferentes estados eletrônicos de baixa energia; um estudo detalhado dos parâmetros ótimos para a discretização polinomial: Ω_{min} , $\Delta\Omega_s$ e N , foi realizado. Além disso, foi estabelecido como limite de erro o valor de $10^{-4} E_{Hartree}$ para a energia eletrônica total

(HF) quando comparada com o valor da energia HF calculada com aproximações numéricas (NHF). Os conjuntos de primitivas HF spd , foram gerados para o estado $4s^2 3d^{n-2}$ para todos os átomos, com exceção do Cr e Cu para os que foi utilizada a configuração $4s^1 3d^{n-1}$ como estado basal, não obstante, garantindo que os conjuntos descrevam diferentes estados eletrônicos. Dois conjuntos de base de tamanho diferente foram gerados; o primeiro com 23 primitivas s , 17 primitivas p e 13 primitivas d e, o segundo conjunto com 22 primitivas s , 14 primitivas p e 10 primitivas d . Considerou-se importante ter o mesmo número de funções para cada tipo de simetria independente do átomo, para descrever o mesmo número de orbitais ocupados. Decidiu-se apresentar os resultados para o conjunto de base de tamanho $23s17p13d$, posto que esses apresentam melhores resultados em nível molecular, porém, o conjunto de menor tamanho é também disponibilizado pois pode ser de grande ajuda em cálculos qualitativos.

As energias HF geradas para os estados fundamental proporcionadas pelo programa ATOMCSF, junto com as energias HF não relativísticas calculadas para os dois estados eletrônicos $4s^2 3d^{n-2}$ e $4s^1 3d^{n-1}$ dos átomos do Sc-Zn são apresentadas na Tabela 3. As energias HF numéricas reportadas por Tatewaki e Koga, (??) também são apresentadas para efeitos de comparação.

Os conjuntos de base estendida gerados pelo método pGCHF para o estado eletrônico fundamental dos diferentes átomos estudados fornecem valores de energia HF (ATOMSCF) dentro do erro estabelecido com respeito aos valores de energia de referência HFN, o erro apresentado oscila na ordem de 10^{-4} e $10^{-5} E_{Hartree}$. Enquanto que os valores de energia para o primeiro estado eletrônico excitado oscilam na ordem de $10^{-3} E_{Hartree}$. Os resultados apresentados pela base de tamanho $22s14p10d$, são da ordem de $10^{-3} E_{Hartree}$ e erros de maior dimensão são obtidos para o estado $4s^1 d^{n-1}$. Estes resultados sugerem que o método pGCHF é uma boa alternativa para a geração de GBSs balanceados, reproduzendo muito bem a energia HF dos estados eletrônicos de menor energia dos átomos da primeira série dos MT.

Uma vez o número de expoentes Gaussianos α e coeficientes $c_{i\alpha}$ ótimos tem sido determinados, o primeiro conjunto de CGTOs é definido construindo um conjunto de base mínima, ou seja, uma CGTFs por cada orbital: $1s$, $2s$, $3s$, $4s$, $2p$ e $3d$ para cada átomo livre. Posteriormente, os expoentes mais difusos foram deixados sem contrair para conferir flexibilidade à base, foram gerados conjuntos de diferentes qualidades 6Z e 7Z na valência. Finalmente, os orbitais contraídos foram escolhidos através de uma análise cuidadosa dos coeficientes de expansão atômica, na procura de combinações lineares apropriadas das funções atômicas. Foram gerados dos conjuntos de base, primeiro de qualidade 6Z para a base estendida de tamanho; ($22s14p10d$) $\rightarrow$ [$9s7p6d$] e outro de qualidade 7Z, para apartir do conjunto de base estendida ($23s17p13p$) $\rightarrow$ [$10s8p7d$].

Lembrando, um conjunto de qualidade 6Z indica que foram deixadas 5 PGTFs da base

Tabela 3: Energia Hartree-Fock não relativista para os estados $4s^2 3d^{n-2}$ e $4s^1 3d^{n-1}$ comparados com energias HF numéricas, para a base estendida $23s17p13d$.

Átomo	Estado	Neste trabalho		
		ATOM-CSF	MCCSF	EHFN ¹
Sc	$4s^2 3d^1, ^2D$	-759,73549	-759,73561	-759,73572
	$4s^1 3d^2, ^4F$	–	-759,69873	-759,69879
Ti	$4s^2 3d^2, ^3F$	-848,40593	-848,40565	-848,40599
	$4s^1 3d^3, ^5F$	–	-848,38582	-848,38615
V	$4s^2 3d^3, ^4F$	-942,88404	-942,884259	-942,884338
	$4s^1 3d^4, ^6D$	–	-942,87968	942,87978
Cr	$4s^2 3d^4, ^5D$	-1043,40630	-1043,30974	-1043,30982
	$4s^1 3d^5, ^7S$	–	-1043,356304	-1043,35638
Mn	$4s^2 3d^5, ^6S$	-1149,86586	-1149,85695	-1149,86625
	$4s^1 3d^6, ^6D$	–	-1149,74355	-1149,74396
Fe	$4s^2 3d^6, ^5D$	-1262,44359	-1262,44360	-1262,44367
	$4s^1 3d^7, ^5F$	–	-1262,34308	-1262,37762
Co	$4s^2 3d^7, ^4F$	-1381,41389	-1381,41448	-1381,41455
	$4s^1 3d^8, ^4F$	–	-1381,35829	-1381,35838
Ni	$4s^2 3d^8, ^3F$	-1506,8707868	-1506,87073	-1506,87091
	$4s^1 3d^9, ^3D$	–	-1506,81432	-1506,81403
Cu	$4s^2 3d^9, ^2D$	-1638,963653	-1638,962917	-1638,96374
	$4s^1 3d^{10}, ^2S$	–	-1638,949193	-1638,95008
Zn	$4s^2 3d^{10}, ^1S$	1777,84734	-1777,84756	-1777,84812
	$4s^1 3d^{10} 4p^1, ^3P$	–	-1777,75135	-1777,75100

¹(??)

padrão sem contrair e as restantes são contraídas em uma única função que neste caso para a simetria s, por exemplo, terá 17 PGTFs. Para definir um conjunto de qualidade 7Z, são deixadas 6 PGTFs, isto é feito para cada simetria orbital. A qualidade da base foi escolhida de modo a manter a descrição adequada da energia dos diferentes estados eletrônicos de mais baixa energia para cada átomo, além disso, na etapa de purificação tomou-se especial cuidado dos coeficientes da contração manter-se linearmente independentes. O tamanho final das bases contruídas consiste de: apresentado posteriormente para reportar assim o número de funções de polarização adicionadas.

Uma característica especial foi observada no esquema de purificação para o conjunto de

orbitais p , o que levou adotar como regra que os coeficientes do primeiro expoente para o orbital $3p$ tem de ser da mesma ordem ou no mínimo de uma ordem de grandeza maior para o orbital $2p$, coeficientes de contração de magnitudes ligeiramente diferentes levam a perda de energia atômica na base contraída alreod de $2mEh$. Evidenciando-se uma alta contribuição dos orbitais p à energia eletrônica total, além disso, foi observado a necessidade de funções p bem difusas para uma boa representação da energia atômica.

Definida um conjunto de base de qualidade 7Z qualidade da base, este foi acrescentado com diferentes grupos de expoentes de polarização, os quais foram gerados por meio de cálculos em nível de teoria CSID. Três grupos de expoentes de polarização com tamanho: $2f1g$, $3f2g$, $3f2g1h$, foram gerados. A nomenclatura adoptada para os conjuntos gerados é: $pGCHF - 7Z - 2f1g$, $pGCHF - 7Z - 3f2g$ e $pGCHF - 7Z - 3f2g1h$ indicando o método, a qualidade e a polarização, respectivamente. Os valores de energia atômica obtidos com os conjuntos de base polarizados, são apresentados na Tabela 4

O erro dos conjuntos de base polarizados é ligeiramente menor que no caso das bases sem polarizar, comparado com o valor NHF.

BSs para MT otimizadas pela energia devem ser aumentadas com funções difusas p , para descrever os orbitais $4p$, na metodologia adoptada por Peterson, (??) por exemplo, a função p mais difusa do conjunto de primitivas do estado $4s^23d^{n-2}$ é reemplazado pelas 3 funções p mais difusas do estado $4s^13d^{n-1}$. Na metodologia pGCHF, tais artificios mostram-se innecessários, escolhido adequadamente o número de pontos da discretização polinomial, o conjunto padrão de primitivas obtido é acurado e além disso, as funções primitivas mais externas têm carater difuso, isto simplifica enormemente a metodologia de geração de BSs. Desta maneira e devido ao caráter difuso dos BSs pGCHF para todas as simetrias, o número de funções de polarização é diminuido pois o limite de polarização é atingido rapidamente com poucas funções de polarização. Para os conjuntos pGCHF obtidos, não é condição geral que a maior grau de polarização, possam ser obtidos uma melhor conjuntos posuir funções de polarização não é condição para obter uma melhor energia eletrônica, como pode ser observado utilizando uma base melhoram melhores valores de energia atômica como evidenciado nos valores reportados na tabela 4, em geral as mudanças nos valores da energia ocorrem na quarta ou quinta casa decimal. Desta maneira, o ganho esperado ao utilizar conjuntos pGCFH é a diminuição no tempo de cálculo. m nada o valor da energia O que prevê uma diminuição no tempo computacional quando os conjuntos sejam aplicados em cálculos moleculares.

5.1.2 Estudo dos Parâmetros do Método pGCHF

Tradicionalmente, a construção de conjuntos de base otimizadas em energia, tem sido uma tarefa demandante, uma vez é requerida a otimização do funcional da energia em um espaço n dimensional dos expoentes orbitais. A dimensão deste espaço cresce com o número atômico, sendo em parte esta a razão principal pelo que o número de GBSs otimizadas em energia

Tabela 4: Energia Hartree-Fock não relativista geradas com os GBSs $pGCHF - 7Z$ em diferentes níveis de polarização comparadas com valores energia NHF.

Átomo	Estado	2f1g	3f2g	3f2g1h	HFN
Sc	$4s^2 3d^1, {}^3F$	-759,73510	-759,73537	-759,73539	-759,73572
	$4s^1 3d^3, {}^5F$	-759,691448	-759,69446	-759,69470	-759,69879
Ti	$4s^2 3d^2, {}^3F$	-848,40564	-848,40586	-848,40565	-848,40599
	$4s^1 3d^3, {}^5F$	-848,38582	-848,38602	-848,38582	-848,38615
V	$4s^2 3d^3, {}^4F$	-942,88426	-942,884262	-942,884263	-942,88434
	$4s^1 3d^4, {}^6D$	-942,879697	942,87969	-942,87926	-942,87978
Cr	$4s^2 3d^4, {}^5D$	-1043,30977	-1043,30977	-1043,30977	-1043,30982
	$4s^1 3d^5, {}^7S$	-1043,35633	-1043,35633	-1043,35632	-1043,35638
Mn	$4s^2 3d^5, {}^6S$	149,86618	-1149,866176	1149,86618	-1149,86625
	$4s^1 3d^6, {}^6D$	1149,74356	1149,74356	-1149,743703	-1149,74396
Fe	$4s^2 3d^6, {}^5D$	-1262,44360	-1262,44361	-1262,44384	-1262,44367
	$4s^1 3d^7, {}^5F$	-1262,34367	-1262,37755	-1262,37684	-1262,37762
Co	$4s^2 3d^7, {}^4F$	-1381,41448	-1381,41447	-1381,41448	-1381,41455
	$4s^1 3d^8, {}^4F$	-1381,35829	-1381,35828	-1381,35830	-1381,35838
Ni	$4s^2 3d^8, {}^3F$	1506,87023	-1506,86238	-1506,8707	-1506,87091
	$4s^1 3d^9, {}^3D$	-1506,50497	-1506,68142	-1506,68235	-1506,68138
Cu	$4s^2 3d^9, {}^2D$	-1638,96364	-1638,96363672	-1638,96364	-1638,96374
	$4s^1 3d^{10}, {}^2S$	-1638,94996	-1638,94996	-1638,95000	-1638,95008
Zn	$4s^2 3d^{10}, {}^1S$				-1777,84812
	$4s^1 3d^{10} 4p^1, {}^3P$				-1777,75100

diminui, conforme se desce na tabela periódica.

Na metodologia empregada no presente trabalho, uma malha de pontos cuidadosamente definida pelos parâmetros iniciais do $pGCHF$, é determinante na geração do conjunto dos expoentes e coeficientes de uma base estendida de alta qualidade. Realizou-se então, um estudo do comportamento dos parâmetros $pGCHF$ utilizados para os átomos do Sc - Zn, visando a possibilidade deles obedecerem uma lei, um comportamento ajustável a uma expressão analítica, linear por exemplo, como no caso dos parâmetros utilizados na geração de GBSs do Ga-Kr, (??) ou simplesmente serem valores aleatórios.

Neste trabalho, os GBSs foram gerados com o polinômio do $GCHF$ truncado em grau 3, o que leva a ter 4 parâmetros a serem considerados, sendo eles: Ω_{min}^w , Ω_1^w , Ω_2^w e Ω_3^w , lembrando que neste caso $w = s, ped$. Gráficos dos valores destes parâmetros em função do número atômico (Z), são apresentados nas Figuras 2 até 5.

Figura 2: $\Delta\Omega_{min}^w$ em função do número atômico Z , com $w = s, p, d$ para uma base estendida de tamanho 23s17p13d.

Figura 3: $\Delta\Omega_1^w$ em função do número atômico Z , com $w = s, p, d$ para uma base estendida de tamanho 23s17p13d.

A configuração eletrônica $4s^2 3d^{n-2}$ foi assumida para todos os átomos, incluindo Cr e Cu. A análise detalhada para cada uma das simetrias, evidência um comportamento linear do Ω_{min}^w com relação ao número atômico. No que respeita aos $\Delta\Omega/s$, o comportamento linear é bem descrito para as simetrias s e d , especialmente para o $\Delta\Omega_1$ e $\Delta\Omega'/3$, já para o $\Delta\Omega_2$, a correlação entre os dados é perdida consideravelmente para as simetrias orbitais p , o que poderia ser melhorado testando diferentes valores de Ω_{min} . Cabe mencionar que, outra alternativa poderia considerar orbitais de simetria $4p$, reforçando a extensão radial da camada de valência $3p$ evitando efeitos de correlação caroço-valência, isto levaria a uma melhor definição dos valores

Figura 4: $\Delta\Omega_2^w$ em função do número atômico Z , com $w = s, p, d$ para uma base estendida de tamanho 23s17p13d. Figura 5: $\Delta\Omega_3^w$ em função do número atômico Z , com $w = s, p, d$ para uma base estendida de tamanho 23s17p13d.

de $\Delta\Omega'_s$ para esta simetria, fazendo eles de alguma maneira independentes.

Estes resultados resultaram relevantes na construção de conjuntos para a geração de GCBs primitivas para ânions e cátions dos átomos de MT. Outrossim, é válido pensar que sejam também importantes na geração de GBSs para os átomos da série $4d$ dos MT, pois seria uma vantagem partir de valores iniciais procedentes da metodologia pGCHF, invés de parâmetros ajustados a partir de α provenientes de outras metodologias, como tem sido feito até agora nos trabalhos utilizando o pGCHF.

5.1.3 Estudo dos Expoentes de Polarização

Com o objetivo de analisar o comportamento dos expoentes de polarização dos conjuntos $pGCHF - 7Z - 2f1g$, $pGCHF - 7Z - 3f2g$ e $pGCHF - 7Z - 3f2g1h$ construídos, curvas destes expoentes em função do número atômico foram geradas e são apresentadas nas Figuras 6 - 8.

Figura 6: Expoentes de Polarização - 2f1g - em função do número atômico Z , para o GBS pCGHF-7Z.

Figura 7: Expoentes de Polarização - 3f2g - em função do número atômico Z , para o GBS pCGHF-7Z.

Como pode ser visualizado nas Figuras 6 - 8, para todos os casos os valores dos expoentes de polarização apresentam comportamento linear, com coeficiente de correlação (R^2 maiores de

Figura 8: Expoentes de Polarização - 3f2g1h - em função do número atômico Z , para o GBS pCGHF-7Z.

0.9), o que dá evidência de alta correlação entre os dados.

Do mesmo modo, como discutido para o comportamento dos Ω_{min} e $\Delta\Omega's$, o fato dos expoentes apresentarem comportamento linear com o número atômico, faz possível que seja realizada a interpolação dos mesmos para a geração de expoentes de polarização para átomos de uma mesma família. Tornando a adição de expoentes de polarização aos GBs contraídos, um trabalho menos demandante. É possível afirmar que a metodologia utilizada para a geração dos GBs consegue descrever a tendência periódica seguida pelo radio atômico dos elementos analisados.

Os GBSs *cc*-pVTZ e *cc*-pVQZ de Peterson, contêm conjuntos de expoentes de polarização: 2f1g e 3f2g1h, respectivamente. Os valores desses expoentes foram comparados com os seus homólogos presentes nos conjuntos *pCGHF* – 7Z – 2f1g e *pCGHF* – 7Z – 3f2g1h, gerados neste trabalho. Nas Figuras ?? e ??, pode ser observado a grande similitude existente entre estes dois conjuntos de expoentes, o que poderia ter sido esperado uma vez que em os dois trabalhos é utilizada a minimização da energia CISD do estado fundamental para a geração de tais expoentes. Salientando que neste trabalho, foi realizada a minimização da energia CISD para moléculas diatômicas homonucleares no caso do Mn, Fe, Co, Ni e Cu, isto porque os estados eletrônicos de menor energia para esses átomos são da mesma multiplicidade 3 e, o programa Gaussian09 não logra a convergência certa a um único estado. As principais diferenças nos valores dos expoentes são observadas para os expoentes do GBS *pCGHF* – 7Z – 2f1g e, mais especificamente para os expoentes 1g.

Nessa ordem de ideias, fazendo uso da relação estabelecida entre os expoentes de polarização otimizados neste trabalho e os apresentados nos GBSs *cc* de Peterson, (??) os

Figura 9: Comparação dos expoentes de polarização $-2f1g$ -gerados neste trabalho com os expoentes da base cc-pVTZ

Figura 10: Comparação dos expoentes de Polarização $-3f2g1h$ - gerados neste trabalho com os expoentes da base cc-pVQZ

expoentes de polarização para as GBSs para o átomo de Zn, foram determinados através da interpolação das curvas apresentadas nas figuras 9 e 10

Definidos os GBSs, a etapa a seguir é testar estes em diferentes ambientes moleculares. Os resultados e observações são apresentados na seguinte seção.

5.2 Avaliação dos Conjuntos de Funções de Base

Uma boa performance dos BSs para cálculos atômicos é necessária, mas não condição suficiente para um bom desenvolvimento dos mesmos em cálculos moleculares. A DFT tem se mostrado como uma boa aproximação no estudo computacional de sistemas moleculares de MT, as razões principais são a boa relação descrição-custo computacional e, pelo fato de que os funcionais DFT de troca baseados em contribuições locais (densidade de spin, gradiente da densidade e densidade energia cinética) conter uma certa quantidade de correlação não dinâmica. Neste trabalho, dez funcionais tem sido comparados: quatro funcionais híbridos, GGA, purps, meta-GGA: B3LYP, B3P86, PBE1PBE, BLYP, BP86, BPW91, VSXC, M05, M06 e BMK. Todos os cálculos moleculares foram realizados com o programa Gaussian 09, (??)

Um total de 30 moléculas foram selecionadas para avaliação dos conjuntos pGCHF-7Z3f2g e pGCHF-7Z3f2g1h, com objetivo de estudar o comportamento das bases desenvolvidas neste trabalho em diferentes ambientes moleculares.

5.2.1 Energia Eletrônica

Inicialmente as geometrias das moléculas foram otimizadas com cada método DFT/funccional utilizando dos GBSs gerados. Os mesmos cálculos de otimização de geometria utilizando os GBSs cc-pVQZ e cc-pV5Z, também foram realizados. Os GBSs de Peterson, foram escolhidas como referência pela similitude em tamanho e conjunto de expoentes de polarização com os BSs pGCHF, como mostrado na tabela 5 e, principalmente por estes GBSs serem conjuntos de base completo. Pode se que o tamanho de nossa primitiva é bem cercano ao tamanho da base cc-pVQZ, em quanto que o tamanho da base contraída é bem mais cercano com a base cc-pV5Z, apresentado diferença somente em 1 e duas contrações para as simetrias *s* e *d*, respectivamente.

Tabela 5: Comparação da composição dos conjuntos de base cc-pVnZ(n=Q e 5) e pGCH-7Z

Conjunto de Base	Primitiva	Contraída	Composição -spd
cc-pvQZ	22s18p11d2f2g1h	8s7p5d3f2g1h	(12) ⁷ 1/(17) ⁶ 1/(10) ⁴ 1
cc-pV5Z	28s20p12d4f3g2h1	9s8p6d4f3g2h1i	(27) ⁸ 1/(19) ⁷ 1/(11) ⁵ 1
7Z-3f2g	23s17p13d3f2g	10s8p7d3f2g	(14)(10)87111111/(10)6111111/7111111
7Z-3f2g1h	23s17p13d3f2g1h	10s8p7d3f2g1h	(14)888111111/(10)6111111/7111111

^N indica a quantidade de contrações com o mesmo número de GBSs.

Dois critérios foram considerados para avaliar os GBs quando aplicados a cálculos moleculares: o valor da energia eletrônica total do estado fundamental e o tempo de cpu, utilizado para atingir a convergência do cálculo. A Figura 11 muestra o erro absoluto medio (MAE) da energia eletrônica total calculada com a base pGCHF – 7Z – 3f2g1h relativo a la energia eletrônica total produzida pelas bases cc – pVQZ e cc – pV5Z. Os valores da energia obtidos com as bases geradas neste trabalho com polarização 3f2g e 3f2g1h, sao equivalentes aos conjuntos cc-pVQZ e cc-pV5Z. Por isso, os valores obtidos com os demais GBS serao omitidos nesta

discussão, porém, todos os conjuntos com as diferentes contrações são disponibilizados nos anexo.

Figura 11: Erro absoluto medio da energia eletrônica total para HMTs obtidas com a base $pGCHF - 7Z - 3f2g1h$ relativo as energias de referência $cc - pVQZ$ e $cc - pV5Z$

Os resultados mostrados na tabela 11 dão evidência de que as bases geradas com o método $pGCHF$, sem precisar de um alto grau de polarização, fornecem valores de energia eletrônica comparáveis com GBSs altamente polarizados como é o BS $cc - pV5Z$. A metodologia $pGCHF$, consegue descrever de maneira acurada a camada de valência, pois a magnitude dos expoentes mais externos apresentam caráter difuso, entenda-se que um expoente é considerado difuso, quando sua magnitude é pequena. O que é uma vantagem, pois estes favorecem a descrição acurada nas regiões afastadas do núcleo.

te trabalho, pode ser ditgerando expoentes difusos fazendo possível uma descrição adequada da densidade eletrônica nas reioes afastadas do núcleo, e ao tempo, reduzendo número de funções de polarização. necessárias para obter valores de energia comparaveís com conjuntos com maior grau de polarização. O anterior graças a malha não igualmente espaçada e específica para simetria orbital, o que permite a avaliação refinada dos valores de α em todo o intervalo de integração.

Tempo de CPU

Para cálculos ab initio, semiempíricos ou de dinâmica molecular, a quantidade de tempo de CPU requerido é geralmente o fator mais preocupante para os pesquisadores. Para sistemas com muitos elétrons, estes métodos às vezes requerem enormes quantidades de tempo de CPU, memória e espaço em disco. O tempo de Central united (CPU) o tempo de processo- é a quantidade de tempo que a unidade central de processo é usada para procesar as instruções de

um programa. Cálculos de otimização de geometria requerem muito mais tempo que cálculos de energia. Isto devido a duas razões: Primeiro, muitos cálculos tem de ser feitos, assim como a geometria esta mudando. Segundo, as interação requeridas para computar gradientes de energia. A quantidade de tempo de CPU requerido para a otimização da energia, depende do número de graus de liberdade (D). Os graus de liberdade são as variáveis geométricas a serem otimizadas, tais como comprimento de ligação e ângulos, etc. Tanto a metodologia HF quanto a DFT, demandam muito tempo computacional, escalando na ordem de N^4 e N^3 , respectivamente. Onde N corresponde ao número de funções de base. A geração de novos BSs requer que estes, além de fornecer bons resultados das propriedades eletrônicas moleculares, sejam computacional económicos e requeram de poucos recursos computacionais. Os conjuntos de base gerados neste trabalho, apresentam uma excelente relação em qualidade e tempo de CPU, o que faz destes uns bons candidatos a serem utilizados em química computacional. Na Figura 13, é apresentada a relação de tempo para diferentes

Agora, com respeito ao tempo de cpu, embora nossos GBSs tenham um número maior de funções contraídas para as simetrias s e d , quando comparados com os BSs *cc* Tabela 5, nossas GBSs requerem de somente uma fração de tempo de cpu para a convergência dos cálculos. De novo, o fato de nossos conjuntos ter funções altamente difusas fazem com que a convergência dos calculos seja atingida em menor tempo de computo. Para exemplificar as diferenças de tempo computacional tem sido escolhido os resultados para os HMT, pois resulta mais fácil visualizar a relação de tempo computacional com relação ao conjunto de base por estes ser os sistemas mais simples estudados, já para os outros as diferenças de tempo de cálculo relação de tempo de cpu para cálculos de otimização da energia com diferentes funcionais utilizando as bases pCGHF-7Z e cc-pV5Z são comparadas a continuação. Os valores graficados na Tabela 13 dão evidência das diferenças de tempo de cpu para tais sistemas

Para outros sistemas estudados as diferenças de tempo de cpu é enorme entre os diferentes conjuntos de base, porém o erro na energia eletrônica é da ordem de para exemplificar tal comportamento foram escolhidos alguns exemplos dentre os diferentes grupos moleculares e os resultados de energia eletrônica e tempo são apresentados na tabela ?? alguns variando consideravelmente como pode ser observado na tabela onde são apresentados alguns resultados exemplo. Os dados completos para todos os sistemas moleculares são apresentados nos anexos.

O fato do BS cc-pV5Z ter um alto grau de polarização, incluindo até funções de simetria i pode ser o argumento para explicar a diferença em tempos de cpu observados. Por tanto, para fazer uma comparação equitativa em termos de polarização entre os conjuntos de base, foi considerado testar GBs geradas com o pGCHF com o mesmo grau de polarização que o GB cc-pV5Z. Para isto foi construído o conjunto $pGCHF - 7Z - 4f3g2h1i$, para os átomos de Ti, Mn e Cu, os expoentes de polarização utilizados nestes conjuntos correspondem a os expoentes da escolha destes átomos foi aleatória. Os coeficientes

A seguir, propriedades espectroscópicas, comprimento de ligação e energia de dissociação

Figura 12: Tempo de cpu para HMT obtidos com diferentes funcionais com as bases cc-pV5Z e pCGHF-7Z-3f2g1h

Figura 13: Tempo de cpu para HMT obtidos com diferentes funcionais com as bases cc-pV5Z e pCGHF-7Z-3f2g1h

sao reportadas para as familias de moléculas estudadas.

5.2.2 Hidretos de Metais de Transição

Os Hidretos de Metais de Transição (HMTs), as moléculas mais pequenas dos MTs, apresentam uma interessante riqueza química, sendo importantes em aplicações de química de superfícies, catalisis de cluster de nanopartículas e astrofísica. A descrição quantitativa da ligação

M-H nestes sistemas moléculares representa um grande desafio no estudo teórico das propriedades eletrônicas e das constantes espectroscópicas dos HMTs. Estudos sistemáticos da natureza desta ligação indicam a presença de vários estados eletrônicos do átomo metálico próximos em energia, (??) assim uma descrição balanceada desses estados eletrônicos é primordial para uma apropriada descrição deste tipo de ligações. Outrossim, o baixo custo computacional em cálculos em alto nível de teoria fazem destes sistemas uma escolha importante na avaliação de novos métodos teóricos e de conjuntos de funções de base, uma vez uma boa quantidade de dados experimentais e teóricos encontram-se disponíveis na literatura.

Neste trabalho, todos os HMTs foram otimizados inicialmente em nível de teoria DFT, com cada um dos 10 funcionais mencionados anteriormente. As estruturas otimizadas foram utilizadas no cálculo de frequências vibracionais. O estados de spin para o estado fundamental de cada HMT foi tomado a partir da referência (??) onde um estudo detalhado de todos os possíveis estados de espin para HMTs foi feito utilizando os funcionais B3LYP, BPE0, BP86, PBE, e BLYP com o conjunto de função de base TZPV. (??) Para evitar instabilidades, em todos os casos cálculos "unrestricted" foram realizados, ainda em sistemas onde estados de camada fechada podem ser possíveis.

Comprimentos de ligação obtidas com os diferentes métodos DFT/Funcional, utilizando as bases geradas neste trabalho e com as bases cc, são publicadas na Tabela 7.

Tabela 6: Comprimento de ligação (Å) calculados com diferentes funcionais para HMT e erro MEA a partir de valores experimentais.

Método	Base	ScH $1\Sigma^+$	TiH 4Φ	VH 5Δ	CrH $6\Sigma^+$	MnH $7\Sigma^+$	FeH 4Δ	CoH 3Φ	NiH 2Δ	CuH $1\Sigma^+$	MAE
BLYP	pGCHF	1,7674	1,767	1,6958	1,6625	1,7326	1,5526	1,5283	1,4824	1,4861	0,0150
	cc-pV5Z	1,7640	1,7628	1,6895	1,6578	1,7288	1,5437	1,5188	1,5715	1,4772	0,0295
BP86	pGCHF	1,7635	1,7583	1,6848	1,6544	1,7162	1,5401	1,5165	1,4760	1,4796	0,0169
	cc-pV5Z	1,7604	1,7533	1,6788	1,649	1,7118	1,5437	1,5078	1,4679	1,4711	0,0178
B3P86	pGCHF	1,7486	1,7376	1,6831	1,6585	1,7195	1,5505	1,5339	1,5134	1,4829	0,0236
	cc-pV5Z	1,7458	1,7334	1,6777	1,653	1,7162	1,5315	1,5078	1,5053	1,4751	0,0230
BMK	pGCHF	1,7573	1,7814	1,7104	1,6759	1,7525	1,5876	1,5756	1,5613	1,5079	0,0443
	cc-pV5Z	1,7542	1,7800	1,7050	1,6706	1,7495	1,5426	1,5688	1,5543	1,4998	0,0394
BPW91	pGCHF	1,7635	1,7586	1,6859	1,6580	1,714	1,5409	1,5175	1,4782	1,4820	0,0175
	cc-pV5Z	1,7607	1,7531	1,6800	1,6521	1,7098	1,5426	1,5089	1,4700	1,4737	0,0177
UM06	pGCHF	1,7678	1,7512	1,7059	1,6771	1,73	1,5743	1,5542	1,5194	1,487	0,0249
	cc-pV5Z	1,7653	1,7494	1,7017	1,6728	1,7291	1,5323	1,5487	1,5143	1,4822	0,0345
VSXC	pGCHF	1,7750	1,7878	1,7047	1,6862	1,7367	1,5699	1,5444	1,4809	1,4861	0,0214
	cc-pV5Z	1,7701	1,7840			1,7313	1,5323	1,5351	1,4725	1,4776	0,0209
B3LYP	pGCHF	1,7551	1,7538	1,6953	1,6670	1,7375	1,5632	1,5457	1,5246	1,4898	0,0237
	cc-pV5Z	1,7520	1,7493	1,6897		1,7333	1,5552	1,5379	1,5163	1,4817	0,0251
PBE1PBE	pGCHF	1,7507	1,7462	1,6906	1,6685	1,73	1,5625	1,5482	1,5293	1,4915	0,0268
	cc-pV5Z	1,7482	1,7425	1,6855		1,7271	1,5551	1,5409	1,5215	1,4817	0,0233
Exp					1,662	1,74	1,589	1,513	1,4754	1,463	

Comprimentos de ligação para HMT tende a decrescer conforme o número de elétrons incrementa com o número atômico do Ti para Cr, e depois do Mn para o Cu, a discontinuidade ocorre para Mn quando a camada 3d esta meio-cheia. A tabela 7 inclui dados experimentais

disponíveis (??)(??) para seis moléculas dos HMT. O erro meio absoluto (MAE) foi calculado somente com relação a valores experimentais. Os comprimentos de ligação com os dois BS estão em muito bom acordo com os valores experimentais, para a maioria das metodologias empregadas. A metodologia BMK apresenta o maior erro meio absoluto, sendo maior o obtido por nossas bases, os resultados evidenciam que nesse caso o comprimento de ligação é subestimado. As moléculas de CoH e NiH, apresentam as maiores desviações: 0.0626 e 0.863 respectivamente onde os comprimentos de ligação são supervalorados. Para os funcionais BLYP, BP86, B3P86 e BPW91, nosso GB apresenta menores erros que o BS cc-pV5Z. Exeto para dois casos V e Ni, todos os funcionais resolvem o estado de spin correto. BLYP, BP86, BPW91, VCXS apresentam resultados de quebra de simetria, para o Ni, por tanto eles não foram considerados para calcular o MAE.

Ligações $M-H$ são principalmente anharmonicas, assim a comparação directa frequências harmônicas computadas e dados experimentais podem ser enganosas.

5.2.3 Dímeros e Trímeros Homonucleares de Metais de Transição

O estudo de pequenos cluster de MT tem sido explorado em nível experimental e teórico, (??) (??) (??) (??). A compreensão de sistemas moleculares de tamanho pequeno é de grande relevância no entendimento das propriedades de sistemas de maior tamanho, os que resultam altamente complicados de estudar devido ao alto custo computacional e alta densidade de estados o que dificulta a interpretação de espectros eletrônicos. A relação entre propriedades atômicas e metálicas pode ser explorada avaliando o comportamento de cluster de tamanhos sucesivos. Dimeros de MT representam as mais simples moléculas de MT incluindo a ligação M-M. Neste tipo de sistemas as camadas $3d$ estão parcialmente preenchidas e apresentam degenerescência com as camadas $4s$, o que resulta em uma variedade de estados de baixa energia de diferentes simetrias e multiplicidades de spin para característicos deste sistemas e não apresentados em dimeros do grupo principal. Além disso, os orbitais d podem participar em ligações covalentes, gerando uma alta ordem de ligação. Pelo anterior, os dimeros podem exibir forte correlação dinâmica e estática. (??)

No que respeita às moléculas triatômicas, embora algumas propriedades tenham sido bem estabelecidas, a alta densidade de estados, junto com as instabilidades de Jan-Teller e as superfícies de energia potencial geralmente planas, dificultam a interpretação certa dos espectros eletrônicos destes sistemas.

Estudos sistemáticos para os dímeros homonucleares de metais de transição, tem sido reportado por Barden para os As geometrias para os trimeros homonucleares de MT tem sido estudadas em nível de teoria DFT com o funcional BP86, método que tem-se mostrado ligeiramente melhor que método B3LYP para sistemas moleculares contendo MT. Os valores de comprimento de ligação e frequências vibracionais harmônicas para dímeros de MT $3d$ são listadas na Tabela?? junto com valores experimentais. Grandes efeitos de anarmonicidade

podem estar presentes em dímeros de MT o que pode comprometer a comparação directa entre os valores calculados e os experimentais. A comparação das frequências calculadas com diferentes funcionais, revela que Produzem soluções de quebra de simmetria que estão em bom acordo com os resultados experimentais

5.2.4 Outros Sistemas Moleculares

Tabela 7: Comprimento de ligação ($\text{\AA}$) e frequências vibracionais harmônicas (cm^{-1}) calculadas em nível de teoria DFT e valores experimentais para moléculas lineares MCl_2 .

Método - Base	R_e	FeCl_2			R_e	CoCl_2			R_e	NiCl_2			R_e	CuCl_2		
		ν_{sim}	ν_{assym}	ν_{bend}		ν_{sim}	ν_{assym}	ν_{bend}		ν_{sim}	ν_{assym}	ν_{bend}		ν_{sim}	ν_{assym}	ν_{bend}
BLYP pGCHF cc-pV5Z		67 675	334 3350	478 478		71 70	345,6 344,8	485,8 485,7		70 148	343 338	495 494		105,6	321,4	455,7
BP86 pGCHF cc-pV5Z		69 68	345 346	493 493		73 72	356,0 356,8	501,3 502,0		71 119	356 340	512 495		107,6	336,1	475,9
B3P86 pGCHF cc-pV5Z		76 76	351 351	503 503		8 81	365,0 365,4	513,7 514,1		65, 365	365 365	529		136,5	341,4	496,0
BMK pGCHF cc-pV5Z		84	353	510		91 90	366,6 364,2	519,6 515,1		73 209	370 360	544 521		116,2	383,4	549,2
BPW91 pGCHF cc-pV5Z		69 69	343 344	490 490		91, 90	366,6 364,2	519,6 515,1		71 129	354 368	509 534	1	30,3	322,4	466,3
M06 pGCHF cc-pV5Z		81	361	519		81 81	375,6 376,6	530,3 531,6		73 509	380 996	549 996		116,9	367,4	522,9
VSXC pGCHF cc-pV5Z		63 63	340 340	485 484		80 80	354,7 354,9	497,6 497,6		82	356	511		106,0	327,4	463,0
B3LYP pGCHF cc-pV5Z						80 79	355,6 355,6	500,3 500,3		66	355	515		108,6	341,0	486,7
PBE1PBE pGCHF cc-pV5Z		79	349	501		83 83	363,2 363,2	511,5 511,5		65	363	527		111,6	356,0	507,3
Exp	2,109	88	331	467	2,069	95	359	493	2,038	85	362	515	2,055	-	-	496

5.2.4.1 Outros sistemas Moleculares

Para testar o comportamento dos GBSs desenvolvidos para otimização da geometria, 30 diferentes compostos de MT foram otimizados com diferentes funcionais. Essas moléculas podem ser agrupadas nas seguintes classes: Dímeros de metais de transição (Ti_2 , V_2 , Cr_2 , Fe_2 , Ni_2 , Co_2), hidretos de MT (MH $M = \text{Sc} - \text{Cu}$), haletos de MT (TiCl_4 , FeCl_2 , CoCl_2 , NiCl_2 , CuCl_2), hidretos homolepticos (TiH_4 , VH_4 , $\text{CrH}_{4,4}$, CoH_4), trimeros de MT. Para a maioria dos sistemas estudados parâmetros experimentais em fase gasosa, encontram-se reportados na literatura. Por tanto, a comparação directa entre os parâmetros teóricos e experimentais foi possível Na Figura ?? o erro absoluto medio dos comprimentos de ligação e frequências harmônicas com relação ao valor experimental é apresentada. As desviações do R_e é reportada na Figura.

Tabela 8: Comprimento de ligação ($\text{\AA}$) e frequências vibracionais harmônicas (cm^{-1}) calculadas em nível de teoria DFT, e valores experimentais para moléculas diatômicas homonucleares de MT.

Método - Base	Ti ₂ ³ Δ_g		V ₂ ³ Σ_g		Cr ₂ ³ Σ_g		Fe ₂ ⁷ Δ_u		Co ₂ ⁵ Δ_g		Ni ₂ ³ Σ_g		Cu ₂ ¹ Σ_g	
	Re	v	Re	v	Re	v	Re	v	Re	v	Re	v	Re	v
BLYP pGCHF cc-pV5Z	1.909	463.4	1.909	463.4	1.909	463.4	1.909	463.4	1.909	463.4	1.909	463.4	1.909	463.4
BP86 pGCHF cc-pV5Z	1.884	483.7	1.884	483.7	1.884	483.7	1.884	483.7	1.884	483.7	1.884	483.7	1.884	483.7
B3P86 pGCHF cc-pV5Z	1.843	552.5	1.843	552.3	1.843	552.3	1.843	552.5	1.843	552.5	1.843	552.5	1.843	552.5
BMK pGCHF cc-pV5Z	1.866	552.5	1.866	552.5	1.866	552.5	1.866	552.5	1.866	552.5	1.866	552.5	1.866	552.5
BPW91 cc-pV5Z	1.883	495.5	1.883	495.5	1.883	495.5	1.883	495.5	1.883	495.5	1.883	495.5	1.883	495.5
M06 pGCHF cc-pV5Z	1.875	479.0	1.875	479.0	1.875	479.0	1.875	479.0	1.875	479.0	1.875	479.0	1.875	479.0
VSXC pGCHF cc-pV5Z	1.912	502.4	.912	502.4	.912	502.4	1.912	502.4	1.912	502.4	1.912	502.4	1.912	502.4
B3LYP cc-pV5Z	1.865	473.4	1.865	473.4	1.865	473.4	1.865	473.4	1.865	473.4	1.865	473.4	1.865	473.4
PBE1PBE cc-pV5Z	1.8	530.9	1.8	530.9	1.8	530.9	1.8	530.9	1.8	530.9	1.8	530.9	1.8	530.9
Exp	1.943	407,9	2,75	537,5	1.679	480,6	2,020	299,7			2,154	259,2	2,154	259,2

CONCLUSÕES

Conjuntos de funções de base gaussianos para átomos da série $3d$ dos metais de transição foram gerados através do método da Coordenada Geradora Polinomial, mostrando a capacidade deste na geração de conjuntos de base gaussianos acurados, que fornecem energias comparáveis com energias numéricas HF para os dois estados eletrônicos de menor energia $4s^2 3d^n$ e $4s^2 3d^{n-1}$ dos átomos estudados.

Os parâmetros pGCHF apresentam tendência linear com respeito ao número atômico, o que é relevante para o desenvolvimento de novos conjuntos de funções de base para os átomos da tabela periódica com grande número de elétrons, como também para os íons dos mesmos.

A metodologia pGCHF, onde a malha de pontos não é igualmente espaçada para cada simetria, fornece conjuntos de primitivas de alta qualidade, incluindo expoentes difusos intrínsecos para as funções da camada de valência, evitando a adição de expoentes difusos otimizados ao conjunto de base padrão, o que é especialmente importante para a adequada descrição da camada p dos MT da série $3d$.

Conjuntos de base para cálculos moleculares requerem a inclusão de um alto grau de polarização, precisando de altos recursos computacionais em cálculos das propriedades eletrônicas. A otimização de diferentes sistemas moleculares, em nível da DFT, utilizando o conjunto pGCHF-7Z-3f2g1h, fornece valores de energias eletrônicas totais bem próximas aos obtidos com os conjuntos de base de referência e com tempos de CPU que podem ser até 60% menor em magnitude, em comparação com outros conjuntos de base.

Descrições quantitativamente corretas de comprimentos de ligação e frequências vibracionais, mostraram um bom acordo com os valores experimentais, mesmo em cálculos que

apresentam quebra de simetria. Para os HMT, um dos funcionais selecionados, BMK, que contém uma alta fração de troca HF, apresentou o maior valor com relação ao erro absoluto.

Em geral, para o conjunto de moléculas escolhido, o tempo computacional foi mais fácil de ser comparado para sistemas pequenos, uma vez que para sistemas com muitos elétrons, como os MCl_2 , o custo computacional é maior e, em alguns casos, a convergência do cálculo é somente conseguida quando utilizando convergência quadrática quando utiliza-se as bases de referência.

Dentre os funcionais escolhidos, para a avaliação de nossos conjuntos de base, os funcionais do tipo GGA são os que melhor se relacionam com nossas bases.