Tiago Quevedo Teodoro

Desenvolvimento de conjuntos polarizados de funções de base
relativísticas Gaussianas e aplicações

Tese apresentada ao Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo como requisito para a obtenção do título de doutor em ciências.

Área de concentração: Físico-Química

Orientador: Prof. Dr. Roberto Luiz Andrade Haiduke

São Carlos, 2016

Este trabalho é somente para uso privado de atividades de pesquisa e ensino. Não é autorizada sua reprodução para quaisquer fins lucrativos. Esta reserva de direitos abrange a todos os dados do documento bem como seu conteúdo. Na utilização ou citação de partes do documento é obrigatório mencionar nome da pessoa autora do trabalho.

Agradecimentos

Agradeço àqueles que foram importantes durante esta jornada profissional, como meu orientador, Prof. Roberto Haiduke, meu supervisor durante o período de doutorado sanduíche, Prof. Luuk Visscher, além de diversos colaboradores; e pessoal, meus pais, Marcelo e Celoi, tios, Márcio e Fernanda, e os colegas de todos os dias, Luiz, Régis e Silvano.

Agradeço também à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pelas bolsas de doutorado (processo n. 2012/22143-5) e doutorado sanduíche (processo n. 2014/02939-5), além de suporte financeiro para compra de servidores computacionais (processos n. 2010/18743-1 e 2014/23714-1).

Resumo

Estudos pioneiros na década de 1970 com cálculos *ab initio* inauguraram o campo da química quântica relativística computacional. Desde então, também devido ao crescimento exponencial da capacidade computacional, a aplicação de Hamiltonianos relativísticos em cálculos de química teórica tem se tornado cada vez mais frequente. No entanto, o desenvolvimento de conjuntos de funções de base para estes cálculos não seguiu no mesmo ritmo. Após décadas, as melhores opções disponíveis ainda apresentam certas limitações técnicas, como sinais de prolapso variacional. Desta forma, o objetivo deste trabalho foi a geração de eficientes conjuntos relativísticos de funções de base Gaussianas para aplicação em cálculos *ab initio* correlacionados. Usou-se então de uma versão polinomial do método da coordenada geradora Dirac-Fock para elaboração de um conjunto primitivo de funções otimizadas variacionalmente livres de prolapso. Funções de correlação/polarização e funções difusas foram adicionadas em acordo com uma incrementação do tipo quadruple- ζ . Estas funções foram escolhidas através do tratamento multi-referencial de interação de configurações com o Hamiltoniano Dirac-Coulomb. Cálculos moleculares de propriedades fundamentais atestaram a qualidade destes conjuntos, denominados RPF-4Z, em comparação com outras bases relativísticas bastante utilizadas na literatura. Adicionalmente, momentos de quadrupolo nuclear de isótopos de bismuto e potássio e uma curva de energia potencial do dímero de rádio foram obtidos com estes conjuntos. Ao prover funções de base que retornam resultados comparáveis a outros conjuntos relativísticos disponíveis de qualidade quadruple- ζ , mas com uma significativa redução na demanda computacional, espera-se que as bases RPF-4Z se traduzam em um grande avanço na área.

Abstract

Pioneering studies with *ab initio* calculations from the 1970s gave rise to the computational relativistic quantum chemistry field. Since then, also due to the exponential growth in computational resources, the application of relativistic Hamiltonians in theoretical chemistry calculations has become more common. However, the development of basis sets to be used in such calculations have presented its struggles. After decades, technical limitations, such as the variational prolapse issue still persist. Hence, the aim of the present thesis was the development of efficient relativistic Gaussian basis sets to be applied in correlated *ab initio* calculations. In order to do that, a polynomial version of the generator coordinate Dirac-Fock method has been applied to obtain variationally optimized primitive sets that are free of prolapse. Correlating/polarization functions, as well as diffuse ones, were added to these sets in a quadruple- ζ type of increment. Such functions were chosen by means of the Dirac-Coulomb multi-reference configuration interaction treatment. Molecular calculations of fundamental properties have attested the high quality of the designated RPF-4Z sets in comparison with other well-known relativistic sets. Furthermore, nuclear electric quadrupole moments of bismuth and potassium isotopes and a potential energy curve of the radium dimer were also analyzed. Since these generated sets are as accurate as commonly used relativistic quadruple- ζ sets already available, but with the advantage of a reduced computational demand, the RPF-4Z sets are expected to represent a great advance in the field.

Sumário

1	Introdução	p. 8
1.1	Uma abordagem histórica da química relativística computacional	p. 8
1.2	Introduzindo efeitos relativísticos em cálculos computacionais	p. 11
1.3	Outras variáveis importantes em um cálculo relativístico	p. 12
1.3.1	Métodos de cálculos relativísticos	p. 12
1.3.2	Conjuntos de funções de base para cálculos relativísticos	p. 13
1.4	Conjuntos relativísticos livres de prolapso variacional	p. 15
2	Objetivos	p. 17
3	Metodologia	p. 18
3.1	O método da coordenada geradora Dirac-Fock	p. 18
3.2	Uma versão polinomial do método GCDF	p. 20
3.3	Conjuntos de funções de base Gaussianas adaptadas relativísticas	p. 20
3.4	Conjuntos relativísticos polarizados de qualidade 4- ζ	p. 21
3.4.1	A implicação da condição do balanço cinético	p. 21
3.4.2	Geração de conjuntos de correlação/polarização	p. 22
3.5	Testes moleculares	p. 24
3.5.1	Propriedades fundamentais	p. 24
3.5.2	Momentos de quadrupolo elétrico nuclear	p. 25
3.5.3	Curvas de energia potencial do dímero Ra_2	p. 27
4	Resultados e discussões	p. 31

4.1	Funções RAGBS para elementos do sétimo período	p. 31
4.2	Funções RPF-4Z para os átomos de ${}_1\text{H}$ a ${}_{118}\text{Uuo}$	p. 42
4.2.1	Elementos dos blocos s e p	p. 42
4.2.2	Elementos do bloco d	p. 53
4.2.3	Elementos do bloco f	p. 59
4.2.4	aug-RPF-4Z	p. 64
4.3	Cálculos moleculares de propriedades fundamentais	p. 64
4.4	Incrementação dos conjuntos RAGBS e RPF-4Z para cálculos de EFG	p. 70
4.4.1	Momento de quadrupolo elétrico nuclear do bismuto	p. 70
4.4.2	Momento de quadrupolo elétrico nuclear do potássio	p. 75
4.5	Conjuntos de diferentes tamanhos para obtenção de PECs do Ra_2	p. 80
4.5.1	Potencial de longa distância	p. 85
5	Conclusões	p. 90
	Referências Bibliográficas	p. 92

1 Introdução

1.1 Uma abordagem histórica da química relativística computacional

Durante o final do século XIX e início do século XX, os dois principais pilares da física moderna foram construídos, culminando na mecânica quântica [1], com sua capacidade de descrever o mundo em nível atômico, e na teoria da relatividade [2], com grande importância na escala cosmológica. Desde então, a busca por uma teoria unificada tem sido um dos principais focos da física teórica. Por outro lado, devido à pouca relevância dos campos gravitacionais em uma ciência fundamentada nas modificações estruturais em nível molecular, a inserção da teoria da relatividade restrita [3] no contexto da mecânica quântica, através da equação de Dirac [4, 5] seria suficiente para descrever o movimento de um elétron relativisticamente em estudos químicos. Assim, para um elétron livre, Dirac postulou a seguinte equação:

$$[\beta m_0 c^2 + c(\sum_{n=1}^3 \alpha_n p_n)]\Psi(x, t) = i\hbar \frac{\partial \Psi(x, t)}{\partial t}, \quad (1.1)$$

onde $\Psi = \Psi(x, t)$ é a função de onda; c é a velocidade da luz; x e t são coordenadas do espaço e tempo; $\hbar = h/(2\pi)$ é a constante de Planck reduzida; p_n são componentes do momento deste elétron; β e α_n são matrizes 4×4 ; e m_0 é a massa de repouso do elétron. Esta massa de repouso se relaciona à massa relativística m por:

$$m = \frac{m_0}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}, \quad (1.2)$$

onde v é a velocidade da partícula em relação a um referencial inercial. Nota-se pela relação mostrada na Equação 1.2 que efeitos relativísticos sobre o momento do elétron só são significativos para valores de v correspondentes a frações consideráveis da velocidade da luz. Assim, mesmo a necessidade do uso da equação de Dirac na química era discutível. A equação de onda de Schrödinger [6], que não leva em conta tais efeitos, era capaz de prover resultados corretos para autovalores de energia do átomo de hidrogênio [7]. E, nas próprias palavras de Dirac [8]:

“The general theory of quantum mechanics is now almost complete, the imperfections that still remain being in connection with the exact fitting of the theory with relativity ideas. These give rise to difficulties only when high-speed particles are involved, and are therefore of no importance in the consideration of atomic and molecular structure and ordinary chemical reactions, in which it is, indeed, usually sufficiently accurate if one neglects relativity variation of mass with velocity and assumes only Coulomb forces between the various electrons and atomic nuclei.”

Nas décadas a vir, com a invenção do computador moderno e com as diversas aproximações para a equação de Schrödinger que eram desenvolvidas, cálculos com alto nível de acurácia para o tratamento de variadas propriedades se tornaram possíveis. Estas melhorias também fizeram expandir o horizonte de sistemas que poderiam ser tratados computacionalmente, levando os estudos teóricos para os limites inferiores da tabela periódica. A amplificação do conceito de *“ordinary chemical reactions”* trouxe novamente à tona a questão da necessidade da inclusão de efeitos relativísticos em estudos de química computacional. Duas compilações publicadas em 1979 na revista *Accounts of Chemical Research* faziam uma comparação entre resultados de cálculos relativísticos e não-relativísticos. Pitzer [9] tratou de parâmetros como raio atômico e energia de orbitais, enquanto que Pyykkö e Desclaux [10] estudaram comprimentos de ligação, potenciais de ionização e afinidades eletrônicas. Significantes diferenças foram mostradas entre os dois tratamentos para sistemas contendo átomos pesados.

Devido à forte atração eletrostática entre elétrons e o núcleo de átomos com grandes valores de Z , elétrons em orbitais s e p mais internos atingem velocidades de ordens próximas à da luz. Como mostrado na Equação 1.2, há então um aumento não negligenciável na massa destes elétrons. Esta variação no valor de m leva a concomitantes aumento na estabilização e contração dos respectivos orbitais. Pela propriedade de ortogonalidade, tais contrações são propagadas até orbitais s e p em camadas mais externas. Por outro lado, com o aumento da blindagem da carga nuclear efetiva através da contração dos orbitais s e p , orbitais mais externos d e f sofrem um efeito contrário, de expansão. Tais efeitos são normalmente denominados de efeitos escalares (assim como outras contribuições, *e.g.*, o termo de Darwin). Com a inclusão do acoplamento spin-órbita (uma grandeza vetorial) no tratamento relativístico, há também uma quebra da degenerescência de orbitais atômicos com $l \neq 0$, o que altera sensivelmente a simetria destes sistemas. Inclusive, devido ao tratamento explícito do momento de spin junto ao momento angular do orbital em um tratamento relativístico, a expansão da função de onda (em termos de orbitais no tratamento não-relativístico) é realizada por meio de “spinors” [11].

Através de estudos posteriores em que diversas propriedades eram analisadas em termos dos efeitos citados acima, tornava-se evidente que a ampliação do conhecimento no âmbito dos elementos mais pesados da tabela periódica requeria um tratamento relativístico e que este não seria apenas uma questão de ajuste fino, mas até mesmo qualitativo. Em uma compilação recente feita por Pyykkö [12], efeitos relativísticos são mostrados como fundamentais para a descrição de diversas propriedades, algumas observadas cotidianamente. Os efeitos de estabilização de spinors $s_{1/2}$ e desestabilização dos spinors $d_{5/2}$ aumentam o poder oxidativo do ^{82}Pb em baterias de chumbo-ácido [13] e também são responsáveis pela cor amarela do ^{79}Au [14]. No primeiro caso, dos 2,1 V da força eletromotriz gerada em uma célula de bateria chumbo-ácido, aproximadamente 1,7 V é devido a efeitos relativísticos. Já no segundo, a energia de excitação entre as bandas de valência e condução no ouro é significativamente reduzida com relação à prata, fazendo com que o comprimento de onda correspondente à esta excitação esteja dentro do espectro visível da radiação eletromagnética; Uma similar redução na diferença de energia entre spinors s e d é também responsável pela alta energia de dissociação do composto $\text{Pt}(\text{CH}_2)$ com relação a outros metais-carbeno com elementos mais leves do mesmo grupo, ^{28}Ni e ^{46}Pd . Tal redução favorece a hibridização da valência, resultando na formação de uma ligação metal-carbeno mais forte. Assim, deve-se o sucesso da catálise com platina a efeitos relativísticos [15]; A quebra da degenerescência de orbitais pelo efeito spin-órbita é a principal responsável por mudanças estruturais em *clusters* octaédricos regulares de Tl_6 [16].

Ainda mais recentemente, outros trabalhos trouxeram destaque extra ao campo da química relativística. A busca de uma ilha de estabilidade nuclear, com a possibilidade de síntese de um elemento super-pesado com considerável tempo de meia-vida, tem motivado o aumento no número de elementos artificiais incorporados à tabela periódica. Por exemplo, no começo de 2014, foi confirmada a síntese do elemento ^{117}Uus [17]. Tais elementos podem ser usados em sínteses moleculares, como ocorreu na obtenção de uma carbonila contendo um elemento trans-actínídeo, $\text{Sg}(\text{CO})_6$ ($Z_{\text{Sg}} = 106$), também realizada em 2014 [18]. Este feito foi descrito como o nascimento de uma nova era na química de elementos artificiais, com a perspectiva de que novas carbonilas contendo outros átomos do sub-bloco $6d$ sejam em breve sintetizadas [19]. Neste aspecto, estudos computacionais são de grande ajuda para predição de quais compostos seriam estáveis. Por exemplo, a síntese da carbonila $\text{Sg}(\text{CO})_6$ foi predita de forma independente através de cálculos relativísticos sobre a energia da reação $\text{Sg} + 6\text{CO} \rightarrow \text{Sg}(\text{CO})_6$ [20]. Já em 2015, cita-se a determinação experimental do potencial de ionização de um elemento trans-actínídeo (^{103}Lr) pela primeira vez [21]. Neste mesmo trabalho, cálculos relativísticos também foram empregados como contra-prova ao valor experimental. Nota-se também a primeira medida experimental do momento de dipolo elétrico do átomo de ^{88}Ra [22], uma das grandes evidências

já encontradas na busca de uma nova física além do *Modelo Padrão*. Novos estudos sobre colisões frias envolvendo este elemento deverão utilizar curvas de energia potencial teóricas do dímero Ra_2 recentemente publicadas com base em cálculos relativísticos [23].

1.2 Introduzindo efeitos relativísticos em cálculos computacionais

A inclusão de efeitos relativísticos em cálculos computacionais se dá por meio da escolha do Hamiltoniano. De forma genérica, o Hamiltoniano eletrônico dentro da aproximação de Born-Oppenheimer pode ser escrito como:

$$\hat{H} = \sum_i \hat{h}(i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \hat{g}(i, j) + V_{NN}, \quad (1.3)$$

onde $\hat{h}(i)$ e $\hat{g}(i, j)$ são os operadores de um e dois elétrons, respectivamente, enquanto que V_{NN} é a repulsão clássica núcleo-núcleo. O operador $\hat{h}(i)$ divide-se no Hamiltoniano de um elétron livre $\hat{h}_0$ e na interação elétron-núcleo V_{eN} . No caso não-relativístico, $\hat{h}(i)$ é um operador escalar com $\hat{h}_0$ sendo o operador de energia cinética. Já no caso relativístico, o Hamiltoniano de Dirac $\hat{h}_D$ completo representa $\hat{h}(i)$ como uma matriz 4×4 :

$$\hat{h}_D = \begin{pmatrix} V_{eN} & c(\boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{p}) \\ c(\boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{p}) & V_{eN} - 2m_0c^2 \end{pmatrix}. \quad (1.4)$$

Um tratamento completo de 4-componentes permite a inclusão explícita de spin, além de considerar a existência de elétrons e pósitrons, como requerida pela solução da equação de Dirac 1.1. Obviamente, o uso de um Hamiltoniano de 4-componentes aumenta consideravelmente o custo computacional com relação ao Hamiltoniano escalar não-relativístico (NR), independentemente do tamanho do sistema tratado. Assim, outras variações têm sido propostas de maneira a fornecer uma aproximação relativística eficiente com reduzida demanda por recursos computacionais. Cita-se, por exemplo, os Hamiltonianos ZORA [24, 25, 26] e Douglas-Kroll-Hess (DKH) [27, 28, 29, 30, 31, 32, 33], os quais incluem apenas efeitos relativísticos escalares. Geralmente, estes são suficientemente acurados para sistemas contendo apenas átomos leves [34], ou ainda para uma análise qualitativa em sistemas maiores, nos quais o uso de um Hamiltoniano mais completo se torna impraticável [35]. Além destes, uma aproximação bastante elegante é o Hamiltoniano exato de 2-componentes, X2C [36]. Neste tratamento, sendo

$$\Psi = \begin{pmatrix} \psi^L \\ \psi^S \end{pmatrix}, \quad (1.5)$$

onde os componentes *large* (L) e *small* (S) dão origem a soluções para partículas e antipartículas, o Hamiltoniano X2C parte da premissa de atuar unicamente sobre o componente referente ao tratamento de elétrons (ψ^L) [37].

Já o operador de 2 elétrons, $\hat{g}(i, j)$ na equação 1.3, representa, no caso não-relativístico, a interação de Coulomb, $g_{ij}^{Coulomb} = 1/r_{ij}$. Entretanto, em um ambiente relativístico, além da inclusão da interação spin-mesma-órbita em $g_{ij}^{Coulomb}$, interações magnéticas e termos de retardação podem também ser incluídos através do termo de Breit, g_{ij}^{Breit} :

$$\hat{g}(i, j) = g_{ij}^{Coulomb} + g_{ij}^{Breit} = \frac{1}{r_{ij}} - \frac{\alpha_i \cdot \alpha_j}{2r_{ij}} - \frac{(\alpha_i \cdot \mathbf{r}_{ij})(\alpha_j \cdot \mathbf{r}_{ij})}{2r_{ij}^3}. \quad (1.6)$$

O termo de Breit pode ser então dividido em duas partes. A primeira é denominada correção Gaunt (g_{ij}^{Gaunt}), a qual descreve interações spin-outra-órbita, órbita-órbita e spin-spin. Já a parte restante, o termo *gauge* (g_{ij}^{gauge}), contribui apenas para a interação escalar spin-livre, sendo normalmente menos importante que o termo anterior. Desta forma, para evitar o crescimento exponencial no custo computacional quando g_{ij}^{Gaunt} e, principalmente, g_{ij}^{gauge} são incluídos, cálculos relativísticos costumam utilizar apenas a parte $g_{ij}^{Coulomb}$, como através do Hamiltoniano de 4-componentes Dirac-Coulomb (DC).

1.3 Outras variáveis importantes em um cálculo relativístico

De forma geral, além da escolha do Hamiltoniano, dois outros parâmetros são fundamentais na determinação da acurácia de qualquer cálculo *ab initio*: o nível de correlação eletrônica e o conjunto de funções de base.

1.3.1 Métodos de cálculos relativísticos

Partindo de uma função de onda dada por um determinante de Slater de spin-orbitais ortogonais expandidos em uma base, o método Hartree-Fock (HF), em sua versão não-relativística, é implementado de forma muito similar dentro de um contexto relativístico, mas com a substituição de spin-orbitais por spinors. Assim, a partir desta função de onda normalmente chamada de Dirac-Hartree-Fock (DHF), métodos correlacionados são “facilmente” implementados em códigos computacionais por uma transformação das metodologias escalares não-relativísticas no âmbito de 4-componentes. Uma abordagem técnica da implementação destes métodos pode ser encontrada em livros fundamentais da área, como na Referência [11]. Logo, já no começo dos anos 1990, era possível utilizar programas computacionais como o MOLFDIR [38] para se

fazer cálculos relativísticos através da aplicação da teoria dos pares acoplados (*coupled cluster*, CC) [39, 40] ou pelo método de interação de configurações (*configuration interaction*, CI) [41, 42, 43]. Atualmente, códigos ainda mais completos, como DIRAC [44] e MRCC [45], são amplamente utilizados pela comunidade teórica.

Diferentemente da implementação de métodos correlacionados em códigos relativísticos, o desenvolvimento de conjuntos de funções de base próprios para estes cálculos tem seguido um caminho um pouco mais tortuoso.

1.3.2 Conjuntos de funções de base para cálculos relativísticos

Funções Gaussianas esféricas (G) de um dado momento angular l e momento magnético m são definidas como:

$$G_{lm}^{\alpha} = R_l^{\alpha}(r) Y_{lm}(\theta, \phi), \quad (1.7)$$

onde a parte angular é dada pelo harmônico esférico Y_{lm} e a parte radial por:

$$R_l^{\alpha} = N_l^{\alpha} r^l \exp[-\alpha r^2], \quad (1.8)$$

sendo

$$N_l^{\alpha} = 2 \sqrt{\frac{\alpha}{2l+1}} N_{l-1}^{\alpha}. \quad (1.9)$$

No limite não-relativístico ($c \rightarrow \infty$), a equação de Dirac deve se reduzir à equação de Schrödinger. Para isto, os componentes *large* e *small* da função de onda e, por consequência, das funções de base, devem ser acoplados:

$$\psi^S \approx \frac{1}{2mc} (\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p}) \psi^L. \quad (1.10)$$

A metodologia deste acoplamento é denominada de condição do balanço cinético [46, 47]. Assim, a partir de uma função radial do componente *large* de uma Gaussianas esférica, obtém-se:

$$R^S \propto - \left[\frac{\partial}{\partial r} + \frac{(1 + \kappa^L)}{r} \right] R_l^{\alpha} = \sqrt{\alpha(2l+3)} R_{l+1}^{\alpha} - 2 \sqrt{\frac{\alpha}{2l+1}} R_{l-1}^{\alpha}, \quad (1.11)$$

onde R^S é uma função radial do componente *small* de uma Gaussianas esférica e κ é o número

quântico de Dirac. Dois casos podem ser distinguidos na Equação 1.11, um para $\kappa^L = l$ e outro para $\kappa^L = -(l + 1)$. No primeiro caso, para cada função radial *large* de momento angular $l > 0$, duas funções *small* são geradas, tornando uma otimização variacional sistemática de conjuntos de funções de base relativísticos altamente custosa do ponto de vista computacional.

Uma alternativa inicial na geração de conjuntos relativísticos foi então a simples adaptação de conjuntos não-relativísticos pela adição de expoentes com altos valores (*tight*) para uma melhor descrição de *spinors* internos, $s_{1/2}$, $p_{1/2}$ e $p_{3/2}$, os quais sofreriam maior impacto de efeitos relativísticos [48, 49]. Conjuntos otimizados em ambiente Dirac-Hartree-Fock (DHF) surgiram em maior escala em meados dos anos 1990 (ver Referência [50] e respectivas citações). No entanto, a maioria destes não incluía funções de correlação/polarização (c/p), fundamentais para cálculos correlacionados atômicos e, principalmente, moleculares. Enquanto isso, conjuntos correlacionados como os desenvolvidos por Dunning Jr. [51, 52, 53] eram utilizados com grande sucesso no ambiente não-relativístico. Com a adição sistemática de funções c/p para conjuntos de diferentes qualidades, as bases cc-pVxZ (sendo $x = D, T, Q, 5, \dots$) eram capazes de fornecer resultados consistentes com o tamanho destes conjuntos, possibilitando o uso de esquemas de extrapolação que proviam resultados próximos daqueles de um conjunto de funções de base completo (*complete basis set*, CBS) [54]. Finalmente, com o sucesso das bases de Dunning Jr., os primeiros conjuntos correlacionados otimizados em cálculos relativísticos foram publicados em 1998 por Dyal [55]. A série dyall.vxz (sendo $x = 2, 3, 4$) vem sendo desde então complementada para todos os elementos a partir do quarto período [55, 56, 57, 58, 59, 60, 61, 62, 63, 64, 65]. O último artigo da série foi publicado em 2012 [65], mas conjuntos extras com, por exemplo, funções para correlação de elétrons em camadas mais internas, ou ainda conjuntos para elementos leves, também têm sido fornecidos através da base de dados da plataforma DIRAC [44].

Os conjuntos dyall.vxz são atualmente utilizados como referência em cálculos relativísticos correlacionados. No entanto, apesar deste sucesso, dois pontos devem ser notados. Primeiro, a otimização completa destas funções (otimização de todos os expoentes), utilizando os próprios expoentes como variáveis, costuma gerar bases com alta densidade de expoentes para descrever certas regiões atômicas, acarretando desde um custo computacional extra desnecessário até problemas de dependência linear. Segundo, estes conjuntos apresentam claros sinais de prolapso variacional, caracterizado em casos mais extremos pela obtenção de energia DHF total menor que correspondentes numéricas [66]. A natureza do prolapso variacional pode ser atribuída à uma possível falta de balanço cinético para estados de energia negativa [66].

De forma mais abrangente, sinais de prolapso são encontrados pelo aumento da energia DHF quando funções *tight* de momento angular s e até mesmo p são adicionadas ao conjunto

inicial [67]. Isto pode ser associado ao uso de um núcleo finito durante a otimização dos conjuntos, o que limitaria o espaço de penetração dos expoentes, fazendo com que poucas funções *tight* fossem geradas. Uma das consequências práticas deste problema seria a representação insatisfatória dos orbitais próximos ao núcleo. Devido aos efeitos indiretos, pela propriedade de ortogonalidade, tal problema pode também ter influencia em propriedades mais relacionadas com o tratamento da região de valência. Como notado por de Macedo *et al.* [68], a energia de dissociação do composto DsC sofre variações, na comparação entre resultados obtidos com um conjunto com sinais de prolapso e outro livre de prolapso, da ordem do valor do prolapso na base para o átomo de $_{110}\text{Ds}$. Como a amplitude do prolapso tem se mostrado proporcional ao valor de Z [69, 70, 71], é enfático que sistemas contendo átomos super-pesados devem ser bastante afetados por este problema. Devido à falta de dados para tais sistemas, uma avaliação mais objetiva sobre os efeitos do prolapso em uma gama maior de propriedades tem sido costumeiramente negligenciada. Contudo, com novos dados experimentais e o crescente interesse sobre os elementos dos últimos períodos da tabela periódica, como destacado na Seção 1.1, um conjunto relativístico para cálculos correlacionados que seja livre de prolapso se faz necessário.

1.4 Conjuntos relativísticos livres de prolapso variacional

De forma a prover conjuntos livres de prolapso e, ao mesmo tempo, com qualidade competitiva aos conjuntos já existentes, Haiduke e da Silva geraram conjuntos de funções Gaussianas adaptadas relativísticas (*relativistic adapted Gaussian basis set*, RAGBS) livres de prolapso para todos os elementos até $_{86}\text{Rn}$ [69, 70]. Tais conjuntos, desenvolvidos com os modelos nucleares uniforme esférico e Gaussiano, foram gerados de forma que os desvios nas energias DHF com relação a valores numéricos se mantivessem da ordem de poucos miliHartree ($m\text{Ha}$) ao longo de toda a série, entre 0,006 ($_{1}\text{H}$) e 4,548 ($_{86}\text{Rn}$) $m\text{Ha}$. Tais desvios são da mesma ordem que aqueles vistos em outras variações de acurados conjuntos relativísticos publicados à época [72, 73]. Estes conjuntos RAGBS foram elaborados a partir de uma versão polinomial [74] do método da coordenada geradora Dirac-Fock [75, 76]. Assim, além dos baixos desvios com relação a resultados numéricos e o fato de serem livres de prolapso, o uso de um polinômio na geração dos conjuntos RAGBS leva à uma distribuição de expoentes com menor probabilidade de dependência linear com relação a bases em que os expoentes são diretamente otimizados. Adicionalmente, com a truncagem do polinômio em terceira ordem, apenas quatro parâmetros foram variacionalmente ajustados, reduzindo significativamente o custo computacional durante o processo de otimização.

Os conjuntos RAGBS, após incrementações específicas, foram utilizados com sucesso em

cálculos de gradiente do campo elétrico (*electric field gradient*, EFG) na determinação de valores de referência da propriedade de momento de quadrupolo elétrico nuclear (nuclear electric quadrupole moment, NQM) para núclídeos de $_{51}\text{Sb}$ [77], $_{71}\text{Lu}$ [78], e $_{72}\text{Hf}$ [79]. Nota-se, então, que além da eficiente metodologia utilizada na geração dos conjuntos RAGBS, estes apresentaram bons resultados quando utilizados em cálculos que necessitam de um tratamento bastante adequado de regiões próximas ao núcleo, as que seriam mais afetadas por prolapso.

Contudo, conjuntos RAGBS ainda não haviam sido desenvolvidos para os elementos do sétimo período, para os quais efeitos relativísticos e desvios associados ao prolapso são ainda mais pronunciados. Além disso, os conjuntos RAGBS foram determinados em cálculos DHF e, portanto, cálculos em níveis mais altos de teoria como aqueles utilizados na determinação de EFGs, citados no parágrafo anterior, só foram possíveis com incrementações específicas. Para o uso sistemático e direto de conjuntos de funções de base em cálculos moleculares correlacionados, funções c/p devem ser adicionadas de forma consistente. Tais carências foram as principais motivadoras para o desenvolvimento deste trabalho de doutoramento.

2 *Objetivos*

Objetivou-se neste trabalho de doutoramento:

- A geração de conjuntos RAGBS para todos os átomos do sétimo período da tabela periódica, ^{87}Fr a ^{118}Uuo , baseando-se na metodologia utilizada na determinação destes conjuntos para elementos dos seis primeiros períodos [69, 70];
- Com conjuntos RAGBS disponíveis para todos os elementos da tabela periódica, $Z \leq 118$, determinação de incrementos sistemáticos com funções c/p e funções difusas de forma que os conjuntos resultantes possam ser utilizados em cálculos correlacionados de propriedades diversas;
- De forma a atestar a qualidade dos conjuntos finais, obtenção de valores de propriedades fundamentais para sistemas moleculares, como comprimento de ligação no equilíbrio (r_e), frequência harmônica vibracional (ω_e) e momento de dipolo elétrico (μ_e), para comparação com dados experimentais e valores obtidos com outros conjuntos;
- Uso de incrementações específicas nos conjuntos gerados de forma a utilizá-los em cálculos de EFG para determinação de NQMs padrões;
- Aplicação dos conjuntos finais com diferentes tamanhos em esquemas de extrapolação para determinação de uma curva de energia potencial do dímero homonuclear de ^{88}Ra .

3 Metodologia

3.1 O método da coordenada geradora Dirac-Fock

Uma das alternativas para reduzir o custo computacional de uma otimização completa de um conjunto de funções de base foi proposta por Jorge e da Silva através do método da coordenada geradora Dirac-Fock (*generator coordinate Dirac-Fock method*, GCDF) [75, 76], baseado no método da coordenada geradora de Griffin e Wheeler [80]. Assim, partindo de uma função de onda definida como um determinante de spinors de um elétron (ϕ , formando um conjunto ortonormal),

$$\psi_{n\kappa m}(r, \theta, \vartheta) = \begin{pmatrix} r^{-1} P_{n\kappa}(r) \chi_{\kappa m}(\theta, \vartheta) \\ ir^{-1} Q_{n\kappa}(r) \chi_{-\kappa m}(\theta, \vartheta) \end{pmatrix}, \quad (3.1)$$

na qual, $P_{n\kappa}(r)$ e $Q_{n\kappa}(r)$ são, respectivamente, as funções radiais *large* e *small*, enquanto que $\chi_{\kappa m}(\theta, \vartheta)$ e $\chi_{-\kappa m}(\theta, \vartheta)$ são funções spin-angulares, na teoria do campo auto-consistente (*self-consistent-field*, SCF) Dirac-Coulomb, o comportamento de um elétron em um campo potencial V será dado pela seguinte equação radial:

$$F_{\kappa} \phi_{n\kappa} = \varepsilon_{n\kappa} \phi_{n\kappa}, \quad (3.2)$$

onde, $\varepsilon_{n\kappa}$ é a energia do spinor,

$$F_{\kappa} = \begin{pmatrix} V & c\Pi_{\kappa} \\ c\Pi_{\kappa}^+ & V - 2c^2 \end{pmatrix}, \quad (3.3)$$

sendo

$$\Pi_{\kappa} = -\frac{d}{dr} + \frac{\kappa}{r} \quad (3.4)$$

$$\Pi_{\kappa}^+ = \frac{d}{dr} + \frac{\kappa}{r}, \quad (3.5)$$

e

$$\phi_{\eta\kappa} = \begin{pmatrix} P_{n\kappa}(r) \\ Q_{n\kappa}(r) \end{pmatrix}. \quad (3.6)$$

De acordo com o método GCDF, estas funções radiais podem ser definidas como superposições contínuas (também interpretadas como transformadas integrais):

$$P_{n\kappa}(r) = \int X_{\kappa}^L(r, \gamma) f_{n\kappa}^L(\gamma) d\gamma \quad (3.7)$$

e

$$Q_{n\kappa}(r) = \int X_{\kappa}^S(r, \gamma) f_{n\kappa}^S(\gamma) d\gamma, \quad (3.8)$$

onde os termos $f_{n\kappa}^L$ e $f_{n\kappa}^S$ são, respectivamente, as funções peso *large* e *small*; γ é a coordenada geradora; e, X_{κ}^L e X_{κ}^S são as funções geradoras *large* e *small* (geralmente, funções do tipo Gaussianas), respectivamente. Logo, as integrais Dirac-Fock são obtidas através da variação do valor médio de energia estimado com relação às funções $f_{n\kappa}^L$ e $f_{n\kappa}^S$ de acordo com as seguintes equações:

$$\int [F_{\kappa}^{LL}(\gamma, n) f_{n\kappa}^L(n) + F_{\kappa}^{LS}(\gamma, n) f_{n\kappa}^S(n)] dn = \int \epsilon_{n\kappa} S_{\kappa}^{LL}(\gamma, n) f_{n\kappa}^L(n) dn \quad (3.9)$$

e

$$\int [F_{\kappa}^{SL}(\gamma, n) f_{n\kappa}^L(n) + F_{\kappa}^{SS}(\gamma, n) f_{n\kappa}^S(n)] dn = \int \epsilon_{n\kappa} S_{\kappa}^{SS}(\gamma, n) f_{n\kappa}^S(n) dn. \quad (3.10)$$

A integração das equações 3.9 e 3.10 é costumeiramente realizada através de uma técnica denominada de discretização integral (*integral discretization*, ID). Esta técnica preserva o caráter contínuo do método da coordenada geradora através de uma escolha de pontos de discretização equidistantes e é aplicada após uma troca de rótulo de espaço para Θ_i , como descrito pela equação a seguir:

$$\Theta_i = \frac{\ln \gamma_i}{A}, \quad (3.11)$$

onde A é um parâmetro escalar (valor atribuído de 6,0). Os menores e maiores valores que podem ser obtidos pela coordenada geradora são definidos pelo intervalo de integração, sendo estes valores relacionados entre si por:

$$\Theta_{max} = \Theta_{min} + (N - 1)\Delta\Theta, \quad (3.12)$$

onde N é o número de pontos de discretização (número de funções de base), e $\Delta\Theta$ é o incremento da malha numérica. Na prática, cada Θ_i pode ser associado com um expoente γ_i da função de base a ser gerada. Assim, o custoso procedimento usual de otimização de expoentes através do método variacional é significativamente simplificado, sendo necessários apenas dois parâmetros para se obter a malha numérica.

3.2 Uma versão polinomial do método GCDF

De forma a dar maior flexibilidade ao método GCDF, Haiduke *et. al* [74] desenvolveram uma versão polinomial do mesmo formalismo (p-GCDF). Neste último, a equação 3.11 é definida como uma expansão polinomial para cada sub-conjunto de funções de momento angular $l = s, p, d, f$, etc.:

$$\Theta_i^{(l)} = \frac{\ln \gamma_i^{(l)}}{A} = \Theta_{min}^{(l)} + \Delta\Theta_1^{(l)}(i-1) + \Delta\Theta_2^{(l)}(i-1)^2 + \dots + \Delta\Theta_q^{(l)}(i-1)^q, \quad (3.13)$$

onde $i = 1, 2, \dots, N$, para N igual ao número de pontos de discretização; q é o grau do polinômio; e $\Theta_{min}^{(l)}$ e $\Delta\Theta_q^{(l)}$ são determinados variacionalmente, definindo, respectivamente, o ponto inicial e os incrementos de ordem q utilizados na obtenção da malha de pontos de discretização. Esta versão polinomial truncada em terceira ordem se mostrou vantajosa ao fornecer conjuntos de funções Gaussianas adaptados para cálculos relativísticos de qualidade similar aqueles determinados através do método GCDF original, mas com tamanhos reduzidos [81]. Deve-se este fato ao uso de uma malha mais flexível de pontos de discretização com a versão polinomial em comparação com o uso de pontos equidistantes no método GCDF, tornando a otimização dos expoentes também mais flexível, apesar de acarretar em um leve aumento no custo computacional durante a geração destes conjuntos.

3.3 Conjuntos de funções de base Gaussianas adaptadas relativísticas

Utilizando-se do método p-GCDF, conjuntos RAGBS foram gerados primeiramente para os elementos dos seis primeiros períodos [69, 70] e, neste doutoramento, para todos os átomos do sétimo período. Para isto, os parâmetros $\Theta_{min}^{(l)}$ e $\Delta\Theta_q^{(l)}$, com $q = 1, 2, 3$, foram otimizados variacionalmente através do algoritmo SIMPLEX [82] em combinação com cálculos realizados no programa atômico DFRATOM [83], o qual fornece a energia DHF.

Dois modelos nucleares foram utilizados, uniforme esférico e Gaussiano, onde os valores do raio atômico (R) e do parâmetro exponencial ξ foram determinados pelas seguintes relações:

$$R = \sqrt{\frac{5}{3}}a \quad (3.14)$$

e

$$\xi = \frac{3}{2}a^{-2}, \quad (3.15)$$

onde a (em fentômetros) $= 0,836A^{\frac{1}{3}} + 0,570$ é o raio médio da carga nuclear, sendo A igual a massa em unidades atômicas (*atomic units*, au) do nuclídeo. O método de Matsuoaka [84] foi aplicado para se obter a energia média de cada configuração eletrônica. Funções do componente *small* foram geradas a partir da condição do balanço cinético [46, 47]. Após otimização, funções *tight* de momento angular l foram acrescentadas ao conjunto otimizado de maneira a procurar por sinais de prolapso. Quando o caso, os respectivos valores dos parâmetros $\Delta\Theta_1^{(l)}$ foram aumentados manualmente até que uma diminuição na energia DHF fosse observada com subseqüentes adições de funções *tight* de cada momento angular.

3.4 Conjuntos relativísticos polarizados de qualidade 4- ζ

Para geração de funções c/p a serem adicionadas aos conjuntos RAGBS, comparou-se o número de expoentes nas funções RAGBS com o número de funções primitivas nas bases não-relativísticas de Dunning Jr. e relativísticas de Dyall. Optou-se então por utilizar um esquema de incrementação comparável àquele de um conjunto quadruple- ζ . Tal escolha, também se deu considerando que conjuntos de qualidade 4- ζ são comumente utilizados como padrão na obtenção de valores acurados de propriedades fundamentais. Já a determinação dos expoentes a serem adicionados no conjunto final foi feita a partir de uma metodologia híbrida entre a usada na geração de conjuntos *dual-family* [85] e conjuntos nos quais todos os expoentes são otimizados diretamente.

3.4.1 A implicação da condição do balanço cinético

Devido à condição do balanço cinético [46, 47], já citada na Seção 1.3.2, uma função *large* de momento angular $l > 0$ gera duas funções *small*, uma de momento angular $l - 1$ e outra de momento angular $l + 1$, como exemplificado na Figura 3.1.

Figura 3.1: Exemplo da relação entre o número de funções *small* e *large* de momento angular $l = s, p, d$, etc (letras gregas) geradas pela condição do balanço cinético [46, 47] em um conjunto em que todos os expoentes são diretamente otimizados.

Como demonstrado por esta Figura, em um conjunto em que todos os expoentes são otimi-

Figura 3.2: Exemplo da relação entre o número de funções *small* e *large* de momento angular $l = s, p, d$, etc (letras gregas) geradas pela condição do balanço cinético [46, 47] em um conjunto do tipo *dual-family* [85].

zados, o número de funções *small* de momento angular p , por exemplo, é igual ao somatório do número de funções *large* de momento angular s e d , e assim por diante. Levando em conta esta condição, Faegri então desenvolveu conjuntos relativísticos do tipo *dual-family* [85]. Nestes conjuntos, as funções de momento angular s, d, g , etc compartilham expoentes, da mesma forma que ocorre para as funções de momento angular p, f, h , etc. Seguindo o exemplo mostrado acima, se os conjuntos *large* s e d compartilham dos mesmos expoentes, então o número de funções *small* de momento angular p será normalmente dado pelo número de funções s (que costuma conter todo o conjunto de expoentes das funções d). Uma representação de um conjunto *dual-family* hipotético é mostrado na Figura 3.2.

Desta forma, quando um conjunto *dual-family* é comparado com um conjunto de mesmo tamanho onde todos os expoentes são livremente otimizados, obviamente há uma redução na demanda computacional atribuída ao primeiro pelo menor número de funções *small* geradas. Contudo, como os expoentes do conjunto *dual-family* não têm a mesma flexibilidade devido à limitação durante a otimização destes, há também uma redução na qualidade dos resultados de energia obtidos com este conjunto.

3.4.2 Geração de conjuntos de correlação/polarização

No presente estudo, adotou-se então uma metodologia híbrida entre as mostradas na Seção 3.4.1. Como já citado na Seção 3.3, as RAGBSs foram geradas a partir da otimização completa dos expoentes em um ambiente DHF. Por outro lado, as funções c/p a serem adicionadas às RAGBSs foram determinadas seguindo a metodologia *dual-family*. Por exemplo, para os átomos do sétimo período, todos os quais já apresentam elétrons em spinors f na configuração eletrônica de menor energia (*ground-state*), as RAGBSs contêm funções de momento angular s, p, d e f , que foram otimizadas livremente. Por sua vez, os expoentes de funções c/p de momento angular mais alto (g, h , etc.) são os mesmos das funções encontradas no bloco de momento angular $l - 2$ já presente no conjunto RAGBS. A relação entre o número de funções *small* e *large* nos conjuntos aqui gerados, por exemplo, para os átomos dos sub-blocos $7s$ e $7p$,

Figura 3.3: Exemplo da relação entre o número de funções *small* e *large* de momento angular $l = s, p, d$, etc (letras gregas) geradas pela condição do balanço cinético [46, 47] em um conjunto gerado neste trabalho para um átomo qualquer dos sub-blocos $7s$ e $7p$.

por exemplo, é mostrada na Figura 3.3.

A escolha de quais expoentes seriam selecionados do conjunto RAGBS com $l - 2$ se deu a partir da análise da variação da energia total em cálculos de interação de configuração multi-referenciais com excitações simples e duplas (*multireference configuration interaction with single and double substitutions*, MRCISD) através do Hamiltoniano DC. Nos sistemas com camada fechada, a correção de Davidson foi considerada (DC-MRCISD+Q). Apenas o modelo nuclear Gaussiano foi aplicado nesta etapa. Este estudo foi realizado através do módulo DIR-RCI implementado no pacote de programas DIRAC12 [86] (estudo dos elementos dos blocos s , p e d) e DIRAC14 [44] (estudo dos elementos do bloco f), o qual utiliza o tratamento de espaço ativo restrito (*Restricted Active Space*, RAS). Em todos estes cálculos, as integrais intereletrônicas em termos somente de funções do componente small, (SSISS), foram substituídas por uma correção interatômica [87], de forma a reduzir o custo computacional. O espaço ativo base foi delimitado de forma a incluir os *spinors* da camada de valência a partir da configuração eletrônica de menor energia [88]. Assim, sendo n o número quântico principal da camada de valência de cada átomo, *spinors* ns foram incluídos no espaço RAS2 no estudo dos elementos do bloco s ; ns e np para átomos do bloco p ; ns e $(n-1)d$ nos casos do bloco d ; e ns , $(n-1)d$ (nos casos em que os átomos possuem ao menos um elétron ocupando um destes *spinors* no estado fundamental de menor energia) e $(n-2)f$ para os elementos do bloco f . Os demais *spinors* ocupados (*core* e sub-valência) foram distribuídos no espaço RAS1. *Spinors* virtuais com energia de até 20,0 au para a análise dos blocos s , p e d , e 100,0 au para o estudo do bloco f , foram alocados no espaço RAS3. Elétrons do espaço RAS1 foram “congelados” enquanto que excitações simples e duplas foram consideradas do espaço RAS2 para o espaço RAS3. Todas as excitações simples e duplas possíveis dentro do espaço RAS2 foram também incluídas. Os determinantes de referência foram então construídos a partir do grupo de simetria Abelian no estado fundamental de cada átomo [88].

No caso do hidrogênio e dos metais alcalinos, como a valência é composta por apenas um elétron, utilizou-se de cálculos moleculares a partir de sistemas MH (onde $M = {}_1\text{H}, {}_3\text{Li}, {}_{11}\text{Na}$,

^{19}K , ^{37}Rb , ^{55}Cs e ^{87}Fr). Os cálculos foram feitos na geometria de equilíbrio experimental destas moléculas [88], exceto no caso da molécula FrH , para a qual utilizou-se de um valor de r_e igual a 2,6 Å, com base em testes preliminares com os conjuntos dyall.v3z (para o ^{87}Fr) e cc-pVTZ (^1H) com o Hamiltoniano DC e o método CC com substituições simples e duplas iterativas, além de triplas perturbativas (CCSD-T) [89]. O espaço ativo nestes cálculos foi construído de forma a incluir os dois spinors de valência destes sistemas moleculares no espaço RAS2. Os demais parâmetros são os mesmos destacados no parágrafo anterior.

Finalmente, funções difusas de momento angular igual ao de funções já incluídas nas RAGBSs foram também testadas. Os expoentes destas funções foram determinados pela aplicação dos parâmetros RAGBS aplicados no polinômio mostrado na Equação 3.13 truncado em terceira ordem, com valores de $i \leq 0$. Todos os demais parâmetros já especificados na determinação de funções com momentos angulares maiores foram mantidos nesses estudos.

Os conjuntos finais foram obtidos a partir destas incrementações com funções c/p e funções difusas, considerando aquelas que causam variações significativas na energia DC-MRCISD(+Q). Estes conjuntos foram denominados RPF-4Z (*relativistic prolapse-free basis sets of quadruple- ζ quality*).

3.5 Testes moleculares

3.5.1 Propriedades fundamentais

Utilizando-se dos conjuntos RPF-4Z, cálculos moleculares de propriedades fundamentais de moléculas diatômicas como, distância de ligação no equilíbrio (r_e), frequência harmônica vibracional (ω_e) e momento de dipolo elétrico (μ_e), foram realizados em nível DC-CCSD-T. Para os valores de r_e e ω_e , curvas de energia potencial (*potential energy curves*, PEC) no entorno dos mínimos foram analisadas a partir de cinco pontos separados em 0,01 Å. Estes pontos foram então utilizados em um ajuste por meio de um polinômio de quarta-ordem:

$$V(r)_{r \rightarrow r_e} \approx \sum_{j=0}^4 b_j r^j, \quad (3.16)$$

no qual b_j são os coeficientes da expansão polinomial e r é a distância internuclear. A distância de equilíbrio foi então dada pelo mínimo desta PEC. Pela aplicação dos coeficientes b_j , ω_e foi obtido através da segunda derivada do polinômio 3.16 como mostrado a seguir:

$$f_n = \frac{d^n V(r)}{dr^n} \Big|_{r \rightarrow r_e}, \quad (3.17)$$

e

$$\omega_e = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{f_2}{u}}, \quad (3.18)$$

onde u é a massa reduzida do sistema.

Já, o momento do dipolo elétrico foi obtido pela soma de duas contribuições:

$$\mu_e = \mu_e^{HF} + \mu_e^{corr}, \quad (3.19)$$

onde μ_e^{HF} é o valor analítico do momento de dipolo calculado com o Hamiltoniano DHF e μ_D^{corr} é a contribuição da correlação eletrônica, estimada através da técnica de diferença finita por meio da aproximação de dois pontos:

$$\frac{\partial E_{corr}(\lambda)}{\partial \lambda} \approx \frac{E_{corr}(+\lambda) - E_{corr}(-\lambda)}{2\lambda}, \quad (3.20)$$

onde E_{corr} é a energia de correlação, enquanto $+\lambda$ e $-\lambda$ são campos elétricos aplicados com sinal, positivo e negativo, respectivamente. Neste estudo um campo de 10^{-6} au foi selecionado com base em testes em que se comparou o valor da energia DHF obtida por esta perturbação com o próprio valor analítico.

Os resultados obtidos neste estudo foram então comparados com dados experimentais [88] e cálculos em mesmo nível com os conjuntos não-relativísticos (cc-pVTZ e cc-pVQZ) e relativísticos (dyall.v3z e dyall.v4z).

3.5.2 Momentos de quadrupolo elétrico nuclear

A União Internacional de Química Pura e Aplicada (*International Union of Pure and Applied Chemistry*, IUPAC) define o momento de quadrupolo elétrico nuclear, Q , como [90]:

“a parameter which describes the effective shape of the equivalent ellipsoid for the nuclear charge distribution, $Q > 0$ for prolate; $Q < 0$ for oblate nuclei.”

Esta quantidade é fundamental para o entendimento da estrutura de um núcleo atômico com número quântico de spin $I \geq 1$ [91]. No entanto, esta propriedade é de difícil obtenção experimental e estudos computacionais requerem altíssimos níveis de teoria, incluindo um conjunto

de funções de base com tratamento correto da região atômica próxima ao núcleo. Assim, os conjuntos RAGBS e RPF-4Z, após incrementações específicas, foram também testados em cálculos de EFG para os núcleos de $^{39}_{19}\text{K}$ e $^{209}_{81}\text{Bi}$. Estes valores foram então combinados com dados experimentais da constante de acoplamento de quadrupolo nuclear (*nuclear quadrupole coupling constant*, NQCC) para tais núcleos em sistemas moleculares através da seguinte relação que dá origem ao procedimento conhecido como “método molecular”:

$$Q(X) = \frac{v_Q(X)}{234,9647q(X)}, \quad (3.21)$$

onde $Q(X)$, $v_Q(X)$, e $q(X)$ são, respectivamente, o NQM (em barns, b), o NQCC (em MegaHertz, MHz), e o EFG (em au) do núcleo X em uma molécula linear.

As citadas incrementações dos conjuntos se deu pela aplicação dos parâmetros RAGBS no polinômio da Equação 3.13 com valores de i maiores (para funções *tight*) e menores (para funções difusas) que aqueles já utilizados nos conjuntos originais. Até mesmo funções com valores de l acima daqueles presentes nos conjuntos RAGBS e RPF-4Z foram consideradas, a partir dos parâmetros p-GCDF com momento angular $l - 2$. Valores analíticos do EFG nos núcleos em estudo foram então avaliados através do método HF e com o funcional de densidade *Becke three-parameter Lee-Yang-Parr* (B3LYP) [92, 93]. Incrementações foram realizadas até que os valores obtidos com estas duas metodologias não variassem acima de 0,1 % dos valores dos EFGs durante novas adições de funções *tight* ou difusas ou de outro momento angular.

O valor obtido analiticamente através do método DHF incluindo a correção Gaunt (DC+G, ver Seção 1.2) pelo conjunto estendido é então somado à contribuição da correlação eletrônica estimada pela técnica de diferença finita de dois pontos, como já mostrado na Equação 3.20, através do Hamiltoniano DC. Nestes estudos, o fator λ acoplado ao termo de interação do EFG no Hamiltoniano foi utilizado como 10^{-7} au. A energia de correlação usada na Equação 3.20 foi calculada por meio dos métodos MP2 e CC com excitações iterativas simples e duplas, juntamente com variadas formas perturbativas para excitações triplas, como CCSD+T, CCSD(T) e CCSD-T. Além disto, até mesmo substituições triplas iterativas foram consideradas (CCSDT).

No estudo do NQM do $^{39}_{19}\text{K}$, três moléculas foram utilizadas, KF, KCl e KBr, nas respectivas distâncias de equilíbrio experimentais [88], 2,171457, 2,66665 e 2,82078 Å. Os valores de NQCC para o núcleo de $^{39}_{19}\text{K}$ nestas moléculas foram retirados de uma compilação feita por Lovas e Tiemann [94]: -7,98218(160), -5,69503(65) e -5,0343(28) MHz, respectivamente. Os conjuntos de base selecionados para os halogênios foram as próprias RPF-4Z dos respectivos átomos, sem modificações. Para o $^{39}_{19}\text{K}$, um conjunto mod-RPF-4Z (conjunto RPF-4Z incrementado) foi utilizado. Todos os spinors ocupados destes sistemas foram incluídos no espaço

ativo dos cálculos correlacionados, juntamente com spinors virtuais com energia até 100,0 au. Para acessar o efeito da inclusão de excitações triplas de forma iterativa, fez-se também uso do pacote de programas MRCC [45] acoplado com dados do programa DIRAC. Nestes cálculos, o espaço ativo foi reduzido de forma a incluir apenas os 12 elétrons de valência da molécula de KF e 14 elétrons de valência nos casos das moléculas de KCl e KBr.

Já, no estudo do núcleo $^{209}_{81}\text{Bi}$, duas moléculas foram abordadas nas suas respectivas geometrias de equilíbrio experimentais, BiN (1,9349 Å) e BiP (2,2934 Å) [95, 96]. Nos cálculos correlacionados, o espaço ativo incluiu 26 elétrons de valência do BiN e 32 do BiP. Nos cálculos analíticos, o conjunto cc-pVQZ foi utilizado para os átomos leves juntamente a uma versão incrementada, mod2-RAGBS, para o $_{81}\text{Bi}$, enquanto que os conjuntos cc-pVTZ e mod1-RAGBS foram aplicados para os mesmos átomos em cálculos correlacionados em nível MP2 e CC. O NQCC para o núcleo de $^{209}_{81}\text{Bi}$ na molécula BiN é de 905,066 MHz [96]. Para a molécula de BiP, o NQCC disponível na Referência [96] foi medido no estado vibracional $v = 0$. Assim, o valor do NQCC no equilíbrio, $v^X(r_e) = v^{X,0}$, a ser utilizado na equação 3.21, foi calculado pela seguinte relação:

$$v^X(v) = v^{X,0} + (v + 1/2)v^{X,1}, \quad (3.22)$$

na qual $v^X(v)$ é o valor disponível do NQCC para $v = 0$ e $v^{X,1}$ é dado pela aplicação do NQM calculado para a molécula de BiN em conjunto com um valor de $q^{X,1}$ obtido a partir da primeira e segunda derivadas deste EFG em função de variações da distância de equilíbrio ($\xi = (r - r_e)/r_e$) [97]:

$$q^{X,1} = \frac{B_e}{\omega_e} \left(3 \left(1 + \frac{\alpha_e \omega_e}{6B_e^2} \right) \left(\frac{\partial q^X}{\partial \xi} \right)_{\xi=0} + \left(\frac{\partial^2 q^X}{\partial \xi^2} \right)_{\xi=0} \right), \quad (3.23)$$

onde a_e é a constante de acoplamento vibracional-rotacional, $\omega_e x_e$ é constante de anarmonicidade e B_e é a constante rotacional [96].

Cálculos de EFG em nível DC com funcionais de densidade B3LYP e BPW91 foram realizados em quatro geometrias distorcidas em $\pm 0,005$ e $\pm 0,010$ Å. A correção foi então dada como a média dos valores obtidos.

3.5.3 Curvas de energia potencial do dímero Ra_2

Para obtenção de PECs do dímero de $_{88}\text{Ra}$ (Ra_2), utilizou-se primariamente um Hamiltoniano exato de 2-componentes (X2C) como implementado no programa DIRAC14 [44]. O

método CCSD(T) foi empregado com a inclusão de 20 elétrons de valência e spinors virtuais com energia de até 10,0 au no espaço ativo. Para extrapolar os resultados no limite CBS, outras versões do conjunto RPF com diferentes tamanhos para ^{88}Ra foram geradas. Uma versão de nível triple- ζ e outra de qualidade quintuple- ζ foram então criadas a partir das metodologias indicadas nas Seções 3.3 e 3.4.2. Para resultados mais acurados, estes conjuntos foram complementados através de funções mais difusas (aug-) pelo uso dos parâmetros RAGBS no polinômio da Equação 3.13. Para extrapolação, utilizou-se do método proposto por Feller [54]:

$$E_{CBS_{corr}} = E_{x_{corr}} - Ae^{-xb}, \quad (3.24)$$

onde $E_{CBS_{corr}}$ é a contribuição da correlação extrapolada para a energia de ligação; $E_{x_{corr}}$ é a contribuição de correlação para a energia de ligação com função de base de cardinalidade x ; e, A e b são parâmetros ajustáveis. Com a combinação do valor de $E_{CBS_{corr}}$ (obtido a partir dos três conjuntos aug-RPF-3Z, -4Z, e -5Z) com a energia Hartre-Fock obtida com a maior base (aug-RPF-5Z), obteve-se os valores extrapolados em termos de funções de base para a energia de ligação. Nove pontos separados por 0,05 Åo entorno do mínimo de cada curva (com cada base e com os valores extrapolados) foram calculados. A partir das derivadas desta curva [98], obteve-se as propriedades de r_e e ω_e através das Equações 3.16, 3.17 e 3.18. Além destas propriedades, obteve-se também a energia de dissociação (D_e) a partir do valor da energia de ligação no mínimo da curva, a constante de acoplamento vibracional-rotacional (a_e) e a constante de anarmonicidade ($\omega_e x_e$):

$$\alpha_e = - \left(\frac{6B_e^2}{\omega_e} \right) \left(1 + \frac{f_3 r_e}{3f_2} \right), \quad (3.25)$$

e

$$\omega_e x_e = \frac{1}{8} B_e r_e^2 \left(\frac{5f_3^2}{3f_2^2} - \frac{f_4}{f_2} \right), \quad (3.26)$$

onde B_e é a constante rotacional:

$$B_e = \frac{h}{8\pi^2 \mu c r_e^2}. \quad (3.27)$$

Por sua vez, o potencial de interação em longas distâncias foi calculado através da seguinte expansão:

$$V(r)_{r \rightarrow \infty} \approx -\frac{C_6}{r^6} - \frac{C_8}{r^8} - \frac{C_{10}}{r^{10}}, \quad (3.28)$$

onde os coeficientes de dispersão, C_n , são dados pela seguintes relações [99]:

$$\begin{aligned}
C_6 &= C(1, 1); \\
C_8 &= 2C(1, 2); \\
C_{10} &= C(2, 2) + 2C(1, 3),
\end{aligned} \tag{3.29}$$

sendo $C(l, l')$ definidos como integrais sobre as polarizabilidades no eixo da frequência imaginária ($i\omega$):

$$\begin{aligned}
C(1, 1) &= \frac{3}{\pi} \int_0^\infty \alpha_1(-i\omega; i\omega) \alpha_1(-i\omega; i\omega) d\omega, \\
C(1, 2) &= \frac{15}{2\pi} \int_0^\infty \alpha_1(-i\omega; i\omega) \alpha_2(-i\omega; i\omega) d\omega, \\
C(2, 2) &= \frac{35}{\pi} \int_0^\infty \alpha_2(-i\omega; i\omega) \alpha_2(-i\omega; i\omega) d\omega, \\
C(1, 3) &= \frac{14}{\pi} \int_0^\infty \alpha_1(-i\omega; i\omega) \alpha_3(-i\omega; i\omega) d\omega.
\end{aligned} \tag{3.30}$$

As polarizabilidades dependentes da frequência foram obtidas através do módulo de resposta linear implementado no pacote de programas DALTON [100]. Nestes cálculos atômicos, o Hamiltoniano escalar relativístico DKH2 foi aplicado juntamente ao método CCSD com um conjunto de funções de base mod-RPF-5Z. O conjunto mod-RPF-5Z é uma versão incrementada do conjunto aug-RPF-5Z com funções extra *tight* de momento angular g . Uma continuação analítica da série calculada foi obtida com aproximantes de Padé em acordo com uma metodologia proposta por Hättig *et al.* [101]. Os limites para os coeficientes de dispersão foram encontrados a partir dos aproximantes $[M, M-1]_{lower}$ e $[M, M-1]_{upper}$ [102].

Os dados atômicos e moleculares foram então combinados através de um ajuste analítico pela curva de energia potencial de longo alcance de Morse, como demonstrado em [103]:

$$V(r) = D_e \left[1 - \frac{u_{LR}(r)}{u_{RL}(r_e)} \exp[-\phi(r)y_p(r)] \right]^2 - D_e, \tag{3.31}$$

onde,

$$u_{LR}(r) = \frac{C_6}{r^6} + \frac{C_8}{r^8} + \frac{C_{10}}{r^{10}}, \tag{3.32}$$

$$y_k(r) = \frac{r^k - r_e^k}{r^k + r_e^k} \tag{3.33}$$

e

$$\phi(r) = [1 - y_p(r)] \sum_{j=0}^q \phi_j [y_q(r)]^j + y_p(r) \phi_\infty, \quad (3.34)$$

sendo,

$$\phi_\infty = \ln \frac{2D_e}{u_{RL}(r_e)} \quad (3.35)$$

e $\phi_j (j = 0, \dots, q)$, parâmetros variáveis. Neste estudo, $p, q = 5$. Os dados moleculares para inclusão neste arranjo foram estendidos da seguinte forma: 28 pontos (com $4,60 \leq r \leq 5,95$ Å) igualmente espaçados em 0,05 Å, que incluem os nove pontos utilizados na obtenção dos valores espectroscópicos; seis pontos (com $6,00 \leq r \leq 7,00$ Å) igualmente espaçados em 0,20 Å; e seis pontos (com $7,50 \leq r \leq 10,0$ Å) igualmente espaçados em 0,50 Å.

4 *Resultados e discussões*

4.1 Funções RAGBS para elementos do sétimo período

O primeiro passo neste estudo consistiu da escolha do número de funções a serem utilizadas nos conjuntos para cada sub-bloco s , f , d e p do sétimo do período. Seguindo a metodologia utilizada na obtenção dos conjuntos para os seis primeiros períodos [69, 70], parte-se do mesmo número de funções do último elemento tratado na série anterior, no caso, ^{86}Rn , cuja RAGBS é composta por $30s27p17d11f$ funções e adicionam-se então funções de momento angular correspondentes ao sub-bloco. Por exemplo, considerando os elementos do sub-bloco $7s$, ^{87}Fr e ^{88}Ra , na configuração eletrônica de menor energia, os elétrons extras com relação ao elemento ^{86}Rn ocupam spinors $7s_{1/2}$, logo, funções de momento angular s são adicionadas ao conjunto anterior. Outro ponto a ser considerado refere-se ao fato de o número de funções na série RAGBS ser sempre mantido constante ao longo de cada sub-bloco. Então, determina-se o número de funções com base em um estudo de convergência da energia DHF com adições subsequentes de funções para o último elemento de cada sub-bloco, para o qual o erro com relação ao valor numérico de energia deve ser o maior. Isto ocorre pois tal conjunto representa o maior número de elétrons em um sub-bloco, mas com um número de funções igual ao dos demais elementos deste sub-bloco.

Começando então com o primeiro sub-bloco do período, $7s$, analisou-se o efeito de funções extras de momento angular s na energia DHF para o átomo de ^{88}Ra . Como já comentado, estas adições são feitas em um conjunto contendo inicialmente $30s27p17d11f$ funções, que é tamanho do conjunto RAGBS para o átomo de ^{86}Rn . Os valores da energia DHF obtidos após otimização destes conjuntos são mostrados na Tabela 4.1.

Ao otimizar o conjunto $\{30s27p17d11f\}$, obteve-se uma energia DHF $4,5 \text{ mHa}$ abaixo do valor numérico. Esta já é uma primeira indicação de prolapso nesses conjuntos. A segunda indicação provém do resultado DHF de um conjunto re-otimizado com uma função s a mais, $\{31s27p17d11f\}$. Nota-se que a energia é superior ao resultado do conjunto menor. Ao analisar os expoentes destes conjuntos, percebe-se que o maior expoente no segundo é ligeiramente

Tabela 4.1: Energia DHF (Ha) obtida através de conjuntos RAGBS com diferentes números de funções s para o elemento $_{88}\text{Ra}$ e os desvios ($m\text{Ha}$) destes valores com relação a resultados numéricos para um núcleo uniforme esférico.

Conjunto	Energia DHF	ΔE
Valor numérico*	-25028,062420	
30s27p17d11f	-25028,066963	-4,543
31s27p17d11f	-25028,066218	-3,798
32s27p17d11f	-25028,066821	-4,401
33s27p17d11f	-25028,067164	-4,745
34s27p17d11f	-25028,067208	-4,788

* Valor numérico disponível na Referência [104].

Tabela 4.2: Parâmetros p-GCDF obtidos após otimização de um conjunto com 33s27p17d11f funções para o átomo de $_{88}\text{Ra}$ em nível DHF.*

l	$\Theta_{min}^{(l)}$	$\Delta\Theta_1^{(l)}$	$\Delta\Theta_2^{(l)}$	$\Delta\Theta_3^{(l)}$
s	-7,7004016010072796(-01)	1,2178021723450080(-01)	-3,37145003756735874(-03)	9,96863481465008392(-05)
p	-3,9613412015648419(-01)	1,5461585473411993(-01)	-5,85861609450256688(-03)	2,00475300462040157(-04)
d	-1,6372814667985175(-01)	1,5153931182722011(-01)	-9,62898340460185964(-03)	4,94698773894963100(-04)
f	-1,1370626102078665(-03)	1,4158649587546945(-01)	-7,67542695994067985(-03)	5,47096645670241619(-04)

* Os números entre parênteses são potências de 10.

maior que o do primeiro: $4,6 \times 10^7$ e $4,4 \times 10^7$, respectivamente. Com adições subsequentes de funções, após re-otimização, conjuntos maiores passam a indicar valores cada vez mais negativos de energia DHF. Isto ocorre por que agora o maior expoente se mantém praticamente constante em $4,6 \times 10^7$, mantendo assim a extensão do prolapso, mas com uma melhor descrição da função de onda pela concentração de expoentes de ordens menores. Com esta clara tendência de convergência a partir do conjunto $\{31s27p17d11f\}$, são observadas alterações na energia cada vez menos significativas à medida que funções extras são adicionadas. Estabeleceu-se então um limite arbitrário de $0,3 m\text{Ha}$ para a variação de energia de forma a identificar o tamanho “ideal” do conjunto para o átomo de $_{88}\text{Ra}$. Considerou-se também para tal determinação o número de funções s adicionadas no conjunto do metal alcalino-terroso anterior, $_{56}\text{Ba}$, para o qual cinco funções de momento angular s haviam sido acrescentadas com relação à base do último elemento no quinto período [69, 70]. Logo, o conjunto RAGBS final para este elemento foi indicado com 33s27p17d11f funções. Os parâmetros polinomiais otimizados que dão origem aos expoentes deste conjunto são mostrados na Tabela 4.2.

Aplicando os parâmetros mostrados na Tabela 4.2 no polinômio da Equação 3.13 truncado em terceira ordem, com valores de i entre um e o número de funções de cada momento angular, obtém-se os expoentes destas funções, como mostrado, por exemplo, para as funções s na Tabela 4.3 na coluna dos valores “pré-ajustados”.

Tabela 4.3: Expoentes das funções de momento angular s em um conjunto obtido após otimização de $33s27p17d11f$ funções em nível DHF para o átomo de $_{88}\text{Ra}$ previamente e posteriormente ao ajuste para eliminação do prolapso variacional.

i^*	Pré-ajuste	Pós-ajuste
33	4.610837925E+07	2.715164701E+10
32	1.338485650E+07	6.457538911E+09
31	4.170541070E+06	1.648476288E+09
30	1.389816133E+06	4.500747417E+08
29	4.935714182E+05	1.309526479E+08
28	1.861280413E+05	4.045880761E+07
27	7.426500365E+04	1.322581576E+07
26	3.123982875E+04	4.558100498E+06
25	1.380468701E+04	1.650208448E+06
24	6.385272118E+03	6.253579017E+05
23	3.080410713E+03	2.471694816E+05
22	1.544385279E+03	1.015263715E+05
21	8.017924055E+02	4.318392767E+04
20	4.295056921E+02	1.895248298E+04
19	2.365473317E+02	8.551695623E+03
18	1.334598926E+02	3.952955654E+03
17	7.686144060E+01	1.865162526E+03
16	4.502282528E+01	8.951130639E+02
15	2.672790307E+01	4.353585007E+02
14	1.602309448E+01	2.138284681E+02
13	9.665374939E+00	1.056756254E+02
12	5.845521578E+00	5.236201838E+01
11	3.531844090E+00	2.591979871E+01
10	2.124197615E+00	1.277209110E+01
9	1.267199203E+00	6.242362313E+00
8	7.471243488E-01	3.015323836E+00
7	4.337908206E-01	1.434360834E+00
6	2.471432408E-01	6.695203589E-01
5	1.376700508E-01	3.055564903E-01
4	7.471262707E-02	1.358573183E-01
3	3.935988179E-02	5.863808864E-02
2	2.005673564E-02	2.448066779E-02
1	9.850422211E-03	9.850422212E-03

*Valores de i aplicados juntamente com os parâmetros p-GCDF no polinômio mostrado na Equação 3.13 truncado em terceira ordem para obtenção dos respectivos expoentes.

Tabela 4.4: Energia DHF (Ha) obtida com dois modelos nucleares através do conjunto RAGBS para o elemento ^{88}Ra através de incrementos com funções *tight*.

Conjunto	Energia DHF	
	Uniforme esférico	Gaussiano
$33s27p17d11f$	-25028,059474	-25028,185571
+1 <i>tight s</i>	-25028,059474	-25028,185571
+2 <i>tight s</i>	-25028,059474	-25028,185571
+3 <i>tight s</i>	-25028,059474	-25028,185571
+1 <i>tight p</i>	-25028,059475	-25028,185571
+2 <i>tight p</i>	-25028,059475	-25028,185571
+3 <i>tight p</i>	-25028,059475	-25028,185571
+1 <i>tight d</i>	-25028,059538	-25028,185635
+2 <i>tight d</i>	-25028,059541	-25028,185639
+3 <i>tight d</i>	-25028,059541	-25028,185639
+1 <i>tight f</i>	-25028,059566	-25028,185664
+2 <i>tight f</i>	-25028,059570	-25028,185667
+3 <i>tight f</i>	-25028,059570	-25028,185668

Entretanto, estes expoentes ainda não correspondem às funções do conjunto RAGBS final. Como já notado com base nos resultados da Tabela 4.1, os conjuntos testados apresentam claros sinais de prolapso, resultando em energias menores que as respectivas numéricas. Considerando, por exemplo, o conjunto otimizado com $33s27p17d11f$ funções, pela adição de uma função *tight s* (aplicação de $i = 34$), obteve-se uma energia DHF de -25028,061313 Ha, aproximadamente 5,9 mHa acima do valor obtido com o conjunto anterior. Tal aspecto já era esperado visto que todos os conjuntos RAGBS para átomos a partir do quinto período da tabela periódica apresentaram sinais de prolapso [69, 70]. Para contornar este problema, aumentou-se o valor de $\Delta\Theta_1^{(s)}$ de forma a tornar maiores os expoentes do conjunto s enquanto que o tamanho do conjunto era mantido. Então, os expoentes agora foram adaptados para um melhor tratamento das regiões atômicas mais internas. Assim, buscou-se encontrar um valor de $\Delta\Theta_1^{(s)}$ o mais próximo possível daquele obtido diretamente da otimização (Tabela 4.2), mas grande o suficiente para que a energia DHF não aumentasse com a adição de funções *tight s* extras. Vários testes foram realizados com diferentes valores deste parâmetro polinomial. O melhor valor encontrado através de variações até o terceiro algarismo significativo foi de 0,155. Logo, os parâmetros p-GCDF finais para o átomo de ^{88}Ra são aqueles mostrados na Tabela 4.2 mas substituindo o valor de $\Delta\Theta_1^{(s)}$ por 0,155. Os testes de prolapso com a adição de até três funções *tight* de cada momento angular, a partir deste conjunto ajustado, são mostrados na Tabela 4.4.

Nota-se que, além do valor de energia DHF ser agora superior ao dado numérico, incrementos com funções *tight* não causam aumentos neste valor, como observado em conjuntos com prolapso. Os expoentes das funções s obtidos para este conjunto ajustado são também

Tabela 4.5: Desvios da energia DHF ($m\text{Ha}$) com relação a valores numéricos (Ha) através de conjuntos RAGBS com diferentes tamanhos para os elementos $_{102}\text{No}$, $_{109}\text{Mt}$ e $_{118}\text{Uuo}$ com um núcleo uniforme esférico (nos dois primeiros casos) e Gaussiano (para a análise do elemento mais pesado).

$_{102}\text{No}$		$_{109}\text{Mt}$		$_{118}\text{Uuo}$	
Conjunto	ΔE	Conjunto	ΔE	Conjunto	ΔE
Valor numérico*	-36740,692188	Valor numérico*	-43927,107190	Valor numérico**	-54810,541230
$33s27p17d13f$	1,244	$33s27p18d14f$	-5,118	$33s29p19d14f$	-7,201
$33s27p17d14f$	-0,378	$33s27p19d14f$	-5,689	$33s30p19d14f$	-11,741
$33s27p17d15f$	-0,597	$33s27p20d14f$	-5,896	$33s31p19d14f$	-11,879

*Valores numéricos disponíveis na Referência [104];

**Valor numérico disponível na Referência [63].

mostrados na Tabela 4.3 na coluna “pós-ajuste”. À exceção do expoente mais difuso, o qual é obtido com base apenas no parâmetro $\Theta_{\min}^{(s)}$, todos os outros assumem maiores valores, mostrando que mantém-se o espaço descrito nas regiões mais difusas, mas aumenta-se o número de funções para descrever as regiões mais internas, solucionando o problema do prolapso.

O mesmo procedimento mostrado para a geração da RAGBS para o átomo de $_{88}\text{Ra}$ foi realizado para o átomo de $_{87}\text{Fr}$. A partir de um conjunto com $33s27p17d11f$ funções (como já destacado, assume-se o mesmo número de funções determinadas em um estudo para o elemento mais pesado de cada sub-bloco), os parâmetros p-GCDF que geram os expoentes destas funções foram otimizados em ambiente DHF e, após, o valor de $\Delta\Theta_1^{(s)}$ foi ajustado de maneira a corrigir os expoentes das funções deste conjunto de forma a evitar o problema de prolapso variacional.

Para os elementos do sub-bloco seguinte, os actinídeos (sub-bloco $5f$), seguiu-se com o mesmo procedimento mostrado acima. Assim, partindo de um conjunto com o tamanho daquele determinado para o átomo de $_{88}\text{Ra}$ ($33s27p17d11f$), incrementos com funções f foram analisadas a partir da variação do valor de energia DHF como exibido na Tabela 4.5. Três funções f se mostraram suficientes para haver uma convergência no valor de energia considerando também um limite de $0,3 m\text{Ha}$. Desta forma, RAGBSs dos elementos f para configurações eletrônicas $[\text{Ra}]5f^{Z-88}$ apresentam $33s27p17d14f$ funções. Contudo, vários elementos do sub-bloco $5f$ apresentam configurações eletrônicas mais estáveis quando elétrons preenchem spinors $6d$. São os casos dos elementos $_{89}\text{Ac}$ ($[\text{Ra}]6d^1$), $_{90}\text{Th}$ ($[\text{Ra}]6d^2$), $_{91}\text{Pa}$ ($[\text{Ra}]5f^26d^1$), $_{92}\text{U}$ ($[\text{Ra}]5f^36d^1$), $_{93}\text{Np}$ ($[\text{Ra}]5f^46d^1$) e $_{96}\text{Cm}$ ($[\text{Ra}]5f^76d^1$). Para estes, além de um conjunto de base determinado a partir da configuração eletrônica seguindo o princípio de Aufbau, também desenvolveu-se conjuntos para as configurações mais estáveis. Nos dois primeiros casos, $_{89}\text{Ac}$ e $_{90}\text{Th}$, como não há elétrons em spinors $5f$ nestas configurações alternativas, ao invés de adicionar três funções f , adicionou-se duas funções d . Este número provém do estudo relacionado ao número de funções extras para elementos do sub-bloco d deste período (também

mostrado na Tabela 4.5). Já, para os demais elementos, os quais apresentam elétrons ocupando spinors $6d$ e $5f$, as duas funções d foram adicionadas juntamente às três funções f . Estas bases alternativas contêm, portanto, $33s27p19d11f$ funções para os átomos de $_{89}\text{Ac}$ e $_{90}\text{Th}$, e $33s27p19d14f$ funções para $_{91}\text{Pa}$, $_{92}\text{U}$, $_{93}\text{Np}$ e $_{96}\text{Cm}$.

Para os elementos do bloco d , o trabalho de definição do número de funções nas RAGBSs partiu do conjunto para o último átomo do bloco f , $_{102}\text{No}$, com as já citadas $33s27p17d14f$ funções. No entanto, como dados numéricos com o modelo nuclear uniforme esférico foram calculados apenas para elementos até o $_{109}\text{Mt}$ [104], a análise do número ideal de funções d a serem adicionadas foi feita, por consistência com o modelo nuclear utilizado nos outros casos da série RAGBS, para o $_{109}\text{Mt}$ ao invés do último átomo do sub-bloco, $_{112}\text{Cn}$. O número ideal de funções d a serem adicionadas foi determinado como sendo dois (ver Tabela 4.5). Logo, para todos os elementos do sub-bloco d , a otimização dos conjuntos se deu a partir de uma base com $33s27p19d14f$ funções. Para os elementos $_{110}\text{Ds}$, $_{111}\text{Rg}$ e $_{112}\text{Cn}$, o mesmo número de funções foi utilizado, mas a otimização se procedeu com o uso do modelo nuclear Gaussiano, para o qual dados numéricos são disponibilizados na Referência [65].

Finalmente, a partir de um estudo realizado para o último elemento deste período, $_{118}\text{Uuo}$, como apresentado na Tabela 4.5, três funções p foram adicionadas ao conjunto com tamanho determinado para o bloco d , totalizando $33s30p16d14f$ funções para as RAGBSs dos elementos do sub-bloco $7p$. Este estudo foi realizado com o modelo nuclear Gaussiano, pois não haviam valores numéricos para o modelo esférico para elementos do referido sub-bloco. Os parâmetros p-GCDF finais para todos os elementos do sétimo período são mostrados na Tabela 4.6, enquanto que os valores de energia DHF obtidos com estes conjuntos são exibidos na Tabela 4.7.

Tabela 4.6: Parâmetros p-GCDF utilizados na geração dos conjuntos RAGBS para todos os átomos do sétimo período da Tabela periódica (os valores entre parênteses são potências de 10).

Átomo	Z	Config.	l	$\Theta_{min}^{(l)}$	$\Delta\Theta_1^{(q)}$	$\Delta\Theta_2^{(l)}$	$\Delta\Theta_3^{(l)}$
Fr	87	[Rn]7s ¹	s	-7,5743506497552249(-01)	1,5500000000000000(-01)	-3,37378621378866834(-03)	9,92798821389878020(-05)
			p	-4,0209233114404064(-01)	1,5380380559837789(-01)	-5,91130631756042225(-03)	2,00968692585204266(-04)
			d	-1,5590815922570167(-01)	1,4941758050672793(-01)	-9,41024325858358726(-03)	4,98506350124535390(-04)
			f	-1,2537483130738345(-03)	1,4150229488302410(-01)	-7,70895811441280401(-03)	5,58382822492382532(-04)
Ra	88	[Rn]7s ²	s	-7,7004016010072796(-01)	1,5500000000000000(-01)	-3,37145003756735874(-03)	9,96863481465008392(-05)
			p	-3,9613412015648419(-01)	1,5461585473411993(-01)	-5,85861609450256688(-03)	2,00475300462040157(-04)
			d	-1,6372814667985175(-01)	1,5153931182722011(-01)	-9,62898340460185964(-03)	4,94698773894963100(-04)
			f	-1,1370626102078665(-03)	1,4158649587546945(-01)	-7,67542695994067985(-03)	5,47096645670241619(-04)
Ac	89	[Ra]5f ¹	s	-5,9663716546699550(-01)	1,8530000000000000(-01)	-7,27755891108174343(-03)	1,83620236130009007(-04)
			p	-3,4984590411327265(-01)	1,5000000000000000(-01)	-5,45040063638139593(-03)	1,90510225434187342(-04)
			d	-9,9077114335482525(-02)	1,3881248744434743(-01)	-7,90121017870173417(-03)	4,37545702363257838(-04)
			f	-4,7346168159872126(-01)	1,6335354926381133(-01)	-7,25047026639634233(-03)	3,50145731709672751(-04)
		[Ra]5d ¹	s	-6,0614716869733609(-01)	1,8680000000000000(-01)	-7,50528860137798098(-03)	1,81377870196097860(-04)
			p	-3,7665442992457177(-01)	1,6113719447774072(-01)	-7,00835541018360059(-03)	2,30849339558814129(-04)
			d	-5,2984227531879013(-01)	1,8045031553987295(-01)	-9,74733359199455446(-03)	3,87113377452394337(-04)
			f	-1,6196272335612216(-01)	1,6144102984876360(-01)	-9,03782622734002755(-03)	5,98947870039990421(-04)
Th	90	[Ra]5f ²	s	-6,0207877749194405(-01)	1,8550000000000000(-01)	-7,28865172027582785(-03)	1,84256367288737014(-04)
			p	-3,4655536948730947(-01)	1,4709734961801274(-01)	-5,45535186290476825(-03)	1,90644464602115094(-04)

continua na próxima página

Tabela 4.6 – continuação da página anterior

Átomo	Z	Config.	l	$\Theta_{min}^{(l)}$	$\Delta\Theta_1^{(l)}$	$\Delta\Theta_2^{(l)}$	$\Delta\Theta_3^{(l)}$
Pa	91	[Ra]5d ²	d	-8,1471317546037883(-02)	1,3927112608516334(-01)	-7,89520491378650248(-03)	4,23507626320670074(-04)
			f	-4,4929240504657525(-01)	1,6231450879279358(-01)	-7,24170379795536969(-03)	3,44935816670697095(-04)
			s	-5,9368696023216971(-01)	1,8650000000000000(-01)	-7,50845216819998919(-03)	1,81291371057432538(-04)
			p	-3,8196778145230670(-01)	1,6124809324935818(-01)	-7,01439306980899610(-03)	2,30854270581091369(-04)
			d	-5,2983626854244203(-01)	1,8054058076950980(-01)	-9,75467369957914998(-03)	3,87812622535283814(-04)
			f	-1,6208175251757176(-01)	1,6142425223429158(-01)	-9,03402209443274207(-03)	6,00071422277164497(-04)
		[Ra]5f ³	s	-5,8843060421136728(-01)	1,8640000000000000(-01)	-7,32281748210038882(-03)	1,83748640876057264(-04)
			p	-3,4716361122459061(-01)	1,5500000000000000(-01)	-5,74127232988283498(-03)	1,95011972139499034(-04)
			d	-7,0591761161122479(-02)	1,3871462499733683(-01)	-7,87989469255093167(-03)	4,44111996951427300(-04)
			f	-4,0742699605963784(-01)	1,5892939152033264(-01)	-7,38098865472561552(-03)	3,67853679451083033(-04)
			s	-5,7724090929567340(-01)	1,8540000000000000(-01)	-7,34176018365983313(-03)	1,84498742477418260(-04)
			p	-3,4858080799661739(-01)	1,5044380253003004(-01)	-5,72607171564094332(-03)	1,95808053089480518(-04)
U	92	[Ra]5f ² 6d ¹	d	-4,7064615716694858(-01)	1,8995927700458842(-01)	-1,23313494079709055(-02)	4,93251254726555493(-04)
			f	-3,1049312574141352(-01)	1,2280119144558929(-01)	-4,31920060629551687(-03)	2,97689092159371350(-04)
			s	-5,9705586825646040(-01)	1,8650000000000000(-01)	-7,32055915275051702(-03)	1,83606445969456788(-04)
			p	-3,4673346519437282(-01)	1,5400000000000000(-01)	-5,72076176853604339(-03)	1,96017124489123644(-04)
			d	-5,9269819168520400(-02)	1,3867356206680392(-01)	-7,82719657471516242(-03)	4,47464011060628173(-04)
			f	-4,0473211441119833(-01)	1,5820556424721605(-01)	-7,41585551488924306(-03)	3,65721263594969152(-04)
		[Ra]5f ³ 6d ¹	s	-5,7221623774171060(-01)	1,8530000000000000(-01)	-7,34860064735926629(-03)	1,84746481349862485(-04)
			p	-3,4638232703299932(-01)	1,5400000000000000(-01)	-5,67918887416589586(-03)	1,94485435056657196(-04)
			d	-4,6873268918649047(-01)	1,9005294603147885(-01)	-1,23386553165726453(-02)	4,98617140142817842(-04)
			f	-3,0923077897577789(-01)	1,2230192858278875(-01)	-4,30164038204749327(-03)	2,96478801716531192(-04)
			s	-5,9086386630011467(-01)	1,8490000000000000(-01)	-7,29364939918652165(-03)	1,84446193993633009(-04)
			p	-3,4260340744605533(-01)	1,5600000000000000(-01)	-6,06702661524917679(-03)	2,05159987367379486(-04)
Np	93	[Ra]5f ⁵	d	-4,5828984540667784(-02)	1,4225998532215148(-01)	-8,32585704086198641(-03)	4,40817158095649613(-04)
			f	-3,4917829252774102(-01)	1,5661478614261282(-01)	-7,70479220862463950(-03)	4,00493399926744149(-04)
			s	-5,7046473908526263(-01)	1,8480000000000000(-01)	-7,31205007081489871(-03)	1,84187279468484857(-04)
			p	-3,4480745317316125(-01)	1,5600000000000000(-01)	-5,95181181575648102(-03)	2,01443543803597953(-04)
			d	-4,6066605756632673(-01)	1,8660469364172202(-01)	-1,23795339580886933(-02)	5,06822036334745847(-04)
			f	-2,9826307460755430(-01)	1,2036299346674117(-01)	-4,26628012433163950(-03)	3,01309412147437745(-04)
		[Ra]5f ⁴ 6d ¹	s	-5,8681051699801134(-01)	1,8400000000000000(-01)	-7,27397657263624195(-03)	1,84697342816453743(-04)
			p	-3,3709296534776001(-01)	1,5548561432363156(-01)	-6,12672647367635062(-03)	2,02840802444467457(-04)
			d	-3,3653180913259667(-02)	1,4049628586900736(-01)	-8,18267793757690085(-03)	4,464542183404026824(-04)
			f	-3,3845018665859961(-01)	1,5457168107866914(-01)	-7,78121828663064057(-03)	4,05255698931620732(-04)
			s	-5,7846783880353603(-01)	1,8400000000000000(-01)	-7,27756047569871715(-03)	1,84401721657448262(-04)
			p	-3,3063748716681646(-01)	1,5651251164579802(-01)	-6,31462674403657220(-03)	2,07864529768871445(-04)
Am	95	[Ra]5f ⁷	d	-3,2158115808582514(-02)	1,3952619403521571(-01)	-8,16802654684804091(-03)	4,45395429286748958(-04)
			f	-3,3222005221801498(-01)	1,5535607088198872(-01)	-7,83303173538966307(-03)	4,12679697635698990(-04)
			s	-5,7287563219442506(-01)	1,8400000000000000(-01)	-7,28595214003405819(-03)	1,84459513724225503(-04)
			p	-3,2080704267430510(-01)	1,5522310279024770(-01)	-6,23785151942849586(-03)	2,21834598252215742(-04)
			d	-2,7055372491871593(-02)	1,3964433250787878(-01)	-8,19677359032359824(-03)	4,59386334568326056(-04)
			f	-3,1926254463156667(-01)	1,5692339300215499(-01)	-7,99343317128392225(-03)	4,16138991082363454(-04)
		[Ra]5f ⁷ 6d ¹	s	-5,6200978354331510(-01)	1,8370000000000000(-01)	-7,28859575627676358(-03)	1,84432187256751201(-04)
			p	-3,2053805941452784(-01)	1,5514100327636787(-01)	-6,23921184708863246(-03)	2,21764993505006372(-04)
			d	-4,5737416188175706(-01)	1,9899156765377313(-01)	-1,34243251803307581(-02)	5,38146349934575546(-04)
			f	-2,4671669459295681(-01)	1,1863272790383490(-01)	-4,30518642566658956(-03)	3,0064448829948320(-04)
			s	-5,608262884783034(-01)	1,8360000000000000(-01)	-7,29072463015275219(-03)	1,84701472536406386(-04)
			p	-3,1605798282979813(-01)	1,5800044878006470(-01)	-6,44287648562206529(-03)	2,25145527095323985(-04)
Bk	97	[Ra]5f ⁹	d	-2,6477803249704897(-02)	1,4053424655810690(-01)	-8,23882808089966730(-03)	4,55934219537403626(-04)
			f	-3,1253580747929743(-01)	1,5627344253568765(-01)	-8,14310126704188494(-03)	4,21370153909123902(-04)
			s	-5,6393204214430703(-01)	1,8320000000000000(-01)	-7,28428433349625863(-03)	1,84924207306441809(-04)
			p	-3,0947008854237790(-01)	1,5885633155173914(-01)	-6,58685335599251860(-03)	2,29618658733514740(-04)
			d	-2,6259799835682950(-02)	1,3852248814173140(-01)	-8,29999273349675201(-03)	4,58168969745582238(-04)
			f	-3,0791968015780680(-01)	1,5724520626792293(-01)	-8,07076308370327858(-03)	4,24191470598211365(-04)
		[Ra]5f ¹¹	s	-5,5989360295578061(-01)	1,8320000000000000(-01)	-7,28648014675884696(-03)	1,84700682822852314(-04)
			p	-3,0723949281024665(-01)	1,6005582520474804(-01)	-6,65692943673029149(-03)	2,30776092866952492(-04)
			d	-2,6000218547750788(-02)	1,3940484228128480(-01)	-8,27827427541713047(-03)	4,59609200155923557(-04)
			f	-3,0610566525903787(-01)	1,5643781552114716(-01)	-8,14957502658230672(-03)	4,27663254510874833(-04)
			s	-5,7187642102473146(-01)	1,3200000000000000(-01)	-7,28143399089507468(-03)	1,84949730827286608(-04)
			p	-3,0439055276105892(-01)	1,6076801351531339(-01)	-6,72455935883402647(-03)	2,31152678881692926(-04)
Cf	98	[Ra]5f ¹⁰	d	-2,5743751535906488(-02)	1,3856591629040069(-01)	-8,22845635420530949(-03)	4,56843312706459973(-04)
			f	-3,0326354848360682(-01)	1,5549638660626752(-01)	-8,10053160604842781(-03)	4,25089614932191019(-04)
			s	-5,5771505239635577(-01)	1,8260000000000000(-01)	-7,28663308927095243(-03)	1,85236931512342928(-04)
			p	-3,0003787287382744(-01)	1,6207183077617587(-01)	-6,85862843592163415(-03)	2,34226455506480547(-04)
			d	-2,5604104281607774(-02)	1,3890795039652365(-01)	-8,18482220733615651(-03)	4,52694365915118206(-04)
			f	-3,0106433817094302(-01)	1,5763883045821353(-01)	-8,04615927368590445(-03)	4,20280972191061143(-04)
		[Ra]5f ¹⁴	s	-5,5967636984379654(-01)	1,8250000000000000(-01)	-7,28531540726206489(-03)	1,85458314332606167(-04)
			p	-2,9698186299081586(-01)	1,6239163535447909(-01)	-6,90384736427099820(-03)	2,34984385631596546(-04)
			d	-2,5528139162039415(-02)	1,3897031087717521(-01)	-8,17162480766395020(-03)	4,53544573915786700(-04)
			f	-3,0133844997371173(-01)	1,5658921139743665(-01)	-8,03220796969526807(-03)	4,18333419042833210(-04)
			s	-5,2543888292738927(-01)	1,8260000000000000(-01)	-7,33832537028272780(-03)	1,85587417413842881(-04)
Lr	103	[No]6d ¹					

continua na próxima página

Tabela 4.6 – continuação da página anterior

Átomo	Z	Config.	l	$\Theta_{min}^{(I)}$	$\Delta\Theta_1^{(I)}$	$\Delta\Theta_2^{(I)}$	$\Delta\Theta_3^{(I)}$
Rf	104	[No]6d ²	p	-2,7611043964790938(-01)	1,3258158419734675(-01)	-3,41576516746302985(-03)	1,28454912039188544(-04)
			d	-4,8236330835735741(-01)	1,7676486118880896(-01)	-8,69328100980306523(-03)	3,42084250027825415(-04)
			f	-2,1347184694950544(-01)	1,5609931705280167(-01)	-9,69314215740445934(-03)	5,25615703097137479(-04)
			s	-5,0772254891409574(-01)	1,8020000000000000(-01)	-7,25617827320943626(-03)	1,84962815647560501(-04)
			p	-2,7145320427553521(-01)	1,3500000000000000(-01)	-3,69666478267833068(-03)	1,37898966721027028(-04)
Db	105	[No]6d ³	d	-4,7171242624237697(-01)	1,7779583134330629(-01)	-8,88267894146309994(-03)	3,47404729939491822(-04)
			f	-1,7392033521168565(-01)	1,5299678404892328(-01)	-9,85019795773134539(-03)	5,56866033008668218(-04)
			s	-4,9826575508995208(-01)	1,8010000000000000(-01)	-7,25590225110797453(-03)	1,84680275151908528(-04)
			p	-2,5353451322248438(-01)	1,3795363396579632(-01)	-3,94725051533706059(-03)	1,52648059291131703(-04)
			d	-4,5465628979818062(-01)	1,7530737927507783(-01)	-8,83021681738626989(-03)	3,52566608183075528(-04)
Sg	106	[No]6d ⁴	f	-1,3870967902087383(-01)	1,5555247749922346(-01)	-1,07527637492255794(-02)	5,92609136287071056(-04)
			s	-4,8100030397273930(-01)	1,7830000000000000(-01)	-7,16111724198921409(-03)	1,82988407598093790(-04)
			p	-2,4297864459701018(-01)	1,4104625759059553(-01)	-4,29719453092600612(-03)	1,76983550514480921(-04)
			d	-4,3223012893922064(-01)	1,7612454805196229(-01)	-9,55946696192224929(-03)	3,92309243021492010(-04)
			f	-1,0492765645801214(-01)	1,5184179760821948(-01)	-1,05923891272290994(-02)	6,03163788878513171(-04)
Bh	107	[No]6d ⁵	s	-4,6847798127973173(-01)	1,7790000000000000(-01)	-7,19577566647683093(-03)	1,84141919613556608(-04)
			p	-2,2399091131036375(-01)	1,4257370567156991(-01)	-4,50498782874425747(-03)	1,82308676219189805(-04)
			d	-4,2221934188422905(-01)	1,7708775324897474(-01)	-9,55890148138645139(-03)	3,90819031010869477(-04)
			f	-1,0425237569552395(-01)	1,5169781649477199(-01)	-1,08520321028078969(-02)	6,28197103182897383(-04)
			s	-4,8039691386412148(-01)	1,7910000000000000(-01)	-7,17339462485718990(-03)	1,82378995908460105(-04)
Hs	108	[No]6d ⁶	p	-2,1489861971449487(-01)	1,4777454388438610(-01)	-5,13947321198226711(-03)	1,99301424111151941(-04)
			d	-4,0820389287096237(-01)	1,7521267108167965(-01)	-9,87148687110186301(-03)	4,14928874439650743(-04)
			f	-8,7415707988960201(-02)	1,4802830368799746(-01)	-1,07726702520246458(-02)	6,18386423992196886(-04)
			s	-4,7514487160056412(-01)	1,8010000000000000(-01)	-7,11842916468318106(-03)	1,88529455517454320(-04)
			p	-2,1861326872651438(-01)	1,4828476759073403(-01)	-5,16006901807991060(-03)	1,82818981995584414(-04)
Ds	110	[No]6d ⁸	d	-4,1217465871337222(-01)	1,7742603274529001(-01)	-9,76413944554629758(-03)	3,99405702901863154(-04)
			f	-8,7253103559036760(-02)	1,5169395539471239(-01)	-1,09157269749474255(-02)	6,39903622228719330(-04)
			s	-4,4742721848743416(-01)	1,8230000000000000(-01)	-7,13324946889248857(-03)	1,81549117872026788(-04)
			p	-2,2630162497032275(-01)	1,4807026774650231(-01)	-5,3826835056783427(-03)	1,7745044467785388(-04)
			d	-3,9691252154183565(-01)	1,7737272876081861(-01)	-9,92516927804978043(-03)	4,09025265172019035(-04)
Rg	111	[No]6d ⁹	f	-8,818698580744947(-02)	1,4945059197051580(-01)	-1,10148982717721243(-02)	6,39572716762748690(-04)
			s	-4,1794686552180305(-01)	1,8640000000000000(-01)	-7,10031223937369546(-03)	1,73461647520085590(-04)
			p	-2,3135617802811104(-01)	1,4910593497008173(-01)	-5,36490791037740750(-03)	1,75611584113666936(-04)
			d	-3,9468807449195914(-01)	1,7780357816349274(-01)	-9,98821136878232096(-03)	4,11542361417515149(-04)
			f	-9,1067431738120486(-02)	1,5000229764249862(-01)	-1,11598175103556872(-02)	6,56281833746779719(-04)
Cn	112	[No]6d ¹⁰	s	-4,1407529996050046(-01)	1,8680000000000000(-01)	-7,10580593652974241(-03)	1,73180379872613988(-04)
			p	-2,3211683007833667(-01)	1,4923140968935533(-01)	-5,35464038908490397(-03)	1,75563910052898599(-04)
			d	-3,8908053900361717(-01)	1,7795630303673132(-01)	-1,00136691727703859(-02)	4,14065015529427002(-04)
			f	-9,1288223439921129(-02)	1,504905224236571(-01)	-1,11475973015495444(-02)	6,58450852902366991(-04)
			s	-3,6629368955466013(-01)	1,8270000000000000(-01)	-7,54281372978130634(-03)	1,74504787167398397(-04)
Uut	113	[Cn]7p ¹	p	-5,6367825655845372(-01)	1,5625407479888045(-01)	-4,84503273008747917(-03)	1,31569516689340890(-04)
			d	-2,9466813381245704(-01)	1,6490802274850624(-01)	-9,45596600062556872(-03)	4,13165761576932762(-04)
			f	-1,3774516510202612(-03)	1,4184541559302244(-01)	-1,06601220185591431(-03)	6,42042224686880216(-04)
			s	-3,6398228848001046(-01)	1,8280000000000000(-01)	-7,54349281854851429(-03)	1,74499183837029635(-04)
			p	-5,6254773774209998(-01)	1,5610934444720520(-01)	-4,84835015347950642(-03)	1,31909609589138486(-04)
Fl	114	[Cn]7p ²	d	-2,9349805294623310(-01)	1,6391010689225316(-01)	-9,47215941396281971(-03)	4,13842037400836754(-04)
			f	-1,3882324355624235(-03)	1,4141217292519989(-01)	-1,06411517114609316(-02)	6,45395042738758601(-04)
			s	-3,3396399924031994(-01)	1,8130000000000000(-01)	-7,54453106851321956(-03)	1,74998196905423736(-04)
			p	-4,9792206729430866(-01)	1,6510878180274580(-01)	-5,72563693900784900(-03)	1,57655847113802750(-04)
			d	-2,7674755184223132(-01)	1,6479097935643505(-01)	-9,82738924992887161(-03)	4,3222355300275793(-04)
Lv	116	[Cn]7p ⁴	f	-1,3130822354975730(-03)	1,4011429022234795(-01)	-1,02214603222326433(-02)	6,36509021737231210(-04)
			s	-3,3396399924032005(-01)	1,8120000000000000(-01)	-7,54453106851321956(-03)	1,74998196905423736(-04)
			p	-4,9792206729430866(-01)	1,6510878180274580(-01)	-5,72563693900784900(-03)	1,57655847113802750(-04)
			d	-2,7674755184223132(-01)	1,6479097935643505(-01)	-9,82738924992887161(-03)	4,3222355300275793(-04)
			f	-1,3130822354975730(-03)	1,4011429022234795(-01)	-1,02214603222326433(-03)	6,36509021737231210(-04)
Uus	117	[Cn]7p ⁵	s	-3,3980466787245334(-01)	1,8140000000000000(-01)	-7,54680107178477486(-03)	1,75137747813481048(-04)
			p	-4,9503263474479331(-01)	1,6457072693883590(-01)	-5,71706971000308668(-03)	1,58331636511680439(-04)
			d	-2,7579603368435940(-01)	1,660662200932386(-01)	-9,83268887124297795(-03)	4,32039760281748638(-04)
			f	-1,3060787988962710(-03)	1,4009026468113012(-01)	-1,01661517092275187(-02)	6,35287132859718891(-04)
			s	-2,9677229986887244(-01)	1,8210000000000000(-01)	-7,41587317808356170(-03)	1,72080085249182651(-04)
Uuo	118	[Cn]p ⁶	p	-5,1673143643399511(-01)	1,7509752894083869(-01)	-6,62126135905156694(-03)	1,69526768455275652(-04)
			d	-2,6653608717951360(-01)	1,6547993216959875(-01)	-9,84238329245652396(-03)	4,34091060650704458(-04)
			f	-1,2452894344822320(-03)	1,4055192901656308(-01)	-1,04532498362097260(-03)	6,26532777102246224(-04)

Os testes de prolapso para os últimos elementos dos sub-blocos f , d e p são mostrados nas Tabelas 4.8 e 4.9. Vale notar pelo resultado destas que, além dos conjuntos não apresentarem sinais de prolapso, a variação da energia pela adição de funções *tight* de qualquer momento

Tabela 4.7: Energia DHF (Ha) obtida através dos conjuntos RAGBS e desvio destes valores com relação a resultados numéricos (mHa) para dois modelos nucleares.*

Átomo	Z	Config.	Tamanho	Modelo uniforme		Modelo Gaussiano	
				E_{DHF}	ΔE	E_{DHF}	ΔE
Fr	87	[Rn]7s ¹	33s27p17d11f	-24308,07954	2,767	-24308,19119	2,164
Ra	88	[Rn]7s ²	33s27p17d11f	-25028,05947	2,947	-25028,18557	2,239
Ac	89	[Ra]5f ¹	33s27p17d14f	-25762,05803	2,182	-25028,18557	1,441
		[Ra]6d ¹	33s27p19d11f	-25762,22375	3,307	-25762,36521	2,819
Th	90	[Ra]5f ²	33s27p17d14f	-26510,54937	3,078	-26510,70949	2,673
		[Ra]6d ²	33s27p19d11f	-26510,74400	3,687	-26510,90426	3,152
Pa	91	[Ra]5f ³	33s27p17d14f	-27274,09168	3,761	-27274,27106	3,158
		[Ra]5f ² 6d ¹	33s27p19d14f	-27274,19565	4,370	-27274,37574	3,069
U	92	[Ra]5f ⁴	33s27p17d14f	-28052,55794	4,162	-28052,76199	3,205
		[Ra]5f ³ 6d ¹	33s27p19d14f	-28052,63216	4,592	-28052,83665	3,307
Np	93	[Ra]5f ⁵	33s27p17d14f	-28846,72848	4,508	-28846,95683	3,593
		[Ra]5f ⁴ 6d ¹	33s27p19d14f	-28846,77389	4,777	-28847,00251	3,577
Pu	94	[Ra]5f ⁶	33s27p17d14f	-29656,35473	4,511	-29656,61371	3,803
Am	95	[Ra]5f ⁷	33s27p17d14f	-30482,33039	4,734	-30482,62041	3,747
Cm	96	[Ra]5f ⁸	33s27p17d14f	-31324,46153	5,313	-31324,78882	4,354
		[Ra]5f ⁷ 6d ¹	33s27p19d14f	-31324,42397	5,537	-31324,75134	4,512
Bk	97	[Ra]5f ⁹	33s27p17d14f	-32183,46829	5,320	-32183,83497	4,481
Cf	98	[Ra]5f ¹⁰	33s27p17d14f	-33059,30340	5,958	-33059,71755	4,729
Es	99	[Ra]5f ¹¹	33s27p17d14f	-33952,68483	6,792	-33953,15027	5,047
Fm	100	[Ra]5f ¹²	33s27p17d14f	-34863,56960	7,353	-34864,09570	5,336
Md	101	[Ra]5f ¹³	33s27p17d14f	-35792,84722	8,156	-35793,43806	5,845
No	102	[Ra]5f ¹⁴	33s27p17d14f	-36740,68330	8,511	-36741,34649	6,244
Lr	103	[No]6d ¹	33s27p19d14f	-37707,12180	7,849	-37707,86945	4,759
Rf	104	[No]6d ²	33s27p19d14f	-38693,11327	8,138	-38691,95028	4,972
Db	105	[No]6d ³	33s27p19d14f	-39698,59432	9,396	-39699,53457	5,896
Sg	106	[No]6d ⁴	33s27p19d14f	-40724,21648	10,931	-40725,27178	8,157
Bh	107	[No]6d ⁵	33s27p19d14f	-41770,73740	11,768	-41771,92013	8,520
Hs	108	[No]6d ⁶	33s27p19d14f	-42837,92201	13,209	-42839,25503	9,625
Mt	109	[No]6d ⁷	33s27p19d14f	-43927,09260	14,594	-43928,59266	9,083
Ds	110	[No]6d ⁸	33s27p19d14f			-45038,45839	9,369
Rg	111	[No]6d ⁹	33s27p19d14f			-46172,20605	11,317
Cn	112	[No]6d ¹⁰	33s27p19d14f			-47330,01054	12,707
Uut	113	[Cn]7p ¹	33s30p19d14f			-48511,80558	9,703
Fl	114	[Cn]7p ²	33s30p19d14f			-49718,43207	9,551
Uup	115	[Cn]7p ³	33s30p19d14f			-50950,66419	12,021
Lv	116	[Cn]7p ⁴	33s30p19d14f			-52209,32728	12,290
Uus	117	[Cn]7p ⁵	33s30p19d14f			-53496,23946	13,150
Uuo	118	[Cn]7p ⁶	33s30p19d14f			-54810,52578	15,450

* Os valores numéricos foram obtidos nas Referências [65, 63, 104].

Tabela 4.8: Energia DHF (Ha) obtida com dois modelos nucleares através do conjunto RAGBS para o elemento $_{102}\text{No}$ a partir de incrementos com funções *tight*.

Conjunto	Energia	
	Uniforme esférico	Gaussiano
$33s27p17d14f$	-36740,683299	-36741,346486
+1 <i>tight s</i>	-36740,683299	-36741,346486
+2 <i>tight s</i>	-36740,683299	-36741,346486
+3 <i>tight s</i>	-36740,683299	-36741,346486
+1 <i>tight p</i>	-36740,683300	-36741,346487
+2 <i>tight p</i>	-36740,683300	-36741,346487
+3 <i>tight p</i>	-36740,683300	-36741,346487
+1 <i>tight d</i>	-36740,683372	-36741,346559
+2 <i>tight d</i>	-36740,683377	-36741,346563
+3 <i>tight d</i>	-36740,683377	-36741,346564
+1 <i>tight f</i>	-36740,683397	-36741,346584
+2 <i>tight f</i>	-36740,683400	-36741,346587
+3 <i>tight f</i>	-36740,683401	-36741,346587

angular com relação ao conjunto inicial é sempre inferior a 0,3 *mHa*, uma evidência do balanço energético destes conjuntos entre os diferentes blocos de momento angular.

Todas as bases analisadas neste estudo apresentaram prolapso na simetria atômica $s_{1/2}$. De forma geral, também notou-se que a magnitude do prolapso manteve um padrão de crescimento em função do aumento da carga nuclear ao longo do período. Como mostrado nas Tabelas 4.1 e 4.5, a energia DHF obtida com os conjuntos pré-ajustados para $_{88}\text{Ra}$ e $_{118}\text{Uuo}$ é, respectivamente, de 4,7 e 11,7 *mHa* abaixo do valor numérico. Ou ainda, um aumento de 5,9 *mHa* é observado com a adição de uma função *tight* ao conjunto pré-ajustado do elemento $_{88}\text{Ra}$, enquanto que uma função *tight* no conjunto pré-ajustado do átomo de $_{118}\text{Uuo}$ resulta em um aumento da energia DHF de 23,4 *mHa*. Em alguns sistemas, $_{89}\text{Ac}$, $_{91}\text{Pa}$, $_{92}\text{U}$, $_{93}\text{Np}$ e $_{104}\text{Rf}$, sinais de prolapso também foram notados com a adição de funções mais internas do tipo *p*. Para corrigir este problema, seguiu-se com um procedimento similar para eliminação do prolapso no espaço de momento angular *s*, ou seja, através de um ajuste no parâmetro polinomial $\Delta\Theta_1^{(p)}$.

Também se observa pela Tabela 4.7 que os maiores desvios com relação aos resultados numéricos são encontrados para os átomos mais pesados em cada sub-bloco. De forma geral, os últimos elementos considerados com cada modelo nuclear também correspondem aos maiores desvios: 14,6 *mHa* para $_{109}\text{Mt}$ com o modelo uniforme esférico e 15,4 *mHa* para $_{118}\text{Uuo}$ com o modelo Gaussiano. Esse aumento periódico do erro é esperado dado que, como já explicado, o número de funções é mantido constante enquanto que o número de elétrons aumenta ao longo de cada sub-bloco. Analisando em termos percentuais, no entanto, estes desvios mostram-se quase constantes, variando entre 0,00001 e 0,00003 % da energia DHF, tendência esta em acordo com

Tabela 4.9: Energia DHF (Ha) obtida através dos conjuntos RAGBS para os átomos de $_{112}\text{Cn}$ e $_{118}\text{Uuo}$ a partir de incrementos com funções *tight*.*

$_{112}\text{Cn}$		$_{118}\text{Uuo}$	
Conjunto	Energia	Conjunto	Energia
$33s27p19d14f$	-47330,010541	$33s30p19d14f$	-54810,525779
+1 <i>tight s</i>	-47330,010541	+1 <i>tight s</i>	-54810,525783
+2 <i>tight s</i>	-47330,010541	+2 <i>tight s</i>	-54810,525785
+3 <i>tight s</i>	-47330,010541	+3 <i>tight s</i>	-54810,525785
+1 <i>tight p</i>	-47330,010607	+1 <i>tight p</i>	-54810,525854
+2 <i>tight p</i>	-47330,010613	+2 <i>tight p</i>	-54810,525861
+3 <i>tight p</i>	-47330,010613	+3 <i>tight p</i>	-54810,525861
+1 <i>tight d</i>	-47330,010747	+1 <i>tight d</i>	-54810,525959
+2 <i>tight d</i>	-47330,010760	+2 <i>tight d</i>	-54810,525970
+3 <i>tight d</i>	-47330,010761	+3 <i>tight d</i>	-54810,525970
+1 <i>tight f</i>	-47330,010563	+1 <i>tight f</i>	-54810,525825
+2 <i>tight f</i>	-47330,010564	+2 <i>tight f</i>	-54810,525825
+3 <i>tight f</i>	-47330,010564	+3 <i>tight f</i>	-54810,525825

*Valores calculados com o modelo nuclear Gaussiano.

os conjuntos RABGS dos átomos mais leves [69, 70].

Comparando as RAGBSs com outros conjuntos livres de prolapso, nota-se, por exemplo, que o conjunto RUGBS (*relativistic universal Gaussian basis set*) [105] apresenta maior tamanho e desvios mais expressivos que as RAGBSs com relação a dados numéricos. Isto se deve ao fato que os expoentes da última são obtidos de um modo mais flexível para diferentes elementos. Yamamoto *et al.* [106] produziram conjuntos livres de prolapso para os átomos de $_{80}\text{Hg}$ a $_{103}\text{Lr}$ com desvios ainda menores que aqueles observados aqui. Porém, o tamanho destes conjuntos os tornam impraticáveis para cálculos em níveis de teoria mais avançados. Em um outro trabalho, de Macedo *et al.* [107] geraram conjuntos relativísticos para os átomos de $_{103}\text{Lr}$ a $_{118}\text{Uuo}$, também a partir do método p-GCDF. Apesar destes conjuntos serem denominados como livres de prolapso, pequenos aumentos na energia DHF com adições de funções mais internas ainda são notados. Além disso, o tamanho de tais conjuntos não é padronizado por sub-bloco, apresentando oscilações nos desvios com relação aos dados numéricos.

Finalmente, dadas estas bases aqui geradas para os elementos do sétimo período ($_{87}\text{Fr}$ a $_{118}\text{Uuo}$) [71], complementou-se então os conjuntos RAGBS para todos os átomos descobertos/sintetizados até o presente momento. Os expoentes das RAGBSs são dados pela simples aplicação dos parâmetros p-GCDF mostrados na Tabela 4.6 e Referências [69, 70] no polinômio da equação 3.13 com valores de i entre um e o número de funções em cada simetria (s , p , d , f , etc) de cada conjunto, como apresentado na Tabela 4.7. Estes expoentes, juntamente com aqueles para os átomos mais leves, foram também disponibilizados na página

<http://basis-sets.iqsc.usp.br/>.

Os conjuntos RAGBS são indicados para cálculos atômicos em nível DHF. No entanto, atualmente, cálculos correlacionados se tornaram corriqueiros e, mais importante, extremamente necessários para obtenção de dados teóricos confiáveis. Além disso, funções de polarização são cruciais para a correta representação de orbitais moleculares. Assim, objetivou-se um estudo de incrementação dos conjuntos RAGBS de forma a prover bases para cálculos moleculares correlacionados.

4.2 Funções RPF-4Z para os átomos de ${}_1\text{H}$ a ${}_{118}\text{Uuo}$

O número total de funções nos conjuntos RAGBS, mostrado na Tabela 4.7 e nas referências [69, 70], é intermediário ao número de funções primitivas nos conjuntos não-relativísticos cc-pVQZ e cc-pV5Z para os átomos mais leves. No entanto, como os conjuntos RAGBS foram gerados em um ambiente relativístico, naturalmente um número maior de funções *tight* é requerido. Então, comparando apenas o número de funções com expoentes dentro de um intervalo de valores definidos nos conjuntos de Dunning Jr., nota-se uma maior similaridade das RAGBSs com a parte primitiva dos conjuntos cc-pVQZ. Quanto aos átomos mais pesados, as RAGBSs apresentam tamanho total intermediário entre os conjuntos relativísticos dyall.v3z e dyall.v4z. Contudo, nota-se que ao comparar as bases de Dunning com as cc-pVxZ com mesmo nível de polarização para elementos em que ambas são disponibilizadas, há um número consideravelmente maior de funções de momento angular s na primeira. Por exemplo, excluindo-se as funções com expoentes maiores que aqueles encontrados no conjunto cc-pVQZ para o elemento ${}_{36}\text{Kr}$ (maior elemento tratado pela série de Dunning Jr.), o qual contém 21 s funções, o conjunto dyall.v4z englobaria 28 s funções, enquanto que a RAGBS conteria 20 das mesmas.

Também considerando que conjuntos quadruple- ζ são comumente utilizados como padrão na obtenção de valores acurados de propriedades fundamentais, optou-se então por aplicar tal esquema de incrementação. Ainda, para definição do número exato de funções de correlação/polarização a serem adicionados, baseou-se-se também no balanço energético entre os diferentes momentos angulares. Este estudo de incrementação foi dividido em três partes: a) elementos dos blocos s e p ; b) elementos do bloco d ; e c) elementos do bloco f .

4.2.1 Elementos dos blocos s e p

Um estudo de incrementação foi realizado inicialmente para o primeiro e último elementos do sub-bloco $3p$, ${}_{13}\text{Al}$ e ${}_{18}\text{Ar}$, como mostrado nas Tabelas 4.10 e 4.11, respectivamente. A

configuração eletrônica de menor energia para estes átomos engloba elétrons em spinors $1s_{1/2}$, $2s_{1/2}$, $2p_{1/2}$ e $2p_{3/2}$ (este último apenas no caso do $_{18}\text{Ar}$) e assim, as RAGBSs destes elementos já contêm funções de momento angular s e p . Como estes são elementos do bloco p , seguindo um esquema do tipo quadruple- ζ de incrementação, um conjunto composto de $3d2f1g$ funções c/p seria a escolha mais óbvia. Levando em consideração a metodologia mostrada na Seção 3.4.2, em que expoentes de funções c/p de momento angular l (maior que os momentos angulares já inclusos nos conjuntos RAGBSs) são obtidos pelos parâmetros que definem o polinômio que dá origem às funções de momento angular $l - 2$, os expoentes das funções d e g são determinados a partir dos parâmetros $\Theta_{min}^{(s)}$ e $\Delta\Theta_q^{(s)}$, enquanto que funções f (e também funções h) são definidas a partir dos parâmetros $\Theta_{min}^{(p)}$ e $\Delta\Theta_q^{(p)}$. Seguindo esta metodologia, funções c/p obtidas a partir de diferentes valores de i na Equação 3.13 (truncada em terceira ordem) são adicionadas aos respectivos conjuntos RAGBS e o efeito destas é analisado por meio da energia atômica em cálculos DC-MRCISD(+Q).

Em cada bloco de momento angular mostrado nas Tabelas 4.10 e 4.11, nota-se que há um máximo na variação de energia bastante claro, onde os valores mais negativos de ΔE são encontrados para uma ou duas funções c/p com expoentes próximos de um valor ótimo. A partir deste ponto, funções mais internas ou mais difusas resultam em menores efeitos sobre a energia total. No caso da base para o átomo de $_{13}\text{Al}$, uma incrementação com a função d_2 resulta na maior variação de energia, seguida das funções d_3 e d_1 , nesta ordem. Logo, em um conjunto onde três funções d devem ser adicionadas seguindo a metodologia aqui aplicada, as funções $\{d_{1,2,3}\}$ são as escolhidas. Já, no caso da incrementação com funções de momento angular f , a maior variação observada se dá com a função f_3 . Esta, obviamente, é uma função a ser incluída no conjunto c/p final com duas funções f . A segunda função de tal conjunto, considerando os resultados na Tabela 4.10, deveria ser a função f_2 . No entanto, nota-se que a variação de energia resultante da adição individual desta função é muito próxima daquela obtida com a função f_4 . Ao calcular o valor de energia DC-MRCISD com um conjunto contendo o par de funções f_2 e f_3 e com outro contendo o par f_3 e f_4 , observa-se que o último resulta em uma maior redução na energia. Desta forma, optou-se por adicionar o *grupo* de funções com maior efeito sobre a energia. A mesma análise foi feita em todos os casos em que uma função teve que ser escolhida dentre duas com efeitos na variação de energia similares em até 1 *mHa*, optando sempre, nestes casos, pela função com maior efeito combinado. Por fim, escolheu-se também a função g com maior efeito sobre o valor de energia, no caso, g_3 . O conjunto c/p para a base do átomo de $_{13}\text{Al}$ é então composto pelas funções $d_{1,2,3}$, $f_{3,4}$ e g_3 .

Os resultados mostrados na Tabela 4.11 para o $_{18}\text{Ar}$ indicam um padrão similar. Neste caso, a terceira função d também teve de ser escolhida a partir do efeito combinado, visto que

Tabela 4.10: Estudo de incrementação do conjunto RAGBS com funções c/p para o átomo de ^{13}Al a partir de cálculos DC-MRCISD com excitações dos elétrons de valência ($3s^23p^1$).*

Base	Expoente	E (Ha)	ΔE (mHa)
RAGBS		-242,362137	
$+d_0$	$2,015 \times 10^{-2}$	-242,363115	-0,978
$+d_1$	$5,771 \times 10^{-2}$	-242,370268	-8,131
$+d_2$	$1,517 \times 10^{-1}$	-242,382752	-20,615
$+d_3$	$3,715 \times 10^{-1}$	-242,376473	-14,336
$+d_4$	$8,605 \times 10^{-1}$	-242,364573	-2,436
$+d_5$	$1,914 \times 10^0$	-242,362218	-0,081
RAGBS+3d		-242,386174	-24,037
$+f_1$	$3,772 \times 10^{-2}$	-242,386293	-0,119
$+f_2$	$1,025 \times 10^{-1}$	-242,387077	-0,903
$+f_3$	$2,497 \times 10^{-1}$	-242,387862	-1,688
$+f_4$	$5,610 \times 10^{-1}$	-242,387048	-0,874
$+f_5$	$1,196 \times 10^0$	-242,386301	-0,126
RAGBS+3d+2f _{2,3}		-242,388001	-25,864
RAGBS+3d+2f _{3,4}		-242,388006	-25,869
$+g_1$	$5,771 \times 10^{-2}$	-242,388021	-0,015
$+g_2$	$1,517 \times 10^{-1}$	-242,388151	-0,145
$+g_3$	$3,715 \times 10^{-1}$	-242,388287	-0,281
$+g_4$	$8,605 \times 10^{-1}$	-242,388118	-0,113
$+g_5$	$1,914 \times 10^0$	-242,388013	-0,008
RAGBS+3d+2f+1g		-242,388287	-26,150

*Os índices subscritos junto ao momento angular de cada função correspondem aos valores de i aplicados na Equação 3.13; As variações mostradas para as incrementações com funções f e g tomam como base a diferença entre a energia obtida com o conjunto mostrado em cada linha e aquela encontrada com os conjuntos RAGBS+3d_{1,2,3} e RAGBS+3d_{1,2,3} + 2f_{3,4}, respectivamente.

Tabela 4.11: Estudo de incrementação do conjunto RAGBS com funções c/p para o átomo de ^{18}Ar a partir de cálculos DC-MRCISD(+Q) com excitações dos elétrons de valência ($3s^23p^6$).*

Base	Expoente	E (Ha)	ΔE (mHa)
RAGBS		-528,737467	
$+d_0$	$6,327 \times 10^{-2}$	-528,738263	-0,795
$+d_1$	$1,814 \times 10^{-1}$	-528,756668	-19,201
$+d_2$	$4,708 \times 10^{-1}$	-528,831002	-93,534
$+d_3$	$1,126 \times 10^0$	-528,830500	-93,033
$+d_4$	$2,525 \times 10^0$	-528,755910	-18,443
$+d_5$	$5,405 \times 10^0$	-528,738110	-0,643
RAGBS+ $3d_{1,2,3}$		-528,877448	-139,981
RAGBS+ $3d_{2,3,4}$		-528,878049	-140,582
$+f_1$	$1,092 \times 10^{-1}$	-528,879072	-1,022
$+f_2$	$2,792 \times 10^{-1}$	-528,889445	-11,395
$+f_3$	$6,476 \times 10^{-1}$	-528,912648	-34,598
$+f_4$	$1,400 \times 10^0$	-528,908850	-30,800
$+f_5$	$2,901 \times 10^0$	-528,886146	-8,097
RAGBS+ $3d + 2f$		-528,921398	-183,931
$+g_1$	$1,814 \times 10^{-1}$	-528,922327	-0,929
$+g_2$	$4,708 \times 10^{-1}$	-528,929660	-8,261
$+g_3$	$1,126 \times 10^0$	-528,935555	-14,156
$+g_4$	$2,525 \times 10^0$	-528,926919	-5,520
$+g_5$	$5,405 \times 10^0$	-528,921398	0,000
RAGBS+ $3d + 2f + 1g$		-528,935555	-198,491

*Os índices subscritos junto ao momento angular de cada função correspondem aos valores de i aplicados na Equação 3.13; As variações mostradas para as incrementações com funções f e g tomam como base a diferença entre a energia obtida com o conjunto mostrado em cada linha e aquela com os conjuntos RAGBS+ $3d_{2,3,4}$ e RAGBS+ $3d_{2,3,4} + 2f_{3,4}$, respectivamente.

as incrementações com as funções d_1 e d_4 apresentaram resultados muito similares (diferenças entre os $\Delta E_s < 1$ mHa). Por sua vez, as duas funções f e a função g a serem escolhidas são facilmente identificáveis. Assim, o conjunto c/p para o átomo de ^{18}Ar é constituído das funções $d_{2,3,4}$, $f_{3,4}$ e g_3 .

Percebe-se então que os índices destas funções são bastante similares nos dois casos apresentados. Os índices que geram as funções ótimas f e g para a base do ^{13}Al são os mesmos das funções ótimas para a base do ^{18}Ar . Em relação às funções d , o conjunto c/p para o átomo mais leve apresenta índices ideais apenas uma unidade menor que o conjunto para o gás nobre. Isso se explica pelo fato de que, com a contração do raio atômico ao longo de um sub-bloco, os expoentes difusos são menos necessários para os últimos átomos deste sub-bloco do que para os primeiros. E índices menores no polinômio da Equação 3.13 tendem a gerar expoentes menores (mais difusos) para o conjunto. No caso das funções f e g , mesmo mantendo os índices ao longo do sub-bloco, ainda assim expoentes diferentes são gerados devido ao fato de as RAGBSs também acompanharem esta característica de menor difusão da nuvem eletrônica ao longo de um sub-bloco por conta do aumento da carga nuclear efetiva. Por exemplo, aplicando os mesmos índices, 3 e 4, juntamente aos parâmetros $\Theta_{min}^{(p)}$ e $\Delta\Theta_q^{(p)}$ para gerar funções f para as bases do ^{13}Al e ^{18}Ar , obtém-se os expoentes de 0,2497 e 0,5610, para o primeiro, e de 0,6476 e 1,400 para o segundo.

A importância prática desta constância nos índices das funções se dá pelo fato que os cálculos multi-referenciais com o espaço RAS2 totalmente preenchido por spinors ocupados, como é o caso dos gases nobres, ou com um número pequeno de elétrons, como no caso dos elementos do grupo 13, são menos dispendiosos computacionalmente que aqueles para os elementos intermediários do sub-bloco. Assim, ao notar o padrão mostrado para as bases dos elementos ^{13}Al e ^{18}Ar , um número menor de cálculos foi necessário para se avaliar as bases dos elementos intermediários do sub-bloco. Uma confirmação da tendência mostrada para os dois átomos nos extremos do sub-bloco $3p$ é exibida na Tabela 4.12.

Pelos resultados da Tabela 4.12, fica claro que o padrão notado para ^{13}Al e ^{18}Ar se mantém para os demais elementos do sub-bloco $3p$: a função g_3 é a que resulta na maior variação de energia dentro desse bloco de momento angular; índices 3 e 4 retornam sempre as funções de momento angular f ideais (inclusive para ^{14}Si , onde o resultado destas funções em grupo concorda com os resultados individuais das mesmas); os índices que geram as funções d ideais se tornam uma unidade maior que aqueles para os elementos mais leves apenas a partir do ^{17}Cl . Por estes resultados foi então possível localizar os elementos entre os quais ocorre a alteração nos índices das funções d ao longo do sub-bloco $3p$, ou seja, entre ^{16}S e ^{17}Cl .

Tabela 4.12: Variações ($m\text{Ha}$) da energia DC-MRCISD (Ha) obtida através de incrementações dos conjuntos RAGBS com funções c/p para os átomos de ^{14}Si , ^{15}P , ^{16}S e ^{17}Cl .*

Base	^{14}Si	^{15}P	^{16}S	^{17}Cl
RAGBS	-298,508095	-341,585558	-398,657509	-460,982864
$+d_0$	-1,563	-1,819	-1,906	-1,477
$+d_1$	-14,584	-19,006	-20,453	-18,796
$+d_2$	-40,697	-57,528	-69,332	-79,367
$+d_3$	-31,471	-47,683	-62,785	-87,748
$+d_4$	-5,764	-9,367	-13,330	-22,296
$+d_5$	-0,180	-0,321	-0,493	-1,068
RAGBS+3d	-289,556915	-341,656605	-398,749468	-461,104221
$+f_2$	-2,499	-4,060	-8,264	-12,890
$+f_3$	-5,317	-10,431	-20,975	-31,753
$+f_4$	-3,117	-7,513	-15,466	-23,696
$+f_5$	-0,557	-1,561	-3,351	-5,351
RAGBS+3d + 2f	-289,562674	-341,668414	-398,773620	-461,140910
$+g_2$	-0,441	-0,888	-2,760	-4,790
$+g_3$	-0,810	-1,647	-4,585	-9,254
$+g_4$	-0,307	-0,636	-1,737	-4,256

*Os índices subscritos junto ao momento angular de cada função correspondem aos valores de i aplicados na Equação 3.13; As variações mostradas para as incrementações com funções f e g tomam como base a diferença entre a energia com a incrementação individual de funções, e aquela com os conjuntos RAGBS+3d e RAGBS+3d + 2f, respectivamente.

Figura 4.1: Variação da energia DC-MRCISD(+Q) como calculada com os conjuntos RAGBS incrementados com funções d , f , g e h seguindo o ranqueamento da importância destas funções.

Até este momento, um conjunto com $3d2f1g$ funções foi sempre assumido como ideal para geração de um conjunto do tipo $4-\zeta$. Para atestar que esta foi uma escolha consistente com o balanço energético entre os diferentes momentos angulares, uma função extra de cada momento angular foi adicionada seguindo o ranqueamento de energia mostrado nas Tabelas 4.10 e 4.11. Uma função h foi também avaliada nas bases para os átomos de ^{13}Al e ^{18}Ar . Os resultados são apresentados na Figura 4.1.

Observa-se pela Figura 4.1 que a adição da quarta função d , da terceira f , da segunda g , e da primeira h resultam, de forma geral, em variações de energia de mesma ordem: (respectivamente) $-0,080$, $-0,131$, $-0,039$ e $-0,054$ mHa com a base do ^{13}Al , e $-2,438$, $-0,835$, $-2,013$ e $-3,559$ mHa com a base do ^{18}Ar . Assim, a escolha de uma incrementação com $3d2f1g$ funções se mostrou acertada em termos do balanço de energia. Obviamente, um ajuste ainda maior do balanço energético entre os diferentes momentos angulares é limitado pelo uso de expoentes pré-determinados. Ainda assim, na comparação dos expoentes aqui selecionados com aqueles otimizados, como os do conjunto cc-pVQZ, observa-se uma grande similaridade entre estes. As funções d , f e g no conjunto $4-\zeta$ não-relativístico de Dunning Jr. para o átomo de ^{13}Al apresentam os seguintes expoentes: $0,080$, $0,199$ e $0,494$ $\{d\}$; $0,154$ e $0,401$ $\{f\}$; $0,357$ $\{g\}$. Por sua vez, os expoentes da mesma base para o átomo de ^{18}Ar são: $0,311$, $0,763$ e $1,873$ $\{d\}$; $0,543$ e $1,325$ $\{f\}$; $1,007$ $\{g\}$. Todos estes são da mesma ordem que os expoentes ótimos indicados nas Tabelas 4.10 e 4.11. Pela semelhança entre os valores dos expoentes destes diferentes conjuntos, espera-se que os cálculos realizados com as bases finais aqui geradas apresentem resultados de qualidade muito similar àqueles obtidos com as bases $4-\zeta$ de Dunning Jr.. Por exemplo, se os expoentes das funções c/p do conjunto cc-pVQZ fossem utilizados ao invés dos expoentes aqui indicados como incremento das funções RAGBS, os valores da energia DC-MRCISD(+Q)

Tabela 4.13: Variações ($m\text{Ha}$) da energia DC-MRCISD(+Q) (Ha) observadas com incrementações dos conjuntos RAGBS com funções difusas para os átomos de ^{13}Al e ^{18}Ar .*

Base	^{13}Al	^{18}Ar
RAGBS	-242,362137	-528,737467
+s ₀	-0,004	-0,019
+2s _{-1,0}	-0,007	-0,026
+p ₀	-0,009	-0,028
+2p _{-1,0}	-0,009	0,031

* Os índices subscritos junto ao momento angular de cada função correspondem aos valores de i aplicados na Equação 3.13.

para os átomos de ^{13}Al e ^{18}Ar seriam -242,388429 e -528,937652 Ha, respectivamente, correspondendo a reduções de 0,1 e 2,1 $m\text{Ha}$ com relação aos valores indicados nas Tabelas 4.10 e 4.11. Por outro lado, ao se utilizar dos mesmos expoentes já considerados no conjunto RAGBS através da metodologia aqui aplicada, o conjunto com $18s13p3d2f1g$ funções para estes elementos gera 226 funções primitivas *small* contra 257 no conjunto de mesmo tamanho mas com as funções c/p da base cc-pVQZ. Isto representa uma diferença de aproximadamente 12 % no número destas funções.

Para construir o conjunto final, uma outra análise foi ainda considerada. Como os conjuntos RAGBS foram determinados em ambiente DHF, funções mais difusas do que aquelas presentes nestes conjuntos podem ser necessárias para um tratamento adequado dos efeitos de correlação em cálculos pós-Hartree-Fock. Funções difusas s e p foram então testadas pela aplicação de valores de $i < 1$ na Equação 3.13 juntamente aos respectivos parâmetros p-GCDF s e p . Resultados para os átomos de ^{13}Al e ^{18}Ar são mostrados na Tabela 4.13.

Os dados indicam que estas funções mais difusas não são necessárias para estes elementos, visto que a variação de energia resultante é praticamente nula (da ordem de poucos μHa). Assim, os conjuntos RPF-4Z finais para os átomos do sub-bloco $3p$ foram determinados a partir da combinação das bases RAGBS para estes elementos com os conjuntos $\{3d2f1g\}$ de funções c/p como indicados nas Tabelas 4.10, 4.11 e 4.12. Os valores de i a serem aplicados no polinômio da Equação 3.13 para se obter os conjuntos c/p são sumarizados na Tabela 4.14.

O mesmo procedimento mostrado acima foi realizado para os outros sub-blocos p . Primeiramente, o primeiro e último elementos são analisados através de uma gama maior de cálculos, enquanto que a análise dos elementos intermediários se restringe em encontrar o ponto de virada, quando alguma discordância nos valores de i é detectada entre o elemento do grupo 13 e o gás nobre.

Com relação aos elementos do sub-bloco $2p$, como mostrado na Tabela 4.14 e na Figura 4.2,

Tabela 4.14: Valores de i a serem utilizados na expansão polinomial mostrada na Equação 3.13 juntamente aos parâmetros p-GCDF determinados na Referência [69] para obtenção dos expoentes das funções dos conjuntos c/p para os elementos dos sub-blocos $2p$ e $3p$.*

l	${}_5\text{B}$	${}_6\text{C}$	${}_7\text{N}$	${}_8\text{O}$	${}_9\text{F}$	${}_{10}\text{Ne}$	${}_{13}\text{Al}$	${}_{14}\text{Si}$	${}_{15}\text{P}$	${}_{16}\text{S}$	${}_{17}\text{Cl}$	${}_{18}\text{Ar}$
d	2-4	2-4	2-4	2-4	2-4	2-4	1-3	1-3	1-3	1-3	2-4	2-4
f	4, 5	4, 5	4, 5	3, 4	3, 4	3, 4	3, 4	3, 4	3, 4	3, 4	3, 4	3, 4
g	4	4	4	3	3	3	3	3	3	3	3	3

*Os parâmetros p-GCDF $\Theta_{min}^{(s)}$ e $\Delta\Theta_q^{(s)}$ são utilizados para se obter as funções d e g , enquanto que os parâmetros $\Theta_{min}^{(p)}$ e $\Delta\Theta_q^{(p)}$ são aplicados na geração das funções f .

Figura 4.2: Expoentes das funções f (apenas a função com o maior expoente) e g incluídas no conjunto c/p para os átomos do sub-bloco $2p$.

os índices que geram as funções f e g são menores para os últimos três elementos do sub-bloco. Este distúrbio é apenas uma causalidade da escolha de expoentes pré-definidos. Por exemplo, a função g ideal para os três primeiros átomos do sub-bloco, g_4 , resulta em variações de energia de -0,295 (${}_5\text{B}$), -0,769 (${}_6\text{C}$) e -1,411 (${}_7\text{N}$) $m\text{Ha}$. Já a segunda função de mesmo momento angular com maior variação resultante, g_3 , a qual foi selecionada para os três elementos seguintes, leva a uma redução na energia DC-MRCISD de -0,282 (${}_5\text{B}$), -0,740 (${}_6\text{C}$) e -1,347 (${}_7\text{N}$) $m\text{Ha}$. Assim, as variações de energia resultantes das incrementações com as funções g_3 e g_4 são bastante próximas. Isso se mantém na sequência com as funções g_3 e g_4 para o átomo de ${}_8\text{O}$, resultando em reduções na energia de -3,197 e -3,169 $m\text{Ha}$, respectivamente. Notas-se então que a pequena margem de vantagem para a função g_4 para os elementos mais leves passa a ser da função g_3 para os átomos mais pesados. Esta também é uma indicação que o valor do expoente ideal para tais funções seria intermediário entre aqueles aqui utilizados.

Os índices ideais determinados para os elementos dos sub-blocos $4p$ e $5p$ estão documen-

Tabela 4.15: Valores de i a serem utilizados na expansão polinomial mostrada na Equação 3.13 juntamente aos parâmetros p-GCDF determinados na Referência [69] para obtenção dos expoentes das funções dos conjuntos c/p para os elementos dos sub-blocos $4p$ e $5p$.*

l	$_{31}\text{Ga}$	$_{32}\text{Ge}$	$_{33}\text{As}$	$_{34}\text{Se}$	$_{35}\text{Br}$	$_{36}\text{Kr}$	$_{49}\text{In}$	$_{50}\text{Sn}$	$_{51}\text{Sb}$	$_{52}\text{Te}$	$_{53}\text{I}$	$_{54}\text{Xe}$
d	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
f	2, 3	2, 3	2, 3	2, 3	2, 3	3, 4	2, 3	2, 3	2, 3	2, 3	2, 3	2, 3
g	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1

*Os parâmetros p-GCDF $\Theta_{min}^{(d)}$ e $\Delta\Theta_q^{(d)}$ são utilizados para se obter as funções d e g , enquanto que os parâmetros $\Theta_{min}^{(p)}$ e $\Delta\Theta_q^{(p)}$ são aplicados na geração das funções f .

tados na Tabela 4.15. Uma diferença muito importante nos conjuntos para estes elementos com relação aqueles dos períodos anteriores é a presença de funções de momento angular d já nas respectivas RAGBSs. Logo, a incrementação com três funções d , como feita para as bases tratadas anteriormente, não é mais necessária, sendo que funções deste momento angular são tratadas juntamente com e como as funções difusas de momento angular s e p . Em todos os casos, a adição de uma função difusa d obtida a partir de um valor de $i = 0$ resultou em uma variação de energia de ordem similar àquela observada com a adição de funções de momento angular maior (sempre de, pelo menos, 2,3 mHa) e, assim, uma função d difusa foi adicionada para todos os elementos destes sub-blocos.

Já os valores de i indicados para gerar os conjuntos c/p para as bases dos elementos $6p$ e $7p$ estão dispostos na Tabela 4.16. Nestes casos, também funções f estão presentes inicialmente nas RAGBSs, de forma que apenas funções para o momento angular g são testadas com valores de $i > 0$. Nestes casos, uma função difusa p e duas difusas f causam variações de energia significativas. Para os elementos do sub-bloco $7p$, a adição de uma função difusa s também se mostrou necessária.

Observa-se novamente pelos valores de i mostrados nas Tabelas 4.14, 4.15 e 4.16 que as funções c/p que levam às maiores variações de energia são bastante consistentes ao longo de cada sub-bloco. Poucas variações foram observadas. Mas, como já explicado, tal constância dos valores de i não interfere diretamente no padrão de definição de um conjunto de funções mais compactadas para os últimos elementos do sub-bloco. Como exemplo, os expoentes das funções g , as quais em todos os casos foram determinadas por parâmetros $\Theta_{min}^{(l-2)}$ e $\Delta\Theta_q^{(l-2)}$, sendo $l = s$ ou d , são mostrados na Figura 4.3 para todos os elementos dos sub-blocos $(3-7)p$. Nota-se que a tendência de crescimento do valor do expoente ao longo de um sub-bloco é, de forma geral, sempre mantida.

Com relação as bases dos elementos de $_{1}\text{H}$ e $_{2}\text{He}$, as análises indicaram que um conjunto com $3p2d1f$ funções proveria uma base $4-\zeta$ balanceada. Já, para os átomos de $_{3}\text{Li}$ e $_{4}\text{Be}$

Tabela 4.16: Valores de i a serem utilizados na expansão polinomial mostrada na Equação 3.13 juntamente aos parâmetros p-GCDF determinados na Referência [70] e também aqui, como indicados na Tabela 4.6, para obtenção dos expoentes das funções dos conjuntos c/p para os elementos dos sub-blocos $6p$ e $7p$.*

l	$_{81}\text{Tl}$	$_{82}\text{Pb}$	$_{83}\text{Bi}$	$_{84}\text{Po}$	$_{85}\text{At}$	$_{86}\text{Rn}$	$_{113}\text{Uut}$	$_{114}\text{Fl}$	$_{115}\text{Uup}$	$_{116}\text{Lv}$	$_{117}\text{Uus}$	$_{118}\text{Uuo}$
s							0	0	0	0	0	0
d	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
f	-1,0	-1,0	-1,0	-1,0	-1,0	-1,0	-1,0	-1,0	-1,0	-1,0	-1,0	-1,0
g	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2

*Os parâmetros p-GCDF $\Theta_{min}^{(l)}$ e $\Delta\Theta_q^{(l)}$ foram utilizados para determinar as funções de momento angular s , p , d e f , enquanto que os parâmetros $\Theta_{min}^{(d)}$ e $\Delta\Theta_q^{(d)}$ foram aplicados na geração das funções g .

Figura 4.3: Expoentes das funções de momento angular g incluídas no conjunto c/p para os átomos dos sub-blocos $(3 - 7)p$.

adotou-se um procedimento de incrementação similar àquele aplicado para os elementos do sub-bloco $2p$ dada a proximidade desta subcamada em termos energéticos. Contudo, como os conjuntos RAGBS para estes elementos não possuem funções p , adicionou-se primeiramente estas funções a partir dos parâmetros p-GCDF do espaço de momento angular s . Para a base do átomo de $_{3}\text{Li}$ foram adicionadas todas as funções p que causaram uma variação no valor de energia maior que $0,1 \text{ mHa}$, totalizando oito funções com valores de $i = 1, \dots, 8$. A mesma quantidade de funções p e os mesmos índices foram adotados para o $_{4}\text{Be}$, apesar de as funções correlacionadas a partir de valores de $i = 6, 7$ e 8 causarem efeitos menores que $0,1 \text{ mHa}$ na energia do sistema, de forma a manter uma consistência no tamanho do conjunto no sub-bloco $2s$. Então, partindo-se destes conjuntos compostos por 14 funções s (provindas das respectivas RAGBSs) e de oito funções p , analisou-se o efeito da incrementação destes conjuntos com funções d , f e g . De forma a manter a flexibilidade angular dada às bases dos elementos dos

Tabela 4.17: Valores de i a serem utilizados na expansão polinomial mostrada na Equação 3.13 juntamente aos parâmetros p-GCDF determinados nas Referências [69, 70] e também aqui, como indicados na Tabela 4.6, para obtenção dos expoentes das funções dos conjuntos c/p para os elementos do bloco s .*

l	${}_1\text{H}$	${}_2\text{He}$	${}_3\text{Li}$	${}_4\text{Be}$	${}_{11}\text{Na}$	${}_{12}\text{Mg}$	${}_{19}\text{K}$	${}_{20}\text{Ca}$	${}_{37}\text{Rb}$	${}_{38}\text{Sr}$	${}_{55}\text{Cs}$	${}_{56}\text{Ba}$	${}_{87}\text{Fr}$	${}_{88}\text{Ra}$
p	3-5	2-4	1-8	1-8	-1, 0	-1, 0	-1, 0	-1, 0	-1, 0	-1, 0	-1, 0	-1, 0	-1, 0	-1, 0
d	3, 4	3, 4	3-5	3-5	2-4	2-4	1-7	1-7	-1, 0	-1, 0	-1, 0	-1, 0	-1, 0	-1, 0
f	4	4	3, 4	3, 4	0, 1	0, 1	0-2	0-2	0-2	0-2	0-3	0-3	-2-0	-2-0
g			3	4	2	3	2	3	-1	-1	-1	-1	-1	0

*Os parâmetros p-GCDF $\Theta_{min}^{(l)}$ e $\Delta\Theta_q^{(l)}$ foram utilizados na geração de funções de momento angular já considerado no conjunto RAGBS, enquanto que os parâmetros $\Theta_{min}^{(l-2)}$ e $\Delta\Theta_q^{(l-2)}$ foram aplicados na geração das funções de momentos angulares mais altos. As exceções são as bases dos átomos de ${}_1\text{H}$, ${}_2\text{He}$, ${}_3\text{Li}$ e ${}_4\text{Be}$, para os quais todos os expoentes foram gerados a partir dos parâmetros $\Theta_{min}^{(s)}$ e $\Delta\Theta_q^{(s)}$.

sub-blocos p , um conjunto com $3d2f1g$ funções foi então também indicado para os elementos do sub-bloco $2s$.

Por motivos similares, manter a flexibilidade radial e angular das bases para os elementos dos outros sub-blocos s anteriores ao preenchimento de uma nova sub-camada, um número de funções de momento angular relativo à esta sub-camada é adicionado previamente ao estudo de incrementação. Assim, sete funções d foram adicionadas às bases dos elementos ${}_{19}\text{K}$ e ${}_{20}\text{Ca}$ e quatro funções f às bases dos elementos ${}_{55}\text{Cs}$ e ${}_{56}\text{Ba}$, previamente ao estudo de incrementação com funções c/p como mostrado para os elementos do bloco p . Os valores de i associados aos expoentes destas adições e incrementações feitas para todos os elementos do bloco s são mostrados na Tabela 4.17.

Desta forma, pela combinação das funções de correlação/polarização e funções difusas obtidas nos estudos de incrementação das bases RAGBS, obteve-se os conjuntos RPF-4Z para os todos elementos dos blocos s e p [108].

4.2.2 Elementos do bloco d

Para incrementação dos elementos do bloco d em nível 4- ζ , um conjunto com $3f2g1h$ funções seria a escolha primária. Assim, seguiu-se com o estudo de incrementação como mostrado para os elementos dos blocos s e p . Aqui, usa-se como exemplo o primeiro e último elementos do sub-grupo $3d$, ${}_{21}\text{Sc}$ e ${}_{30}\text{Zn}$, como mostrado nas Tabelas 4.18 e 4.19.

Os resultados para a base do ${}_{21}\text{Sc}$ (Tabela 4.18) mostram o mesmo padrão de convergência regular observado com os elementos do bloco p (ver Seção 4.2.1). Assim, um máximo na vari-

Tabela 4.18: Estudo de incrementação do conjunto RAGBS com funções c/p e funções difusas para o átomo de $_{21}\text{Sc}$ a partir de cálculos DC-MRCISD com excitações dos elétrons de valência ($3d^1 4s^2$).*

Base	Expoente	E (Ha)	ΔE (mHa)
RAGBS		-763,396423	
+ s_0	$1,068 \times 10^{-2}$	-763,396428	-0,005
+ p_0	$8,072 \times 10^{-2}$	-763,407546	-11,123
+ p_{-1}	$2,536 \times 10^{-2}$	-763,401051	-4,628
+ p_{-2}	$6,730 \times 10^{-3}$	-763,396763	-0,340
+ $2p_{0,-1}$		-763,407768	-11,345
+ $3p_{0,-1,-2}$		-763,407772	-11,348
+ d_0	$1,606 \times 10^{-2}$	-763,396540	-0,117
+ d_{-1}	$4,066 \times 10^{-3}$	-763,396437	-0,013
+ $2d_{0,-1}$		-763,396541	-0,118
+ f_{-1}	$2,536 \times 10^{-2}$	-763,396459	-0,036
+ f_0	$8,072 \times 10^{-2}$	-763,397405	-0,982
+ f_1	$2,228 \times 10^{-1}$	-763,399840	-3,417
+ f_2	$5,484 \times 10^{-1}$	-763,399880	-3,456
+ f_3	$1,236 \times 10^0$	-763,398064	-1,641
+ f_4	$2,618 \times 10^0$	-763,396921	-0,497
+ f_5	$5,363 \times 10^0$	-763,396423	-0,105
+ $2f_{1,2}$		-763,401102	-4,679
+ $3f_{1,2,3}$		-763,401477	-5,053
+ $4f_{0,1,2,3}$		-763,401620	-5,197
RAGBS+ $3f$		-763,401477	
+ g_1	$5,078 \times 10^{-2}$	-763,401516	-0,039
+ g_2	$1,350 \times 10^{-1}$	-763,401805	-0,329
+ g_3	$3,164 \times 10^{-1}$	-763,401933	-0,456
+ g_4	$6,862 \times 10^{-1}$	-763,401775	-0,299
+ g_5	$1,445 \times 10^0$	-763,401609	-0,132
+ $2g_{2,3}$		-763,402054	-0,578
+ $3g_{2,3,4}$		-763,402141	-0,664
RAGBS+ $3f + 2g$		-763,402054	
+ h_0	$8,072 \times 10^{-2}$	-763,402070	-0,016
+ h_1	$2,228 \times 10^{-1}$	-763,402149	-0,095
+ h_2	$5,484 \times 10^{-1}$	-763,402135	-0,081
+ h_3	$1,236 \times 10^0$	-763,402087	-0,033
+ $2h_{1,2}$		-763,402195	-0,140
RAGBS+ $3f + 2g + 1h$		-763,402149	
+ i_1	$5,078 \times 10^{-2}$	-763,402167	-0,018
+ i_2	$1,350 \times 10^{-1}$	-763,402183	-0,034
+ i_3	$3,164 \times 10^{-1}$	-763,402172	-0,023

*Os parâmetros p-GCDF $\Theta_{min}^{(l)}$ e $\Delta\Theta_q^{(l)}$ foram utilizados para a geração de funções de momento angular já presente no conjunto RAGBS, enquanto que os parâmetros $\Theta_{min}^{(l-2)}$ e $\Delta\Theta_q^{(l-2)}$ foram aplicados na geração das funções de momentos angulares mais altos.

Tabela 4.19: Estudo de incrementação do conjunto RAGBS com funções c/p e funções difusas para o átomo de ^{30}Zn a partir de cálculos DC-MRCISD+Q com excitações dos elétrons de valência ($3d^{10}4s^2$).*

Base	Expoente	E (Ha)	ΔE (mHa)
RAGBS		-1794,872216	
+ s_0	$1,662 \times 10^{-2}$	-1794,872219	-0,003
+ p_0	$1,982 \times 10^{-1}$	-1794,895545	-23,329
+ $2p_{0,-1}$	$5,864 \times 10^{-2}$	-1794,898131	-25,916
+ $3p_{0,-1,-2}$	$1,426 \times 10^{-2}$	-1794,898172	-25,956
+ d_0	$5,959 \times 10^{-2}$	-1794,872371	-0,155
+ $2d_{0,-1}$	$1,552 \times 10^{-2}$	-1794,872372	-0,156
+ f_{-1}	$5,864 \times 10^{-2}$	-1794,872388	-0,172
+ f_0	$1,982 \times 10^{-1}$	-1794,877793	-5,578
+ f_1	$5,681 \times 10^{-1}$	-1794,906178	-33,962
+ f_2	$1,426 \times 10^0$	-1794,959209	-86,993
+ f_3	$3,233 \times 10^0$	-1794,988529	-116,314
+ f_4	$6,841 \times 10^0$	-1794,949953	-77,738
+ f_5	$1,393 \times 10^1$	-1794,872216	-0,000
+ $3f_{0,1,2}$		-1794,987451	-115,235
+ $3f_{1,2,3}$		-1795,034698	-162,482
+ $3f_{2,3,4}$		-1795,028589	-156,374
RAGBS + $3f_{1,2,3}$		-1795,034698	
+ g_1	$1,857 \times 10^{-2}$	-1795,029237	-0,648
+ g_2	$4,899 \times 10^{-1}$	-1795,032057	-8,580
+ g_3	$1,142 \times 10^0$	-1795,037170	-15,019
+ g_4	$2,459 \times 10^0$	-1795,028589	-0,000
+ $2g_{2,3}$		-1795,038610	-10,020
+ $2g_{3,4}$		-1795,047612	-19,023
+ $2g_{4,5}$		-1795,040692	-12,103
RAGBS + $3f + 2g_{3,4}$		-1795,047612	
+ h_1	$5,681 \times 10^{-1}$	-1795,051877	-4,265
+ h_2	$1,426 \times 10^0$	-1795,055854	-8,242
+ h_3	$3,233 \times 10^0$	-1795,047612	0,000

*Os parâmetros p-GCDF $\Theta_{min}^{(l)}$ e $\Delta\Theta_q^{(l)}$ foram utilizados para a geração de funções de momento angular já presente no conjunto RAGBS, enquanto que os parâmetros $\Theta_{min}^{(l-2)}$ e $\Delta\Theta_q^{(l-2)}$ foram aplicados na geração das funções de momentos angulares mais altos.

ação de energia relacionado com um expoente “ótimo” é observado em cada bloco de momento angular. Novamente, também se observa que uma escolha de incrementação com $3f2g1h$ funções provém um conjunto balanceado energeticamente entre os diferentes momentos angulares, visto que variações não maiores que $0,15 \text{ mHa}$ na energia DC-MRCISD ocorrem com a adição de uma função extra em cada bloco de momento angular. Por outro lado, pode-se arguir sobre a necessidade de uma função h neste conjunto considerando que a redução na energia a partir da função h ideal é da ordem do efeito de uma quarta f ou terceira g . Porém, o efeito da função h aumenta ao longo da série numa proporção maior na comparação com funções de outros momentos angulares, como se observa pelos dados para a base do $_{30}\text{Zn}$ na Tabela 4.19. Novamente, para que o conjunto final apresente um tamanho constante ao longo de cada sub-bloco, manteve-se o tamanho padrão do conjunto c/p com $3f2g1h$ funções para todos os elementos do sub-bloco $3d$.

Com relação às funções de momentos angulares já considerados nas RAGBSs, adotou-se uma forma de escolha diferente daquela para os elementos dos blocos s e p . Por exemplo, o efeito das funções difusas p na Tabela 4.18 indica que até mesmo a inclusão de uma função com um expoente bastante difuso, como p_{-2} ($6,730 \times 10^{-3}$) faz com que a variação de energia seja tão significativa quanto a relacionada às funções de momentos angulares mais altos, como g e h . No entanto, este é o efeito individual destas funções. Ao adicionar funções p de forma cumulativa, *i.e.*, primeiro a função p_0 , depois a função p_{-1} no conjunto já contendo p_0 e, assim por diante, o efeito da mais difusa diminui substancialmente. Logo, para a análise dos elementos do bloco d , o efeito das funções difusas foi avaliado sempre com estas sendo adicionadas cumulativamente. Pelos dados na Tabela 4.18, percebe-se então que até duas funções p são necessárias, visto que o efeito da terceira ($0,003 \text{ mHa}$) não a qualifica para fazer parte do conjunto final. Da mesma forma, apenas uma função d se mostra necessária. Já a primeira função s mostrou efeito bastante diminuto e, logo, nenhuma função s difusa é indicada. Este conjunto com $2p1d$ funções difusas é também o indicado com base nos dados da Tabela 4.19 para o $_{30}\text{Zn}$. Logo, todas as bases para elementos do sub-bloco $3d$ são construídas pela adição de um conjunto c/p com $3f2g1h$ funções e um conjunto com $2p1d$ funções difusas nas respectivas RAGBSs.

Quanto à escolha dos expoentes das funções c/p , nota-se um padrão atípico nos dados para a base do $_{30}\text{Zn}$. A variação da energia a partir de incrementações com funções com expoentes muito altos é praticamente nula, como no caso das funções f_5 , g_4 e h_3 . Como os expoentes destas funções apresentam valores muito altos, os spinors virtuais gerados através das mesmas possuem um valor de energia acima daquele utilizado para delimitar o espaço ativo destes cálculos, $20,0 \text{ au}$. Sem a contribuição destas funções para cálculos correlacionados e com o baixo efeito sobre a energia DHF, o valor da energia DC-MRCISD+Q é praticamente o mesmo do

conjunto inicial. Contudo, ao estudar o efeito destas funções em grupo (*e.g.* três funções f obtidas por valores sucessivos de i), observou-se um padrão mais estável na variação de energia, mesmo para grupos com expoentes iguais ou maiores que aqueles que individualmente resultam em variação quase nula da energia. Assim, para todos os elementos do bloco d , as funções c/p foram avaliadas em grupamentos, como feito para as bases de átomos no bloco p quando uma função tinha de ser escolhida dentre duas com contribuições muito próximas. Em casos mais regulares, como no estudo do $_{21}\text{Sc}$, há sempre concordância entre as contribuições individuais e em grupo, logo as funções ideais para este átomo formariam o conjunto $\{f_{1,2,3}g_{2,3}h_1\}$. Já para o $_{30}\text{Zn}$ (ver Tabela 4.19), mesmo com a função f_4 apresentando uma contribuição individual muito mais significativa que a f_1 , o conjunto $\{f_{1,2,3}\}$ ainda resulta em uma diminuição da energia DC-MRCISD+Q maior que o conjunto $\{f_{2,3,4}\}$. Optou-se então pelo primeiro. Em relação às funções h , como apenas uma é destinada ao conjunto RPF-4Z final, o processo de escolha desta não seria tão direto dado que a variação da energia como mostrada para o $_{30}\text{Zn}$ ainda estava na ascendente quando esta subitamente reduziu para zero. Mas, com base nos dados para elementos mais leves e do sub-bloco $4d$ com um padrão regular na variação de energia, notou-se que à exceção do $_{21}\text{Sc}$, o expoente da função h ideal é o mesmo da função f intermediária. Mesmo no caso do $_{21}\text{Sc}$, apesar da função h ideal ser a h_1 , a função h_2 (cujo expoente é o mesmo da função f intermediária entre as escolhidas para compor o conjunto final) resulta em uma variação de energia muito próxima da primeira. Desta forma, adotou-se como a função h a compor o conjunto final para os elementos dos sub-blocos $3d$ e $4d$ sempre aquela com o mesmo expoente da função f intermediária. Por estes resultados, percebe-se que os índices ideais para gerar as funções de momento angular g são uma unidade maiores para o $_{30}\text{Zn}$ que para o $_{21}\text{Sc}$. O que está em acordo com o que foi exposto anteriormente para os elementos do bloco p - nuvem eletrônica menos difusa para os últimos elementos de cada sub-bloco, logo mais funções *tight* são necessárias.

Os valores de i que geram os conjuntos RPF-4Z finais para os elementos do sub-bloco $3d$ e dos demais elementos do bloco d são mostrados na Tabela 4.20. Novamente, a diferença das bases dos elementos dos dois primeiros períodos para as dos últimos é a presença de funções f nas RAGBSs a partir do $_{71}\text{Lu}$. Para estes elementos, o conjunto c/p é composto por $2g1h$ funções, enquanto que duas funções difusas p , uma d e uma f também foram indicadas. Faz-se também menção a um caso peculiar, $_{46}\text{Pd}$. A RAGBS gerada para este átomo no seu estado de menor energia (1S_0) não contém funções s tão difusas como as RAGBSs dos outros elementos do sub-bloco $4d$. Por exemplo, enquanto que o menor expoente de uma função s nos conjuntos dos elementos $_{45}\text{Rh}$ e $_{47}\text{Ag}$ são da ordem de 0,04, o expoente mais difuso do $_{46}\text{Pd}$ é de 0,2. Uma função difusa, s_0 , foi então adicionada à base do $_{46}\text{Pd}$, sendo este o único caso da série RPF-4Z

Tabela 4.20: Valores de i a serem utilizados na expansão polinomial mostrada na Equação 3.13 juntamente aos parâmetros p-GCDF mostrados na Tabela 4.6 e nas referências [69, 70] para obtenção dos expoentes das funções dos conjuntos c/p e funções difusas para os elementos do bloco d .*

	$3d$		$4d$		$5d$		$6d$	
l	$_{21}\text{Sc}$	$_{22}\text{Ti-}_{30}\text{Zn}$	$_{39}\text{Y-}_{40}\text{Zr}$	$_{41}\text{Nb-}_{48}\text{Cd}^\dagger$	$_{71}\text{Lu-}_{75}\text{Re}$	$_{76}\text{Os-}_{80}\text{Hg}$	$_{103}\text{Lr-}_{107}\text{Bh}$	$_{108}\text{Hs-}_{112}\text{Cn}$
p	-1, 0	-1, 0	-1, 0	-1, 0	-1, 0	-1, 0	-1, 0	-1, 0
d	0	0	0	0	0	0	0	0
f	1-3	1-3	1-3	1-3	0	0	0	0
g	2, 3	3, 4	2, 3	3, 4	3, 4	3, 4	2, 3	3, 4
h	2	2	2	2	1	2	1	1

* Os parâmetros p-GCDF $\Theta_{min}^{(l)}$ e $\Delta\Theta_q^{(l)}$ foram utilizados para a geração de funções de momento angular já presente no conjunto RAGBS, enquanto que os parâmetros $\Theta_{min}^{(l-2)}$ e $\Delta\Theta_q^{(l-2)}$ foram aplicados na geração das funções de momentos angulares mais altos;

† Uma função s_0 foi adicionada para o átomo de Pd_{46} .

(a) sub-bloco $3d$

(b) sub-bloco $4d$

(c) sub-bloco $5d$

(d) sub-bloco $6d$

Figura 4.4: Expoentes das funções mais difusas de momento angular f , g e h dos conjuntos RPF-4Z para os elementos do bloco d .

em que se permitiu um conjunto com tamanho diferenciado com relação aos demais elementos do sub-bloco.

Os expoentes mais difusos das funções de momento angular f , g e h são plotados na Figura 4.4. Nota-se que há, de forma geral, sempre um aumento no valor destes ao longo de cada sub-bloco, como esperado pela contração radial destes átomos. Outra regularidade é a diminuição na variação do valor destes expoentes ao longo de cada sub-bloco à medida que os períodos inferiores da tabela periódica são considerados. Por exemplo, enquanto que o expoente mais difuso do conjunto de funções g dos átomos do primeiro período varia entre 0,13 e 1,14, no último período esta variação é bem menos significativa, entre 0,15 e 0,66. Isto se deve ao maior número de funções para representar os elementos dos períodos inferiores, o que diminui o intervalo entre os valores possíveis dos expoentes.

4.2.3 Elementos do bloco f

Para ilustrar os dados obtidos no estudo de incrementação deste bloco, resultados para os dois elementos de camada fechada das series dos actínídeos e lantanídeos, $_{70}\text{Yb}$ and $_{102}\text{No}$, são mostrados nas Tabelas 4.21 e 4.22. Deve-se notar que nestes casos, para manter o custo computacional o mais baixo possível e considerando a quasi-independência das funções de diferentes momentos angulares, funções individuais de qualquer momento angular são incrementadas diretamente nos conjuntos RAGBS. Assim, por exemplo, o estudo de incrementação com funções h foi feito com adições destas diretamente nos conjuntos RAGBS e não mais em um conjunto RAGBS + funções g , como foi feito para os elementos dos outros blocos.

Observa-se pelos dados nas Tabelas 4.21 e 4.22 que, diferentemente do que aconteceu com os elementos dos blocos d e p , principalmente, uma polarização do tipo $4-\zeta$, que no caso levaria em conta $3g2h1i$ funções, não gera um conjunto propriamente balanceado. No caso do $_{70}\text{Yb}$, a melhor função i (i_4) resulta em uma diminuição na energia DC-MRCISD+Q de 5,9 $m\text{Ha}$, menor que o efeito de, por exemplo, uma quinta função g (6,2 $m\text{Ha}$), e próximo do efeito de uma terceira h , 5,6 $m\text{Ha}$. Tal padrão se torna ainda mais evidente para os elementos mais leves, com a contribuição relativa de funções i diminuindo na direção do começo da série. Assim, também considerando o custo computacional associado com as funções i , estas não foram incluídas nos conjuntos finais para os lantanídeos. Uma escolha de incrementação com $5g2h$ funções parece ser uma opção mais plausível para estes elementos em termos do balanço de energia entre os espaços de diferentes momentos angulares. Com relação à escolha dos expoentes, os índices associados às funções ótimas são $i = 1, \dots, 5$ para as funções g e $i = 5, 6$ para as funções h . Esse padrão é mantido ao longo de toda a série dos lantanídeos com relação aos elementos com configuração eletrônica regular, $[\text{Xe}]4f^{Z-56}6s^2$. A única exceção é $_{59}\text{Pr}$, o qual mostrou um padrão mais difuso para as funções g , $i = 0, \dots, 4$.

Tabela 4.21: Estudo de incrementação do conjunto RAGBS com funções c/p e funções difusas para o átomo de ${}_{70}\text{Yb}$ a partir de cálculos DC-MRCISD+Q com excitações dos elétrons de valência ($4f^{14}6s^2$).*

Base	Expoente	E (Ha)	ΔE (mHa)
RAGBS		-14069,226822	
$+s_0$	$9,941 \times 10^{-3}$	-14069,226822	0,000
$+2s_{0,-1}$	$3,071 \times 10^{-3}$	-14069,226824	-0,002
$+3s_{0,-1,-2}$	$8,589 \times 10^{-4}$	-14069,226825	-0,003
$+p_0$	$6,887 \times 10^{-2}$	-14069,234570	-7,748
$+2p_{0,-1}$	$2,339 \times 10^{-2}$	-14069,234640	-7,818
$+3p_{0,-1,-2}$	$7,150 \times 10^{-3}$	-14069,234642	-7,820
$+d_0$	$3,613 \times 10^{-1}$	-14069,233677	-6,856
$+2d_{0,-1}$	$1,353 \times 10^{-1}$	-14069,235732	-8,911
$+3d_{0,-1,-2}$	$4,450 \times 10^{-2}$	-14069,235955	-9,133
$+4d_{0,...,-3}$	$1,260 \times 10^{-2}$	-14069,235960	-9,138
$+f_0$	$6,282 \times 10^{-2}$	-14069,227072	-0,250
$+2f_{0,-1}$	$2,111 \times 10^{-2}$	-14069,227076	-0,254
$+g_0$	$3,614 \times 10^{-1}$	-14069,233198	-6,376
$+g_1$	$8,660 \times 10^{-1}$	-14069,253988	-27,166
$+g_2$	$1,901 \times 10^0$	-14069,306178	-79,356
$+g_3$	$3,900 \times 10^0$	-14069,368075	-141,253
$+g_4$	$7,639 \times 10^0$	-14069,370660	-143,839
$+g_5$	$1,458 \times 10^1$	-14069,305976	-79,154
$+g_6$	$2,766 \times 10^1$	-14069,248872	-22,050
$+2g_{3,4}$		-14069,432727	-205,905
$+3g_{2,3,4}$		-14069,466658	-239,836
$+4g_{2,...,5}$		-14069,493859	-267,037
$+5g_{1,...,5}$		-14069,500086	-273,264
$+6g_{1,...,6}$		-14069,502657	-275,834
$+h_1$	$1,685 \times 10^{-1}$	-14069,226950	-0,129
$+h_2$	$4,147 \times 10^{-1}$	-14069,227118	-0,296
$+h_3$	$9,518 \times 10^{-1}$	-14069,229097	-2,275
$+h_4$	$2,073 \times 10^0$	-14069,237435	-10,613
$+h_5$	$4,360 \times 10^0$	-14069,250792	-23,970
$+h_6$	$9,006 \times 10^0$	-14069,253518	-26,696
$+h_7$	$1,858 \times 10^1$	-14069,241643	-14,822
$+2h_{5,6}$		-14069,267371	-40,549
$+3h_{5,6,7}$		-14069,273002	-46,180
$+i_1$	$8,660 \times 10^{-1}$	-14069,226950	-0,128
$+i_2$	$1,901 \times 10^0$	-14069,228982	-2,161
$+i_3$	$3,901 \times 10^0$	-14069,231820	-4,999
$+i_4$	$7,639 \times 10^0$	-14069,232758	-5,937
$+i_5$	$1,458 \times 10^1$	-14069,231008	-4,186

*Os parâmetros p-GCDF $\Theta_{min}^{(l)}$ e $\Delta\Theta_q^{(l)}$ foram utilizados na geração de funções de momento angular já presente no conjunto RAGBS, enquanto que os parâmetros $\Theta_{min}^{(l-2)}$ e $\Delta\Theta_q^{(l-2)}$ foram aplicados na geração das funções de momentos angulares mais altos.

Tabela 4.22: Estudo de incrementação do conjunto RAGBS com funções c/p e funções difusas para o átomo de ^{102}No a partir de cálculos DC-MRCISD+Q com excitações dos elétrons de valência ($5f^{14}7s^2$).*

Base	Exponente	E (Ha)	ΔE (mHa)
RAGBS		-36753,21762	
+s ₀	$1,113 \times 10^{-2}$	-36753,217617	0,003
+2s _{-1,0}	$3,241 \times 10^{-3}$	-36753,217620	-0,003
+3s _{-2,-1,0}	$8,532 \times 10^{-4}$		
+p ₀	$6,087 \times 10^{-2}$	-36753,224119	-6,499
+2p _{-1,0}	$2,009 \times 10^{-2}$	-36753,224127	-6,507
+d ₀	$3,539 \times 10^{-1}$	-36753,232266	-14,646
+2d _{-1,0}	$1,302 \times 10^{-1}$	-36753,235800	-18,180
+3d _{-2,-1,0}	$4,203 \times 10^{-2}$	-36753,236147	-18,528
+4d _{-3,...,0}	$1,171 \times 10^{-2}$	-36753,236157	-18,537
+f ₀	$6,092 \times 10^{-2}$	-36753,217819	-0,200
+2f _{-1,0}	$2,024 \times 10^{-2}$	-36753,217822	-0,203
+g ₋₁	$1,302 \times 10^{-1}$	-36753,219535	-1,916
+g ₀	$3,539 \times 10^{-1}$	-36753,235314	-17,694
+g ₁	$8,580 \times 10^{-1}$	-36753,303992	-86,372
+g ₂	$1,886 \times 10^0$	-36753,430150	-212,531
+g ₃	$3,820 \times 10^0$	-36753,429621	-212,002
+g ₄	$7,246 \times 10^0$	-36753,281499	-63,879
+g ₅	$1,309 \times 10^0$	-36753,221165	-3,545
+2g _{2,3}		-36753,519609	-301,989
+3g _{1,2,3}		-36753,546736	-329,117
+4g _{1,...,4}		-36753,563760	-346,141
+5g _{0,...,4}		-36753,566194	-348,574
+h ₂	$4,008 \times 10^{-1}$	-36753,218458	-0,838
+h ₃	$9,033 \times 10^{-1}$	-36753,224556	-6,937
+h ₄	$1,905 \times 10^0$	-36753,245667	-28,047
+h ₅	$3,818 \times 10^0$	-36753,258434	-40,814
+h ₆	$7,378 \times 10^0$	-36753,235890	-18,270
+h ₇	$1,396 \times 10^0$	-36753,219560	-1,941
+2h _{4,5}		-36753,269703	-52,083
+3h _{4,5,6}		-36753,273887	-56,267
+i ₁	$8,580 \times 10^{-1}$	-36753,219706	-2,087
+i ₂	$1,886 \times 10^0$	-36753,224575	-6,955
+i ₃	$3,820 \times 10^0$	-36753,227620	-10,000
+i ₄	$7,246 \times 10^0$	-36753,222778	-5,158
+2i _{2,3}		-36753,230998	-13,378

*Os parâmetros p-GCDF $\Theta_{min}^{(l)}$ e $\Delta\Theta_q^{(l)}$ foram utilizados na geração de funções de momento angular já presente no conjunto RAGBS, enquanto que os parâmetros $\Theta_{min}^{(l-2)}$ e $\Delta\Theta_q^{(l-2)}$ foram aplicados na geração das funções de momentos angulares mais altos.

Já os elementos com configuração eletrônica irregular no estado fundamental, $_{57}\text{La}$ ($[\text{Xe}]5d^16s^2$), $_{58}\text{Ce}$ ($[\text{Xe}]4f^15d^16s^2$) e $_{64}\text{Gd}$ ($[\text{Xe}]4f^75d^16s^2$), foram tratados individualmente, e os expoentes indicados são diferentes daqueles para os demais lantanídeos. Salienta-se, entretanto, que a tendência de que funções de maiores expoentes sejam escolhidas para os elementos mais pesados continua.

Mais uma vez, os expoentes escolhidos para estas funções bastante se assemelham aos expoentes em conjuntos completamente otimizados, como aqueles dos conjuntos dyall.v4z. Por exemplo, este conjunto para o átomo de $_{70}\text{Yb}$ apresenta os seguintes expoentes das funções $3g2h1i$ obtidas a partir de excitações dos elétrons $4f$: 1,93167, 5,84306 e 16,9300 $\{g\}$; 3,89459 e 12,0159 $\{h\}$; e 7,82630 $\{i\}$. Estes valores estão em concordância com os expoentes mostrados na Tabela 4.21. Por outro lado, ao usar um conjunto com $5g2h$ funções que compartilham expoentes com funções em momentos angulares menores, uma redução de 80 funções primitivas *small* é obtida através da condição de balanço cinético em comparação com um conjunto completamente otimizado de mesmo tamanho. Isto representa aproximadamente 10 % do número total de funções primitivas *small* em cálculos com conjuntos de tamanhos similares aos aqui considerados.

Com relação às funções difusas de momentos angulares s , p , d e f , estabeleceu-se um limite de 10^{-2} mHa na variação de energia com a inclusão destas funções para que estas fossem consideradas no conjunto final. Os dados mostrados na Tabela 4.21 sugerem que um conjunto com $2p3d1f$ funções difusas seria necessário para $_{70}\text{Yb}$. Esse mesmo padrão se mantém para os elementos mais leves com configuração eletrônica regular.

Como as RAGBSs para os átomos de $_{58}\text{Ce}$ e $_{64}\text{Gd}$ já contém duas funções d a mais que os elementos da série com configuração eletrônica regular, apenas uma função d extra foi necessária nestes casos. Isto também mantém o conjunto consistente em tamanho ao longo do sub-bloco. Por outro lado, a mesma análise indica que a primeira função difusa s também resulta em uma variação acima do limite estabelecido de 10^{-2} mHa. Isto se deve ao fato de que os spinors s nestes elementos são mais difusos. Assim, de forma a aumentar a flexibilidade radial destes conjuntos, adicionou-se uma função difusa s para todos os lantanídeos (também para manter os conjuntos com mesmo tamanho). A RPF-4Z final para os lantanídeos é então composta por $31s23p16d12f5g2h$ funções. Os índices associados com estes conjuntos são mostrados na Tabela 4.23.

A maior variação de energia causada por uma função i no caso do $_{102}\text{No}$, 10,0 mHa (i_3), como demonstrado pelos dados da Tabela 4.22, é mais significativa que o efeito de uma quinta g (2,4 mHa) ou uma terceira h (4,2 mHa), diferentemente do que foi mostrado para $_{70}\text{Yb}$. Um

Tabela 4.23: Valores de i a serem utilizados na expansão polinomial mostrada na Equação 3.13 juntamente aos parâmetros p-GCDF mostrados na referência [70] para obtenção dos expoentes das funções dos conjuntos c/p e funções difusas das bases RPF-4Z dos lantanídeos.*

Elemento	Config.	s	p	d	f	g	h
$_{57}\text{La}$	$[\text{Xe}]5d^16s^2$	0	-1, 0	0	0,...,11	1,...,5	1, 2
$_{58}\text{Ce}$	$[\text{Xe}]4f^15d^16s^2$	0	-1, 0	0	0	1,...,5	2, 3
$_{59}\text{Pr}$	$[\text{Xe}]4f^36s^2$	0	-1, 0	-2, -1, 0	0	0,...,4	5, 6
$_{60}\text{Nd}$	$[\text{Xe}]4f^46s^2$	0	-1, 0	-2, -1, 0	0	1,...,5	5, 6
$_{61}\text{Pm}$	$[\text{Xe}]4f^56s^2$	0	-1, 0	-2, -1, 0	0	1,...,5	5, 6
$_{62}\text{Sm}$	$[\text{Xe}]4f^66s^2$	0	-1, 0	-2, -1, 0	0	1,...,5	5, 6
$_{63}\text{Eu}$	$[\text{Xe}]4f^76s^2$	0	-1, 0	-2, -1, 0	0	1,...,5	5, 6
$_{64}\text{Gd}$	$[\text{Xe}]4f^75d^16s^2$	0	-1, 0	0	0	2,...,6	3, 4
$_{65}\text{Tb}$	$[\text{Xe}]4f^96s^2$	0	-1, 0	-2, -1, 0	0	1,...,5	5, 6
$_{66}\text{Dy}$	$[\text{Xe}]4f^{10}6s^2$	0	-1, 0	-2, -1, 0	0	1,...,5	5, 6
$_{67}\text{Ho}$	$[\text{Xe}]4f^{11}6s^2$	0	-1, 0	-2, -1, 0	0	1,...,5	5, 6
$_{68}\text{Er}$	$[\text{Xe}]4f^{12}6s^2$	0	-1, 0	-2, -1, 0	0	1,...,5	5, 6
$_{69}\text{Tm}$	$[\text{Xe}]4f^{13}6s^2$	0	-1, 0	-2, -1, 0	0	1,...,5	5, 6
$_{70}\text{Yb}$	$[\text{Xe}]4f^{14}6s^2$	0	-1, 0	-2, -1, 0	0	1,...,5	5, 6

*Os parâmetros p-GCDF $\Theta_{min}^{(l)}$ e $\Delta\Theta_q^{(l)}$ foram utilizados na geração de funções de momento angular já presente no conjunto RAGBS, enquanto que os parâmetros $\Theta_{min}^{(l-2)}$ e $\Delta\Theta_q^{(l-2)}$ foram aplicados na geração das funções de outros momentos angulares.

padrão similar é observado para os elementos mais leves, apesar da redução da importância relativa da função ideal i com relação à quinta função g . Logo, para manter a flexibilidade radial e, neste caso, também angular, adotou-se para os actínídeos um conjunto c/p com $5g2h1i$ funções, ligeiramente maior que um conjunto 4- ζ habitual para tais elementos.

Pela Tabela 4.22 também nota-se que as funções difusas seguem um padrão similar ao notado para os lantanídeos, mas com uma função p a menos acima do limite de variação de energia de -10^{-2} mHa. Assim, $1p3d1f$ funções difusas são recomendadas para os actínídeos. Esta diferença se deve ao fato de que funções p nas RAGBSs dos lantanídeos são geralmente mais difusas que aquelas nos actínídeos. Resultados para os elementos no começo da série dos actínídeos indicam que uma segunda função p e também duas funções s resultam em variações acima do limite estabelecido e novamente, para manter a flexibilidade radial e o tamanho constante dos conjuntos ao longo da série, as RPF-4Z destes elementos contêm $3s29p20d15f5g2h1i$ funções. Os índices utilizados para gerar os conjuntos c/p e as funções difusas para os actínídeos são identificados na Tabela 4.24.

Assim, conjuntos RPF-4Z foram determinados para todos os elementos da tabela periódica até (e incluindo) o sétimo período. Estes conjuntos são disponibilizados como material suplementar nas suas respectivas publicações, [108, 109, 110], na página deste grupo de pesquisa,

Tabela 4.24: Valores de i a serem utilizados na expansão polinomial mostrada na Equação 3.13 juntamente aos parâmetros p-GCDF indicados na Tabela 4.6 para obtenção dos expoentes das funções dos conjuntos c/p e funções difusas das RPF-4Z dos actinídeos.*

Element	Elec. Config.	s	p	d	f	g	h	i
⁸⁹ Ac	[Rn]6 $d^1 7s^2$	-1, 0	-1, 0	0	-2, -1, 0, 12	1,...,5	0, 1	2
⁹⁰ Th	[Rn]6 $d^2 7s^2$	-1, 0	-1, 0	0	-2, -1, 0, 12	1,...,5	0, 1	3
⁹¹ Pa	[Rn]5 $f^2 6d^1 7s^2$	-1, 0	-1, 0	0	0	2,...,6	3, 4	4
⁹² U	[Rn]5 $f^3 6d^1 7s^2$	-1, 0	-1, 0	0	0	2,...,6	4, 5	4
⁹³ Np	[Rn]5 $f^4 6d^1 7s^2$	-1, 0	-1, 0	0	0	2,...,6	4, 5	5
⁹⁴ Pu	[Rn]5 $f^6 7s^2$	-1, 0	-1, 0	-2, -1, 0	0	-1,...,3	4, 5	2
⁹⁵ Am	[Rn]5 $f^7 7s^2$	-1, 0	-1, 0	-2, -1, 0	0	0,...,4	4, 5	2
⁹⁶ Cm	[Rn]5 $f^7 6d^1 7s^2$	-1, 0	-1, 0	0	0	2,...,6	4, 5	5
⁹⁷ Bk	[Rn]5 $f^9 7s^2$	-1, 0	-1, 0	-2, -1, 0	0	0,...,4	4, 5	2
⁹⁸ Cf	[Rn]5 $f^{10} 7s^2$	-1, 0	-1, 0	-2, -1, 0	0	0,...,4	4, 5	3
⁹⁹ Es	[Rn]5 $f^{11} 7s^2$	-1, 0	-1, 0	-2, -1, 0	0	0,...,4	4, 5	3
¹⁰⁰ Fm	[Rn]5 $f^{12} 7s^2$	-1, 0	-1, 0	-2, -1, 0	0	0,...,4	4, 5	3
¹⁰¹ Md	[Rn]5 $f^{13} 7s^2$	-1, 0	-1, 0	-2, -1, 0	0	0,...,4	4, 5	3
¹⁰² No	[Rn]5 $f^{14} 7s^2$	-1, 0	-1, 0	-2, -1, 0	0	0,...,4	4, 5	3

*Os parâmetros p-GCDF $\Theta_{min}^{(l)}$ e $\Delta\Theta_q^{(l)}$ foram utilizados na geração de funções de momento angular já presente no conjunto RAGBS, enquanto que os parâmetros $\Theta_{min}^{(l-2)}$ e $\Delta\Theta_q^{(l-2)}$ foram aplicados na geração das funções de outros momentos angulares.

<http://basis-sets.iqsc.usp.br/>, e na base de dados do pacote de programas DIRAC.

4.2.4 aug-RPF-4Z

Para tratar de sistemas aniônicos ou também interações de longa distância, bases aumentadas pela adição de funções extra difusas são recomendadas. Uma versão aumentada dos conjuntos RPF-4Z foi então gerada pela simples aplicação de valores de i uma unidade abaixo daquela determinada para cada momento angular em cada conjunto. Esta versão foi denominada de aug-RPF-4Z.

4.3 Cálculos moleculares de propriedades fundamentais

Para atestar a qualidade dos conjuntos RPF-4Z, resultados de cálculos moleculares foram comparados com testes similares incluindo os conjuntos não-relativísticos cc-pVTZ e cc-pVQZ, e conjuntos relativísticos dyall.v3z e dyall.v4z. Resultados para as propriedades de r_e , ω_e e μ são mostrados nas Tabelas 4.25, 4.26 e 4.27, primeiramente, para moléculas contendo elementos dos blocos s e p . Nota-se pelos valores de desvio médio absoluto (DMA) e máximo erro absoluto (MEA) com relação a dados experimentais que os conjuntos RPF-4Z apresentam qua-

Tabela 4.25: Distância de ligação no equilíbrio (r_e , Å) calculada em nível DC-CCSD-T com diferentes conjuntos de funções de base e valores experimentais.[†]

Molécula	RPF-4Z	dyall.v4z	dyall.v3z	cc-pVQZ	cc-pVTZ	Exper.*
LiH	1,5969			1,6002	1,5971	1,5957
NaH	1,8919			1,9136	1,9094	1,8874
KH	2,2427	2,2451	2,2468			2,2425
RbH	2,3639	2,3678	2,3641			2,3670
CsH	2,4980	2,4980	2,5014			2,4938
HF	0,9174			0,9161	0,9169	0,9168
HCl	1,2749			1,2767	1,2763	1,2746
HBr	1,4124	1,4110	1,4131	1,4106	1,4134	1,4144
HI	1,6116	1,6039	1,6121			1,6092
BF	1,2675			1,2668	1,2700	1,2626
AlF	1,6666			1,6631	1,6743	1,6544
GaF	1,7814	1,7763	1,7788	1,7773	1,7815	1,7744
InF	1,9878	1,9872	1,9988			1,9854
TlF	2,0858	2,0848	2,0850			2,0844
DMA**	0,0033	0,0026	0,0047	0,0067	0,0079	
MEA***	0,0122	0,0053	0,0134	0,0262	0,0220	

[†]No momento destes cálculos, conjuntos dyall.vxz eram apenas disponibilizados para elementos do sub-grupo 3d em diante, da mesma forma que os conjuntos cc-pVxZ tinham sido apenas gerados para átomos até o sub-grupo 4p, à exceção do $_{19}\text{K}$. Assim, nos dados referentes aos conjuntos dyall.vxz, utilizou-se a base correspondente cc-pVxZ para o elemento leve, $_{1}\text{H}$ ou $_{9}\text{F}$.

*Valores experimentais disponíveis em [88];

**Desvio médio absoluto;

***Máximo erro absoluto.

lidade similar ou até superior aos outros conjuntos quadruple- ζ .

Os dados de r_e na Tabela 4.25 dão uma amostragem da capacidade destas funções de base em representar a posição do mínimo das curvas de energia potencial das moléculas tratadas. Pelos valores de DMA, a magnitude do erro mostra uma clara relação inversa com o tamanho dos conjuntos utilizados. De forma geral, as bases RPF-4Z apresentam um tamanho maior que as cc-pVQZ e intermediário entre as bases dyall.v3z e dyall.v4z, exatamente a mesma tendência mostrada pelos valores de DMA na Tabela 4.25. Já os valores de MEA podem não ser significativos para uma amostragem pequena como a aqui abordada. Por exemplo, o MEA com o conjunto cc-pVQZ é maior do que aquele obtido com a base correspondente menor, cc-pVTZ.

Já os valores de ω_e demonstram a habilidade destas funções em descrever a forma da curva de energia potencial próxima ao mínimo (ver Equações 3.17 e 3.18). Neste caso, os dados de DMA não demonstram convergência com o aumento do tamanho dos conjuntos usados para

Tabela 4.26: Frequência harmônica vibracional no equilíbrio (ω_e , cm^{-1}) calculada em nível DC-CCSD-T com diferentes conjuntos de funções de base a partir do valor de r_e mostrado na Tabela 4.25 e valores experimentais.[†]

Molécula	RPF-4Z	dyall.v4z	dyall.v3z	cc-pVQZ	cc-pVTZ	Exper.*
LiH	1411			1400	1410	1406
NaH	1160			1130	1143	1172
KH	996	993	1000			984
RbH	943	947	954			936
CsH	895	899	905			891
HF	4165			4181	4192	4138
HCl	3016			3004	3016	2991
HBr	2674	2684	2673	2694	2673	2649
HI	2335	2369	2322			2309
BF	1398			1400	1406	1402
AlF	805			806	796	802
GaF	613	631	633	631	633	622
InF	537	550	545			533
TlF	483	486	486			477
DMA**	12	20	14	20	18	
MEA***	26	60	24	45	54	

[†]No momento destes cálculos, conjuntos dyall.vxz eram apenas disponibilizados para elementos do sub-grupo 3d em diante, da mesma forma que os conjuntos cc-pVxZ tinham sido apenas gerados para átomos até o sub-grupo 4p, à exceção do ^{19}K . Assim, nos dados referentes aos conjuntos dyall.vxz, utilizou-se a base correspondente cc-pVxZ para o elemento leve, ^1H ou ^9F ;

*Valores experimentais disponíveis em [88];

**Desvio médio absoluto;

***Máximo erro absoluto.

comparação. Com a diminuição de r_e à medida que conjuntos maiores são utilizados, o valor de ω_e tende a se tornar ainda maior, aumentando o desvio com relação aos dados experimentais. Porém, deve-se salientar que o desempenho do conjunto RPF-4Z foi excepcional para esta propriedade, mesmo utilizando moléculas com interações bastante diferentes e constituídas por átomos de variados períodos da tabela periódica, resultando em desvios não maiores que 1,5 % do valor experimental.

Ainda, como mostrado na Seção 3.5.1 (Equações 3.18 e 3.19), os valores de dipolo exibidos na Tabela 4.27 foram encontrados de forma perturbativa. Apesar de dados experimentais acurados dessa propriedade serem limitados, é possível novamente observar clara relação entre o tamanho dos conjuntos (de uma mesma série) e os desvios dos valores obtidos. Os resultados com os conjuntos dyall.vxz não devem ser comparados com aqueles dos conjuntos cc-pVxZ pois apenas em dois casos há sobreposição dos dados de ambas as bases com um valor experimental. Há de se destacar, no entanto, que mesmo com um número maior de sistemas tratados

Tabela 4.27: Momento de dipolo elétrico molecular (μ_D , Debye) calculado em nível DC-CCSD-T com diferentes conjuntos de funções de base na distância experimental de equilíbrio.†

Molécula	RPF-4Z	dyall.v4z	dyall.v3z	cc-pVQZ	cc-pVTZ	Exper.
LiH	5,83			5,79	5,79	5,88
NaH	6,40			6,53	6,49	
KH	8,04	8,01	7,92			
RbH	8,17	8,21	8,09			
CsH	8,30	8,34	8,21			
HF	1,86			1,81	1,80	1,83
HCl	1,19			1,13	1,16	1,11
HBr	0,86	0,86	0,87	0,85	0,87	0,83
HI	0,48	0,48	0,48			0,45
BF	0,84			0,85	0,89	
AlF	1,44			1,42	1,32	1,53
GaF	2,34	2,31	2,18	2,30	2,16	2,45
InF	3,31	3,18	3,03			3,40
TlF	4,18	4,19	3,96			4,23
DMA**	0,06	0,09	0,20	0,07	0,12	
MEA***	0,11	0,22	0,37	0,15	0,29	

†No momento destes cálculos, conjuntos dyall.vxz eram apenas disponibilizados para elementos do sub-grupo 3d em diante, da mesma forma que os conjuntos cc-pVxZ tinham sido apenas gerados para átomos até o sub-grupo 4p, à exceção do ^{19}K . Assim, nos dados referentes aos conjuntos dyall.vxz, utilizou-se a base correspondente cc-pVxZ para o elemento leve, ^1H ou ^9F .

*Valores experimentais disponíveis em [111];

**Desvio médio absoluto;

***Máximo erro absoluto.

pelos conjuntos RPF-4Z, os valores de DMA e MEA com tais conjuntos correspondem aos menores obtidos.

Dados de tempo computacional em cálculos de geometrias fixas, como apresentados na Tabela 4.28, mostram que os conjuntos RPF-4Z são também altamente eficientes. Mesmo com os últimos apresentando resultados similares à base relativística dyall.v4z, há uma significativa redução na demanda de CPU de aproximadamente 50 % com relação a cálculos realizados com o último conjunto. Isto se deve em grande parte ao menor tamanho dos conjuntos RPF-4Z em comparação com as bases dyall.v4z, mas também ao menor número de funções *small* geradas pelo primeiro ao compartilhar expoentes entre funções de diferentes momentos angulares. Isto se torna mais evidente ao comparar os cálculos realizados para a molécula GaH com os conjuntos RPF-4Z e cc-pVQZ. O número de Cartesianas primitivas de componente *large* geradas por estes conjuntos é virtualmente igual, 212 para o primeiro e 213 para o segundo. Ainda assim, o cálculo com o conjunto RPF-4Z foi aproximadamente 12 % mais rápido que com a base cc-pVQZ, o que é explicado ao comparar o número de funções primitivas Cartesianas

Tabela 4.28: Tempo total de CPU* em cálculos *single-point* de hidretos em nível DC-CCSD-T (horas:minutos:segundos) com diferentes conjuntos de funções de base.

YH	RPF-4Z		dyall.v4z †		cc-pVQZ ††	
	Tempo	Base do átomo Y	Tempo	Base do átomo Y	Tempo	Base do átomo Y
BH	00:12:00	14s8p3d2f1g			00:09:21	12s6p3d2f1g
AlH	00:15:26	18s8p13d2f1g			00:15:05	16s11p3d2f1g
GaH	00:44:05	21s17p11d2f1g	01:22:15	30s21p13d2f1g	00:50:33	21s16p12d2f1g
InH	01:03:39	25s21p14d2f1g	01:57:44	33s27p18d2f1g		
TlH	05:48:38	30s27p17d13f1g	09:51:28	34s31p21d14f1g		
UutH	07:32:12	34s30p20d16f1g	15:59:53	35s35p24d16f1g		

*Em um único processador Intel Xeon X5650 2,67 GHz;

†Nos cálculos com a o conjunto dyall.vxz, a base cc-pVQZ é aplicada para o átomo de ${}_1\text{H}$;

††A base RPF-4Z do átomo de ${}_1\text{H}$ é composta por 8s3p2d1f funções, enquanto que a respectiva base cc-pVQZ contém 6s3p2d1f funções.

de componente *small* geradas por ambos os conjuntos, 456 no caso da RPF-4Z e 490 com a cc-pVQZ.

A eficiência dos conjuntos RPF-4Z se torna ainda mais evidente com dados que incluem moléculas que contêm átomos do bloco *d*, como mostrado em alguns exemplos na Tabela 4.29. Nota-se que as três propriedades analisadas dos dois fluoretos apresentam desvios menores com relação aos valores experimentais quando os cálculos são feitos com o conjunto RPF-4Z. No caso da molécula de AgF, além dos melhores valores obtidos, os cálculos com o conjunto RPF-4Z requerem aproximadamente cinco vezes menos tempo computacional que aqueles com as bases dyall.v4z. Salienta-se que tamanha diferença também é devida ao fato dos conjuntos dyall.v4z incluírem funções que foram determinadas para cálculos com inclusão da correlação de elétrons mais internos. Assim, enquanto que o conjunto RPF-4Z para o átomo de ${}_{47}\text{Ag}$ é composto por 25s19p14d3f2g1h funções, a base dyall.v4z engloba 33s25p17d4f3g2h funções. Já no caso dos hidretos, os resultados para CuH são bastante próximos, mas aproximadamente 40 % mais custosos computacionalmente quando feitos com os conjuntos RPF-4Z em comparação com os cálculos com a base cc-pVQZ. Os desvios dos dados calculados para AgH com relação aos valores experimentais são maiores para r_e e ω_e com o conjunto RPF-4Z na comparação com a base dyall.v4z. Entretanto o custo computacional é significativamente diferente, aproximadamente sete vezes menor com o primeiro conjunto. Os resultados para o momento de dipolo desta molécula são virtualmente iguais com os dois conjuntos. Por fim, os cálculos para AuH e AuF não foram realizados com o conjunto dyall.v4z devido a demanda computacional além das capacidades dos servidores disponíveis no grupo em que este trabalho foi realizado. Porém, os dados obtidos com a base RPF-4Z mostram desvios similares àqueles determinados para os hidretos e fluoretos de ${}_{29}\text{Cu}$ e ${}_{47}\text{Ag}$. Ainda assim, a diferença de tamanho entre os con-

Tabela 4.29: Cálculos DC-CCSD-T de propriedades fundamentais para moléculas contendo elementos do bloco *d* com diferentes conjuntos de funções de base,* desvios destes valores com relação a dados experimentais,** e o tempo médio de CPU nos cálculos *single-point****

Molécula	Base	r_e (Å)		ω_e (cm ⁻¹)		μ_D (D)		Tempo (horas)
		Cálc.	\Delta	Cálc.	\Delta	Cálc.	\Delta	
CuH	RPF-4Z	1,452	0,011	1987	45	2,70		1,8
	cc-pVQZ	1,450	0,013	1981	40	2,76		1,3
CuF	RPF-4Z	1,739	0,006	625	2	5,32	0,38	4,9
	cc-pVQZ	1,737	0,008	630	8	5,27	0,43	3,4
AgH	RPF-4Z	1,604	0,014	1810	50	2,79		2,3
	dyall.v4z	1,609	0,009	1789	30	2,78		17,3
AgF	RPF-4Z	1,977	0,006	520	6	5,97	0,25	6,2
	dyall.v4z	1,976	0,008	525	11	5,80	0,42	33,3
AuH	RPF-4Z	1,514	0,010	2354	49	1,27		11,1
AuF	RPF-4Z	1,911	0,007	576	17	4,22		22,4

*Nos cálculos com a o conjunto dyall.vxz, a base cc-pVQZ é aplicada para os átomos de ¹H e ⁹F;

**Dados experimentais disponíveis em [88, 111];

***Em um único processador Intel Xeon X5650 2,67 GHz.

Tabela 4.30: Cálculos X2C-CCSD-T/RPF-4Z de propriedades fundamentais de moléculas contendo elementos do bloco *f* e dados experimentais.*

	r_e , Å		ω_e , cm ⁻¹		μ_D , D	
	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.
LaF	2,030	2,023	566	575	1,72	1,81
LaCl	2,506	2,498	347	341	3,29	
LaBr	2,667	2,652	237	236	3,70	
ThO	1,850	1,840	892	896	2,69	2,78

*Dados experimentais obtidos nas Referências [112, 88, 113, 114].

juntos RPF-4Z e dyall.v4z (na sua forma original, *i.e.*, com funções de polarização para spinors internos) é tão drástica para elementos do bloco *d* que os cálculos para as moléculas de AuH e AuF com a primeira apresentam uma demanda menor por recursos computacionais que cálculos similares para as moléculas de AgH e AgF com a última, respectivamente.

Com relação a compostos contendo elementos do bloco *f*, avaliou-se propriedades fundamentais de quatro moléculas, LaF, LaCl, LaBr e ThO. Para reduzir o custo computacional destes cálculos, utilizou-se do Hamiltoniano X2C ao invés do Hamiltoniano de 4-componentes, DC, aplicado nos cálculos anteriores. Os dados obtidos são mostrados na Tabela 4.30

Como pode se observar, os valores calculados novamente apresentam uma excelente concordância com os dados experimentais. Os maiores desvios correspondem a 1.5 pm para r_e , 9 cm⁻¹ para ω_e e 0,09 D para μ_D . Estes erros são da ordem daqueles encontrados nas Ta-

belas 4.25, 4.26, 4.27 e 4.29 para moléculas contendo elementos dos outros blocos da tabela periódica.

4.4 Incrementação dos conjuntos RAGBS e RPF-4Z para cálculos de EFG

Além da eficiência dos conjuntos RAGBS e RPF-4Z, como mostrado na Seção 4.3, o fato destes serem livres de prolapso os tornam conjuntos de confiança para cálculos que necessitem de um tratamento adequado de regiões próximas ao núcleo, como em cálculos de EFG para determinação de valores de NQM. Além disso, dado que estes conjuntos são facilmente incrementados pelo uso dos parâmetros p-GCDF no polinômio mostrado na Equação 3.13, funções extras podem ser adicionadas para estudos específicos de forma bastante simples e direta. Desta maneira, usou-se conjuntos RAGBS e RPF-4Z para obtenção de NQMs de núclídeos de $^{39}_{19}\text{K}$ e $^{209}_{83}\text{Bi}$.

4.4.1 Momento de quadrupolo elétrico nuclear do bismuto

Ao longo das últimas décadas, o valor padrão do NQM para o $^{209}_{83}\text{Bi}$ tem variado consideravelmente. Nos anos 2000, uma estimativa feita por Pearson *et al.* [115] através de valores espectroscópicos obteve um valor de -370(26) milibarn (*mb*). Tal estimativa foi testada por Bieron e Pyykkö, que utilizaram uma metodologia diferente [116]. Através de cálculos atômicos, o chamado “método atômico” para determinação de NQMs, Bieron e Pyykkö encontraram um valor de -516(15) *mb*. Isto representa uma diferença de mais de 20 % com relação ao valor anterior, mesmo com a inclusão das barras de erro. Por este motivo, procurou-se no presente estudo determinar o valor do NQM para este núclídeo através de uma outra metodologia alternativa baseada em cálculos moleculares de EFG, o “método molecular” para determinação de NQMs.

Então, o primeiro passo neste estudo foi a incrementação do conjunto RAGBS para o átomo de ^{83}Bi . Estas incrementações foram feitas de maneira similar àquelas mostradas para diversos átomos na Seção 4.2, com a diferença de que as variações sob escopo são as dos valores de EFG ao invés da energia. Estes cálculos em nível DC-HF e DC-B3LYP feitos para a molécula de BiN no estado fundamental de equilíbrio são mostrados na Tabela 4.31.

Foram então consideradas funções que causaram variações maiores que 0,1 % no valor do EFG observado com qualquer um dos dois métodos para compor o conjunto incrementado. Pelos dados da Tabela 4.31, nota-se que uma função difusa de cada momento angular *s*, *p*, *d* e *f* foi necessária, assim como duas funções *tight* de momento angular *d*, além de duas funções

Tabela 4.31: EFGs (au) obtidos em nível DC-HF e DC-B3LYP no núcleo de bismuto na molécula de BiN, durante estudo de incrementação do conjunto RAGBS.*

Base	DC-HF		DC-B3LYP	
	q	Δq	q	Δq
RAGBS	-5,647		-9,647	
+1 s_{dif} . †	-5,597	0,050	-9,533	0,114
+2 s_{dif} .	-5,596	0,001	-9,531	0,002
+3 s_{dif} .	-5,596	0,000	-9,531	0,000
+1 p_{dif} . †	-5,637	0,010	-9,631	0,016
+2 p_{dif} .	-5,636	0,001	-9,629	0,002
+3 p_{dif} .	-5,635	0,000	-9,628	0,000
+1 d_{dif} . †	-5,707	-0,060	-9,709	-0,061
+2 d_{dif} .	-5,705	0,002	-9,704	0,005
+3 d_{dif} .	-5,705	0,000	-9,703	0,000
+1 f_{dif} . †	-5,731	-0,084	-9,726	-0,078
+2 f_{dif} .	-5,729	0,002	-9,726	0,000
+3 f_{dif} .	-5,731	-0,002	-9,735	-0,009
+1 s_{tig} .	-5,645	0,001	-9,647	0,000
+2 s_{tig} .	-5,646	-0,001	-9,647	0,000
+1 p_{tig} .	-5,645	0,002	-9,649	-0,002
+2 p_{tig} .	-5,647	-0,002	-9,648	0,001
+1 d_{tig} . †	-5,657	-0,010	-9,654	-0,006
+2 d_{tig} . †	-5,669	-0,012	-9,662	-0,009
+3 d_{tig} .	-5,674	-0,004	-9,665	-0,003
+4 d_{tig} .	-5,679	-0,006	-9,670	-0,005
+1 f_{tig} .	-5,644	0,003	-9,645	0,003
+2 f_{tig} .	-5,644	0,000	-9,645	0,000
a-RAGBS	-5,750		-9,655	
+1 g_1	-5,753	-0,003	-9,661	-0,005
+2 $g_{1,2}$ ††	-5,796	-0,043	-9,693	-0,032
+3 $g_{1,2,3}$	-5,794	0,002	-9,683	0,010
+4 $g_{1,...,4}$	-5,791	0,003	-9,679	0,004
+5 $g_{1,...,5}$	-5,789	0,002	-9,676	0,003
a-RAGBS+2g	-5,791		-9,679	
+1 h_1	-5,798	-0,006	-9,685	-0,006
+2 $h_{1,2}$	-5,797	0,000	-9,685	0,001

*Utilizou-se a base cc-pVTZ para o nitrogênio;

†Funções que compõem o conjunto a-RAGBS;

††Funções que compõem o conjunto a-RAGBS+2g;

Tabela 4.32: EFGs (au) obtidos em nível DC-HF no núcleo de bismuto na molécula de BiN, de forma analítica e pelo método da diferença finita de dois pontos através da remoção de funções *tight* do conjunto de funções de base.*

Conjunto	diferença-finita	analítico	Δq
31s28p20d12f2g	-235,297	-6,077	229,220
31s27p20d12f2g	-16,959	-6,077	10,882
31s26p20d12f2g	-7,063	-6,080	0,983
31s25p20d12f2g	-6,549	-6,090	0,458
31s24p20d12f2g	-6,529	-6,107	0,422
31s24p19d12f2g	-6,112	-6,095	0,017
31s24p18d12f2g [†]	-6,087	-6,084	0,004

*Utilizou-se a base cc-pVTZ para o nitrogênio;

[†]Conjunto utilizado nos cálculos correlacionados.

c/p de momento angular g . O conjunto final é ligeiramente diferente da RPF-4Z determinada para o ${}_{83}\text{Bi}$. Este conjunto, aqui denominado mod1-RAGBS, foi então utilizado em cálculos analíticos mostrados mais adiante. Entretanto, para os cálculos correlacionados de EFG obtidos pela técnica numérica aqui empregada, como mostrado por Haiduke *et al.* na Referência [77], expoentes de funções de momento angular p com altos valores podem ocasionar grandes perturbações no valor final. Assim, testou-se o conjunto determinado anteriormente com seguidas retiradas de funções *tight* p a partir de uma comparação entre o valor analítico DC-HF e aquele obtido através do método de diferença finita (Seção 3.5.2). Estes dados são mostrados na Tabela 4.32.

Percebe-se que ao utilizar o conjunto mod1-RAGBS (31s28p20d12f2g) para obter o valor do EFG através do método numérico de dois pontos, um resultado completamente diferente é obtido de forma numérica. Mesmo ao retirar quatro funções p do conjunto, ainda há uma diferença de aproximadamente 7 % entre as duas metodologias. Estudou-se então também a retirada de funções *tight* d . Finalmente, com a retirada de duas funções d além das quatro funções p , obteve-se uma concordância entre ambos os resultados com desvio menor que 0,1 %. Logo, este conjunto contendo 31s24p18d12f2g funções, nomeado mod2-RAGBS, foi utilizado nos cálculos correlacionados. Os valores analíticos do EFG no núcleo de bismuto, determinados a partir de cálculos com o conjunto mod1-RAGBS, e a contribuição da correlação para esta propriedade, obtida com o conjunto mod2-RAGBS, são apresentados na Tabela 4.33.

Primeiramente, com relação à correção Gaunt, os efeitos são pouco significativos. A variação no EFG com a inclusão desta correção é praticamente nula para BiP e de aproximadamente 0,5 % para BiN. Ainda assim, como o Hamiltoniano DG é mais completo que o DC, o valor deste será usado posteriormente para determinação final do NQM do ${}^{209}_{83}\text{Bi}$. Na comparação

Tabela 4.33: EFGs analíticos (au) no núcleo de bismuto calculados em diferentes níveis de teoria nas moléculas de BiN e BiP.*

Nível	BiN	BiP
DC-HF	-5,782	-9,777
DG-HF	-5,809	-9,777
DC-B3LYP	-10,001	-9,341
DC-BPW91	-9,675	-9,218
DC-MP2*,†	-8,194	-1,937
DC-MP2*	-8,229	-1,933
DC-CCSD(T)*	-3,258	0,620
DC-CCSD-T*	-3,358	0,621

*Valores referentes à contribuição da correlação eletrônica obtido por meio do método da diferença finita de dois pontos;

†Estes cálculos foram realizados com um espaço ativo maior de forma a incluir todos os spinors ocupados e spinors virtuais com energia até 100 au.

destes dados com os obtidos pelos funcionais de densidade, tem-se uma indicação do efeito considerável da necessidade de incluir a correlação eletrônica com cálculos em níveis mais altos de teoria, principalmente para a molécula de BiN. Os valores obtidos analiticamente com os funcionais de densidade para a última molécula variam em mais de 70 % com relação aos dados em nível Hartree-Fock. Duas análises em nível MP2 foram realizadas com diferentes tamanhos de espaço ativo. Em um deles, o mesmo espaço ativo utilizado nos cálculos em nível CC foi abordado, enquanto que no outro, todos os spinors ocupados e um espaço virtual maior são inclusos. Desta forma, foi possível avaliar se a escolha do primeiro espaço é suficiente para se obter um EFG acurado. Observa-se que a diferença entre os valores é pequena, apenas 0,035 au para BiN e 0,004 au para BiP. Portanto, o espaço ativo escolhido para avaliação do mais alto nível de correlação aqui utilizado deve ser capaz de prover resultados bastante satisfatórios de EFG. Ao comparar os dados em nível MP2 com aqueles em nível CCSD(T) e CCSD-T, nota-se uma superestimação nos efeitos de correlação eletrônica pelo método MP2, inclusive resultando numa contribuição de sinal contrário para BiP. Assim, os melhores valores de EFG aqui obtidos são dados pela soma dos EFGs calculados em nível DG-HF com os respectivos dados da contribuição da correlação eletrônica em nível CCSD-T. Esta aproximação trata o efeito das excitações triplas por meio de uma expressão perturbativa mais avançada com relação ao que é usado no método CCSD(T). Normalmente, a diferença entre esses dois métodos CC é bastante pequena, embora possa ser significativa em certos casos, como visto para a obtenção do EFG em núcleos de antimônio nas moléculas de SbN e SbP [77].

Por fim, os NQMs para o núcleo de $^{209}_{83}\text{Bi}$ podem então ser obtidos pela aplicação dos valores de EFG da Tabela 4.33 na Equação 3.21 juntamente aos valores de NQCC no equilíbrio.

Tabela 4.34: NQMs (*mb*) do núcleo de $^{209}_{83}\text{Bi}$ calculados através de diferentes níveis de teoria.

Nível	BiN	BiP	Média	DMA *
DC-HF	-666	-393	-530	136
DG-HF	-663	-393	-528	135
DC-B3LYP	-385	-412	-398	13
DC-BPW91	-398	-417	-408	9
DC+G-MP2†	-275	-328	-302	26
DC+G-MP2	-274	-328	-301	27
DC+G-CCSD(T)	-425	-420	-422	3
DC+G-CCSD-T	-420	-420	-420	0

*Desvio médio absoluto;

†Os cálculos de EFG incluíram um espaço ativo maior que engloba todos os spinors ocupados e spinors virtuais com energia até 100 au.

O NQCC para o núcleo em questão na molécula de BiN no equilíbrio é de 905,066 MHz. Na molécula de BiP, como apresentado na Seção 3.5.2, o valor do NQCC disponível, 898,217 MHz, foi obtido no estado vibracional $\nu = 0$. Calculou-se então uma correção, como mostrado pelas Equações 3.22 e 3.23, em níveis DC-B3LYP e DC-BPW91. A média dos valores determinados, 5,144 e 4,483, respectivamente, foi então somada ao dado para $\nu = 0$, resultando em um NQCC estimado no equilíbrio de 903,031 MHz. Os valores dos NQMs obtidos são dispostos na Tabela 4.34.

Nota-se por esta Tabela que os valores de NQM com diferentes moléculas são bastante discrepantes em nível HF. A correção para os efeitos de correlação eletrônica em nível MP2 melhora esta concordância, mas a superestimação destes efeitos resulta em valores de NQM divergentes daqueles obtidos em níveis mais altos de teoria. Já os funcionais de densidade apresentam resultados qualitativamente satisfatórios, considerando a baixa demanda computacional destes, ou seja, com baixo DMA e resultados próximos dos obtidos em nível CC. Então, o valor de NQM recomendado para o núcleo de $^{209}_{83}\text{Bi}$ através deste trabalho é obtido em nível DC(+G)-CCSD-T, -420 *mb*. Neste nível de teoria, os valores de NQM para as duas moléculas são concordantes até o terceiro algarismo significativo, uma confirmação da qualidade destes cálculos. Baseando-se nas estimas de erro consideradas nas Referências [77, 97] para cálculos em níveis similares de teoria, e também no valor de DMA (na última linha da Tabela 4.34), assumiu-se um erro para o valor de NQM final de 2 %, logo, $Q(^{209}_{83}\text{Bi}) = -420(8) \text{ mb}$ [117].

Apesar de não ser concordante com os dados mais recentes da literatura [115, 116], o valor indicado é mais próximo da determinação na Referência [115]. Ainda assim, dado o nível de cálculo utilizado aqui e a concordância entre os valores encontrados para as duas moléculas estudadas, recomenda-se que o novo valor padrão para o NQM do $^{209}_{83}\text{Bi}$ seja aquele aqui

determinado.

4.4.2 Momento de quadrupolo elétrico nuclear do potássio

O valor do NQM padrão para o núcleo de $^{39}_{19}\text{K}$ também tem sido contestado. Na compilação feita por Pyykkö [118], o NQM indicado foi obtido através do método molecular por Kellö e Sadlej [119], 58,5(6) *mb*. Mas, recentemente, Singh *et al.* [120] encontraram, através de cálculos atômicos, um valor ligeiramente diferente, 61,4(6) *mb*. Apesar desta discrepância ser muito menor que aquela notada para o núcleo de $^{209}_{83}\text{Bi}$, ainda não há uma convergência entre as duas determinações mesmo com a consideração das barras de erro. Além disso, há suficiente dados experimentais de moléculas diatômicas contendo $^{39}_{19}\text{K}$ para os quais, com as ferramentas disponíveis atualmente, é possível realizar avaliações de diversos parâmetros de teoria durante a obtenção do valor do NQM. Três moléculas foram então consideradas, KF, KCl e KBr. Os valores de NQCC para o núcleo de $^{39}_{19}\text{K}$ nestas são de -7,98218(160), -5,69503(65) e -5,0343(28) MHz, respectivamente [94]. Nota-se que os erros atribuídos a estes valores são pouco significantes e, logo, qualquer erro considerado no valor final do NQM é consequência das limitações teóricas na obtenção dos EFGs.

A primeira parte do estudo consiste então na incrementação do conjunto de funções de base de forma a se obter um valor de EFG estável dentro de uma variação máxima de 0,1 % do próprio EFG com posteriores complementações do conjunto, assim como feito na seção anterior para o bismuto. Mas, para este estudo, utilizou-se do conjunto RPF-4Z para todos os átomos dos sistemas considerados. Na Tabela 4.35, mostra-se o estudo de incremento com funções *tight* para a base RPF-4Z do $^{39}_{19}\text{K}$ a partir de cálculos DC-HF e DC-B3LYP. O limite de 0,1 % corresponde nestes casos à uma variação de 0,0006 au. Logo, funções que resultassem em alterações maiores que este limite em qualquer dos níveis de cálculo seriam adicionadas para compor o conjunto modificado. Deve-se notar que, diferentemente do estudo de incrementação para a base RAGBS do $^{209}_{83}\text{Bi}$, apenas integrais com valores de $i = i_n + 1, i_n + 3, \dots$, sendo n o índice do maior expoente do dado bloco de momento angular, foram utilizados na expansão polinomial da Equação 3.13. Isto foi feito devido à lenta convergência do valor do EFG com adição de valores naturais sequenciais de i no polinômio para este caso particular. Assim, quatro funções d e quatro funções f mostram uma variação no valor dos EFGs, com pelo menos um dos dois métodos, acima do limite de 0,0006 au. Estas funções foram então adicionadas ao conjunto RPF-4Z. O conjunto incrementado foi denominado de mod-RPF-4Z. Funções difusas e mesmo funções de momento angular h também foram testadas, mas nenhuma resultou em uma mudança do EFG acima do limite estabelecido, o que representa uma indicação da qualidade dos conjuntos RPF-4Z. O conjunto mod-RPF-4Z foi então aplicado em cálculos de EFG em

Tabela 4.35: EFGs (au) calculados em nível DC-HF e DC-B3LYP no núcleo de potássio na molécula de KF, durante estudo de incrementação do conjunto RPF-4Z com funções *tight*.

Base	DC-HF		DC-B3LYP	
	q	Δq	q	Δq
RPF-4Z	-0,6364		-0,5705	
+1s ₂₂	-0,6364	0,0000	-0,5705	0,0000
+2s _{22,24}	-0,6364	0,0000	-0,5705	0,0000
+1p ₁₆	-0,6366	-0,0002	-0,5707	-0,0002
+2p _{16,18}	-0,6366	0,0000	-0,5707	0,0000
+1d ₉	-0,6400	-0,0037	-0,5764	-0,0059
+2d _{9,11}	-0,6377	0,0023	-0,5729	0,0035
+3d _{9,11,13}	-0,6315	0,0062	-0,5667	0,0063
+4d _{9,...,15} [†]	-0,6311	0,0004	-0,5656	0,0011
+5d _{9,...,17}	-0,6310	0,0001	-0,5655	0,0001
+6d _{9,...,19}	-0,6310	0,0000	-0,5655	0,0000
+1f ₄	-0,6323	0,0040	-0,5670	0,0034
+2f _{4,6}	-0,6311	0,0012	-0,5659	0,0012
+3f _{4,6,8}	-0,6292	0,0019	-0,5643	0,0015
+4f _{4,...,10} [†]	-0,6284	0,0008	-0,5638	0,0005
+5f _{4,...,12}	-0,6284	0,0000	-0,5638	0,0000
+6f _{4,...,14}	-0,6284	0,0000	-0,5638	0,0000
+1g ₄	-0,6367	-0,0003	-0,5706	-0,0001
+2g _{4,6}	-0,6372	-0,0005	-0,5710	-0,0004
+2g _{4,6,8}	-0,6272	0,0000	-0,5709	0,0001

[†]Funções escolhidas para compor o conjunto final, mod-RPF-4Z.

diferentes níveis de teoria, como apresentado na Tabela 4.36.

Os dados na Tabela 4.36 indicam que a contribuição do termo Gaunt é praticamente negligenciável (sempre menor que 0,15 % do valor do EFG). Assim como no caso do $^{209}_{83}\text{Bi}$, esta é uma evidência que outros termos de menor importância da interação de dois elétrons, como a parte Gauge do termo Breit completo, devem ter contribuição virtualmente nula para estes sistemas. Já o computacionalmente eficiente funcional B3LYP novamente mostra valores de EFG em concordância com os consideravelmente mais custosos métodos CC. O caráter mais iônico destas moléculas reduz a contribuição da correlação eletrônica. Mesmo os resultados em nível MP2, que costumeiramente superestimam tais efeitos, resultam em EFGs diferentes daqueles obtidos em nível DC-HF em, no máximo, 11,5 %. Com relação aos cálculos em nível CC, nota-se que, como esperado, a maior contribuição para os efeitos de correlação provém das excitações simples e duplas. Por outro lado, as excitações triplas calculadas perturbativamente pelo método CCSD-T ainda fazem com que os valores de EFG variem em 2 % com relação aos dados em nível CCSD. Isto levanta uma questão sobre a necessidade de inclusão de ordens de correlação superiores. Para resolver este ponto, cálculos em nível CCSDT foram também

Tabela 4.36: EFGs (au) no núcleo de potássio calculados em diferentes níveis de teoria nas moléculas de KF, KCl e KBr.*

Nível	KF	KCl	KBr
DC-HF	-0,6240	-0,4360	-0,3839
DG-HF	-0,6231	-0,4355	-0,3824
DC-B3LYP	-0,5593	-0,3900	-0,3374
DC+G-MP2	-0,5525	-0,3982	-0,3532
DC+G-CCSD	-0,5765	-0,4108	-0,3639
DC+G-CCSD(T)	-0,5610	-0,4025	-0,3569
DC+G-CCSD-T	-0,5617	-0,4025	-0,3570
DC+G-CCSDT†	-0,5603	-0,4023	-0,3567
Ref. [119]††	-0,5771	-0,4174	

*Valores mostrados com métodos correlacionados são obtidos pela soma do valor analítico em nível DG-HG com a contribuição da correlação eletrônica calculada no nível correspondente a cada linha nesta tabela pelo método numérico de dois pontos;

†Estes são dados pela soma dos valores calculados em nível CCSD-T com uma correção para as excitações triplas iterativas com um espaço ativo menor que o utilizado nos demais cálculos;

††Cálculos em nível SF-DKH2-CCSD(T).

realizados por meio do pacote de programas MRCC [45]. Com o aumento significativo do custo computacional, o espaço ativo destes cálculos teve que ser reduzido de forma a incluir apenas os 12 elétrons de valência, no caso do KF, e 14 nas moléculas de KCl e KBr, além de uma redução no espaço virtual para incluir spinors com energia de até 3,0 au. Os valores encontrados para os mesmos níveis mostrados na Tabela 4.36 são obviamente diferentes devido à discrepância no espaço ativo. Entretanto, como as diferenças entre os variados níveis CC são proporcionalmente iguais, a contribuição das triplas iterativas com o espaço ativo maior pode ser estimada, dando origem aos valores CCSDT indicados na Tabela 4.36. Ordens ainda maiores de correlação não puderam ser testadas pela limitação das capacidades computacionais. Porém, considerando a pequena diferença dos resultados CCSD-T e CCSDT, espera-se que ordens superiores também não tenham efeitos significativos.

Ainda, os dados aqui calculados com o método CCSD(T) variam em 2,7 e 3,6 % nas moléculas de KF e KBr, respectivamente, com relação aos valores do trabalho de Kellö e Sadlej [119]. Porém, apesar do método ser o mesmo, os cálculos divergem em outros parâmetros: a) Hamiltoniano; b) conjunto de funções de base; c) diferentes espaços ativos dentro da teoria CC. Então, de forma a identificar a contribuição de cada um destes parâmetros nas diferenças encontradas, cálculos foram realizados onde dois dos parâmetros citados são mantidos enquanto que o outro é modificado de forma consistente com os cálculos na Referência [119]. Os dados obtidos são mostrados na Tabela 4.37.

Tabela 4.37: EFGs (au) no núcleo de potássio calculados em diferentes níveis de teoria nas moléculas de KF, KCl e KBr.*

Nível	KF	KCl	KBr
NR-CCSD(T)/mod-RPF-4Z _{all}	-0,5560	-0,3997	-0,3580
DKH2-CCSD(T)/mod-RPF-4Z _{all}	-0,5617	-0,4028	-0,3566
DC+G-CCSD(T)/mod-RPF-4Z _{val.,sub-val.}	-0,5560	-0,3990	-0,3538
DC+G-CCSD-T/mod-HK _{all} †	-0,5776	-0,4116	

*Os subscritos correspondem ao número de spinors ocupados incluídos no espaço ativo: *val.*, *sub – val.* engloba 16, 24 e 34 spinors de valência para as moléculas da esquerda para a direita, respectivamente, e spinors virtuais com energia até 20 au; *all* considera todos os spinors ocupados dentro do espaço ativo e spinors virtuais até 100 au;

†Conjuntos de funções de Huzinaga e Klobukowski incrementados [121].

Primeiramente, ao analisar o Hamiltoniano, nota-se que mesmo com um Hamiltoniano não-relativístico (NR), os valores de EFG seriam obtidos dentro de uma variação máxima de 1 % com relação aos cálculos de 4-componentes. Isto é algo esperado considerando que o núcleo de $^{39}_{19}\text{K}$ apresenta uma carga muito baixa para que efeitos relativísticos sejam significantes. Já, com o Hamiltoniano DKH2, a proximidade dos resultados é ainda maior, com diferenças para os dados com o Hamiltoniano DC+G de 0,1 %. A segunda análise diz respeito ao espaço ativo utilizado nos cálculos correlacionados. Neste caso, as diferenças entre o referido cálculo na Tabela 4.37 e o comparativo na Tabela 4.36 são mais significativos, de aproximadamente 1 %. No entanto, esta variação faz com os EFGs diminuam de magnitude ao se utilizar um espaço ativo menor, não explicando os EFGs mais negativos obtidos na Referência [119]. De qualquer forma, é notável a necessidade da correlação dos elétrons internos para obtenção de um valor de NQM acurado. O último parâmetro a ser analisado é o conjunto de funções de base. Kellö e Sadlej utilizaram conjuntos relativísticos desenvolvidos por Huzinaga e Klobukowski [121]. Os conjuntos foram submetidos a um processo de incrementação para uso nos cálculos de EFG. O conjunto final para o átomo de $^{39}_{19}\text{K}$ continha $21s14p6d2f$ funções. O conjunto utilizado neste estudo, mod-RPF-4Z, com $21s15p11d7f1g$ funções, contém então $1p5d5f1g$ funções adicionais. Ao comparar as funções em cada espaço de momento angular, nota-se que os maiores expoentes de funções *d* e *f* no conjunto mod-HK, 9,141988 e 0,819775, são comparáveis à primeira respectiva função *d* e *f* adicionada ao conjunto mod-RPF-4Z, como indicado na Tabela 4.35. Como também mostrado nesta Tabela, as outras três funções extras adicionadas em cada momento angular *d* e *f* eram responsáveis por consideráveis variações no EFG, algumas vezes acima de 1 % com uma única função. Esta indicação de que os diferentes conjuntos utilizados na Referência [119] e aqui são responsáveis pelas diferenças nos valores de EFG é confirmada pelos cálculos realizados em nível DC+G-CCSD(T) com o conjunto de funções de base mod-HK, principalmente considerando os resultados para a molécula de KF.

Tabela 4.38: NQMs (*mb*) do núcleo de $^{39}_{19}\text{K}$ calculados em diferentes níveis de teoria.*

Nível	KF	KCl	KBr	Média	DMA
DC-HF	54,4	55,6	55,8	55,3	0,6
DG-HF	54,5	55,7	55,9	55,4	0,6
DC-B3LYP	60,7	62,1	63,5	62,1	0,9
DC+G-MP2	61,5	60,9	60,7	61,0	0,3
DC+G-CCSD	58,9	59,0	58,9	58,9	0,0
DC+G-CCSD(T)	60,6	60,2	60,0	60,3	0,2
DC+G-CCSD-T	60,5	60,2	60,0	60,2	0,2
DC+G-CCSDT†	60,6	60,2	60,1	60,3	0,2
Ref. [119]††	58,9	58,1		58,5(6)	0,4
Ref. [120]†††				61,4(6)	

*Valores mostrados com métodos correlacionados são obtidos pela soma do valor analítico em nível DG-HG com a contribuição da correlação eletrônica calculado no nível correspondente a cada linha nesta tabela pelo método numérico de dois pontos;

†Estes são dados pela soma dos valores calculados em nível CCSD-T com uma correção para as excitações triplas iterativas com um espaço ativo menor que o utilizado nos demais cálculos;

††Cálculos em nível DKH2-CCSD(T);

†††Cálculos atômicos.

Evidencia-se assim a importância de utilizar um conjunto com funções *tight* suficientes para uma convergência dos resultados de EFG em termos do conjunto utilizado.

Finalmente, pela aplicação dos valores de EFG dados na Tabela 4.36 na Equação 3.21 em combinação com os citados NQCCs para o núcleo de $^{39}_{19}\text{K}$ nas diferentes moléculas aqui tratadas, obtém-se os NQMs mostrados na Tabela 4.38.

Observa-se que com o nível mais alto de teoria aplicado neste trabalho, DC+G-CCSDT, os valores de NQM são bastante consistentes, retornando um DMA entre os dados para as três moléculas de apenas 0,2 *mbarn* ou, aproximadamente, 0,3 % da média. Dado também o alto nível em que estes cálculos foram realizados, recomendou-se o valor de 60,2(6) *mbarn* como o novo NQM padrão [118] para o nuclídeo $^{49}_{19}\text{K}$, em substituição ao valor anterior [34]. Este é ligeiramente mais próximo do valor determinado por cálculos atômicos, [120]. Considerando uma margem de erro de 1 % nestes cálculos, os resultados atômico e molecular estão agora superpostos.

Tabela 4.39: Parâmetros p-GCDF das RAGBSs com tamanhos indicados para geração de conjuntos polarizados de nível 3- ζ (bloco superior) e 5- ζ (bloco inferior) para o átomo ^{88}Ra .*

l	$\Theta_{min}^{(l)}$	$\Delta\Theta_1^{(l)}$	$\Delta\Theta_2^{(l)}$	$\Delta\Theta_3^{(l)}$
s	-6,26784530178937(-01)	1,58000000000000(-01)	-3,51984270996949(-03)	1,01918047606374(-04)
p	-3,94348074145175(-01)	1,53103924141691(-01)	-5,54205880990593(-03)	2,22894839337971(-04)
d	-1,49302886497487(-01)	1,52804012303966(-01)	-8,72311180741793(-03)	5,13772224055376(-04)
f	-1,15196689354769(-03)	1,42974218925208(-01)	-6,95587932516107(-03)	5,78024953949411(-04)
s	-6,62013784755891(-01)	1,45000000000000(-01)	-3,58710900268708(-03)	9,18264657964582(-05)
p	-4,10197503061193(-01)	1,51618621227991(-01)	-6,23330624723154(-03)	1,82868587777275(-04)
d	-1,61969100086896(-01)	1,46296642403951(-01)	-9,80418917248163(-03)	4,67494094173287(-04)
f	-1,19799400938637(-03)	1,36505896876710(-01)	-7,98833068577889(-03)	5,71018550294994(-04)

* Os números entre parênteses são potências de 10.

4.5 Conjuntos de diferentes tamanhos para obtenção de PECs do Ra_2

Uma das grandes vantagens das bases dyall.vxz (com $x = 2, 3$, ou 4) é a possibilidade de usar conjuntos com diferentes tamanhos de forma a se fazer uma extrapolação dos resultados para o nível CBS. Desta forma, para uma maior aceitação e uso dos conjuntos RPF no campo relativístico, bases de variados tamanhos também devem ser fornecidas. Um primeiro teste sobre esta possibilidade foi feito com o conjunto RPF para o átomo de ^{88}Ra . Uma curva de energia potencial de alto nível para o dímero de ^{88}Ra era requerida na literatura para auxiliar trabalhos experimentais de colisões ultra-frias [122].

Assim, conjuntos RPF com qualidade triple- ζ e quintuple- ζ foram gerados a partir das metodologias mostradas na Seção 3. Os conjuntos RPF-3Z e RPF-5Z foram então compostos, respectivamente, por $29s25p17d13f$ e $37s32p22d16f2g1h$ funções, em acordo com o tamanho do conjunto previamente gerado em nível 4- ζ , contendo $33s29p19d14f1g$ funções. Os parâmetros p-GCDF para obtenção das RAGBSs desses conjuntos são exibidos na Tabela 4.39, enquanto que os valores de i para gerar os conjuntos c/p e as funções difusas são mostrados na Tabela 4.40.

Sendo a ligação Ra-Ra relativamente longa e fraca, uma melhor descrição deste tipo de interação é obtida pelo uso de funções difusas extras. Assim, da mesma forma que os conjuntos aug-RPF-4Z foram gerados, pela aplicação de valores de i uma unidade abaixo daquelas utilizadas na obtenção dos conjuntos RPF-4Z no polinômio da equação 3.13, obteve-se também conjuntos aug-RPF-3Z e aug-RPF-5Z.

Como o objetivo deste trabalho é a obtenção de curvas no mais alto nível possível com os recursos computacionais disponíveis, outros aspectos também foram focados, como a análise do Hamiltoniano, método de cálculo e tamanho do espaço ativo nos cálculos correlacionados.

Tabela 4.40: Valores de i a serem utilizados na expansão polinomial mostrada na Equação 3.13 juntamente aos parâmetros p-GCDF mostrados na Tabela 4.39 para obtenção dos expoentes das funções dos conjuntos c/p e funções difusas das bases RPF-3Z e RPF-5Z para o átomo de ^{88}Ra .*

Conjunto	s	p	d	f	g	h
RPF-3Z		0	-1, 0	-2, -1, 0		
RPF-5Z	0	-1, 0	-1, 0	-2, -1, 0	-1, 0	-2, -1

*Os parâmetros p-GCDF $\Theta_{min}^{(l)}$ e $\Delta\Theta_q^{(l)}$ foram utilizados na geração de funções de momento angular já presente no conjunto RAGBS, enquanto que os parâmetros $\Theta_{min}^{(l-2)}$ e $\Delta\Theta_q^{(l-2)}$ foram aplicados na geração das funções de outros momentos angulares.

Tabela 4.41: Dados espectroscópicos para a molécula de Ra_2 no estado fundamental, polarizabilidade atômica e potencial de ionização do átomo de ^{88}Ra a partir de cálculos em nível CCSD(T)/aug-RPF-3Z com diferentes Hamiltonianos.*

Hamiltoniano	r_e (Å)	D_e (cm $^{-1}$)	ω_e (cm $^{-1}$)	α_e (10 5 cm $^{-1}$)	ω_{ex_e} (cm $^{-1}$)	α_D (Å 3)	PI (eV)
NR	5,222	1704	28,7	2,05	0,165	57,5	4,24
X2C $_{SF}$	5,517	700	17,7	3,08	0,112	37,9	5,29
X2C	5,488	707	17,8	3,11	0,117	37,7	5,31
DC	5,489	709	17,8	3,12	0,117	37,6	5,31
DC+G	5,496	679	17,6	3,13	0,116	37,6	5,31

*Os valores moleculares foram calculados com base nas Equações 3.16, 3.17, 3.18, 3.25, 3.26 e 3.27, onde uma curva de energia potencial nos entornos do mínimo construída por nove pontos separados em 0,05 Å é aplicada. Já o valor da polarizabilidade atômica foi determinado de forma perturbativa como indicado nas Equações 3.19 e 3.20 pela aplicação de um fator escalar de 5×10^{-4} agrupado ao termo de interação do dipolo. Por fim, o valor do PI foi calculado pela soma da primeira e segunda afinidade eletrônica obtidas em nível FSCC (*Fock space coupled cluster*) para o dicátion de Ra^{+2} .

Quando elementos pesados são considerados, uma primeira preocupação é o tratamento adequado dos efeitos relativísticos. Logo, utilizando o conjunto aug-RPF-3Z, fez-se uma análise das propriedades espectroscópicas do dímero Ra_2 com diferentes Hamiltonianos. Os resultados são mostrados na tabela 4.41.

Como esperado, os cálculos não-relativísticos (NR) provém resultados significantemente errôneos, como uma ligação duas vezes mais forte e aproximadamente 0,3 Å mais curta que o valor encontrado com qualquer Hamiltoniano relativístico. Este efeito pode ser explicado pela contração dos spinors atômicos $7s_{1/2}$ de valência. Como teste, calculou-se os valores da polarizabilidade (α_D) e do potencial de ionização (PI) para o átomo de ^{88}Ra com estes diferentes Hamiltonianos. Nota-se claramente que ao incluir efeitos relativísticos escalares através do Hamiltoniano X2C $_{SF}$ o valor da polarizabilidade diminui e o valor do PI aumenta com relação aos dados obtidos com o Hamiltoniano NR. Claramente os efeitos relativísticos tornam a interação de dispersão mais fraca. Pelos dados mostrados na mesma Tabela, nota-se também que efei-

Tabela 4.42: Dados espectroscópicos para a molécula de Ra_2 no estado fundamental a partir de cálculos com o Hamiltoniano X2C e um conjunto de funções de base aug-RPF-3Z com diferentes níveis de correlação eletrônica.*

Método**	r_e (Å)	D_e (cm^{-1})	ω_e (cm^{-1})	α_e (10^5 cm^{-1})	$\omega_e x_e$ (cm^{-1})
MP2 _{20e}	5,452	822	18,4	3,01	0,109
CCSD _{20e}	5,690	445	14,4	3,63	0,127
CCSD(T) _{4e}	5,613	740	18,1	2,82	0,111
CCSD(T) _{20e}	5,488	707	17,8	3,11	0,117
CCSD(T) _{176e}	5,483	710	17,7	3,10	0,117

*Os valores moleculares foram calculados com base nas Equações 3.16, 3.17, 3.18, 3.25, 3.26 e 3.27, onde uma curva de energia potencial nos entornos do mínimo construída por nove pontos separados em 0,05 Å é aplicada;

**Os números subscritos correspondem ao número de elétrons incluídos no espaço ativo em nível CC.

tos do acoplamento spin-órbita devem ser considerados para obtenção de valores convergentes, tanto dos dados atômicos quanto moleculares. Um resultado interessante encontrado neste trabalho foi a significativa interação repulsiva causada pela inclusão da correção Gaunt de dois elétrons, aproximadamente 4 % do valor de D_e , juntamente com um concomitante aumento na distância de equilíbrio. As causas ainda são desconhecidas. Finalmente, estes dados também demonstram que pouca variação ocorre entre os resultados com os Hamiltonianos DC e X2C. Como o último apresenta um custo computacional significativamente menor que o primeiro, optou-se por usar o Hamiltoniano X2C no prosseguimento deste estudo. Assim, para levar em consideração o efeito considerável do termo Gaunt em adição ao Hamiltoniano DC, fez-se uma estimativa do efeito deste através de uma correção ($+\Delta [\text{DC}+\text{G}]$), calculada no mesmo nível mostrado na Tabela 4.39 com o conjunto aug-RPF-3Z para as distâncias no entorno do mínimo obtido com um conjunto de funções de base maior (ver a seguir).

Outro ponto a ser considerado antes de seguir para a análise do conjunto de funções diz respeito ao nível de correlação eletrônica. Testou-se então os métodos MP2, CCSD e CCSD(T) para primeiramente avaliar o nível do tratamento da correlação. Estes cálculos foram realizados com o Hamiltoniano X2C e o conjunto de funções de base, aug-RPF-3Z. Os valores obtidos são mostrados na Tabela 4.42.

Nota-se por estes dados que há uma superestimação dos efeitos de correlação eletrônica pelo método MP2, como já observado nos trabalhos de NQM na Seção anterior, resultando numa ligação mais curta e valores mais altos de D_e e ω_e que aqueles obtidos com o método mais avançado aqui utilizado, CCSD(T). Por outro lado, o método CC sem a inclusão de excitações triplas mostra uma ligação consideravelmente mais fraca que aquela obtida com a inclusão de excitações triplas não iterativas. Esta diferença entre os dados obtidos com os métodos CCSD e

CCSD(T) pode também indicar que níveis de excitação mais altos (CCSDT, CCSDTQ, etc.) seriam necessários para uma convergência dos resultados. Contudo, tentativas de se usar o método CCSDT, mesmo com apenas 4 elétrons sendo correlacionados, se mostraram frustradas devido a limitações nas capacidades computacionais disponíveis. Ainda assim, isto não deveria ser uma grande preocupação dado que o efeito das excitações triplas completas (ou excitações de ordens ainda maiores) costuma ser pequeno para sistemas contendo átomos de camada fechada interagindo fracamente. Em um trabalho similar realizado para o dímero de Ba₂, um aumento em D_e de 2,1 % foi observado na comparação entre os métodos CCSD(T) e CCSDT [98]. Além disso, como demonstrado na referência [123], correções do tipo CCSD(T) $\rightarrow$ CCSDT e CCSDT $\rightarrow$ CCSDT(Q), etc. costumam apresentar sinais contrários e de contribuições cada vez menores.

Para análise do número de elétrons a serem excitados, mostra-se na Tabela 4.42 os valores espectroscópicos calculados à partir do método X2C-CCSD(T)/aug-RPF-3Z com diferentes espaços ativos (número de elétrons excitados mostrados nos sub-índices). Pela inclusão de apenas os elétrons nos spinors da valência, $\sigma_{1/2g}$ e $\sigma_{1/2u}^*$, no espaço ativo, os resultados se mostram consideravelmente distantes daqueles em que todos os elétrons do sistema são correlacionados. No entanto, a correlação de 176 elétrons torna os cálculos CCSD(T) em nível relativístico impraticáveis se um conjunto de funções de base maior é aplicado. Assim, testou-se também um espaço ativo intermediário com a inclusão de elétrons em spinors atômicos da sub-valência, 6s e 6p, totalizando 20 elétrons no sistema molecular. Os resultados obtidos com este espaço ativo se mostram muito próximos daqueles com todos os elétrons sendo excitados. Desta forma, os cálculos em níveis mais altos para formar a curva de energia potencial final foram realizados considerando 20 elétrons no espaço ativo. Para incluir os efeitos da correlação *core-core* e *core-valência*, um termo de correção foi também calculado, $+\Delta[all - elec.]$, a partir da diferença de energia entre os pontos examinados em nível X2C-CCSD(T)/aug-RPF-3Z com um espaço ativo incluindo todos os elétrons e o espaço com 20 elétrons.

Finalmente, com o Hamiltoniano e o método de cálculo já determinados, X2C/CCSD(T)_{20e}, prosseguiu-se para a análise dos conjuntos de funções de base. Na análise dos parâmetros citados anteriormente, usou-se do conjunto aug-RPF-3Z. Neste estudo, também aplicou-se os conjuntos aug-RPF-4Z e aug-RPF-5Z de forma a poder extrapolar os resultados para um nível com um conjunto completo de funções de base. Estes resultados são exibidos na Tabela 4.43.

Os resultados obtidos mostram uma clara convergência à medida que uma base maior é utilizada. As diferenças entre os dados surgem basicamente dos efeitos de correlação eletrônica, visto que a energia de ligação Hartree-Fock obtida com os dois maiores conjuntos, 4Z e 5Z, não variam mais que 2 μ Ha em nenhuma das distâncias interatômicas calculadas. Assim, a extrapolação realizada para o CBS foi feita apenas com as energias de correlação. Estas foram somadas

Tabela 4.43: Dados espectroscópicos para a molécula de Ra_2 no estado fundamental a partir de cálculos X2C-CCSD(T) com diferentes tamanhos de conjuntos de base aplicados e valores extrapolados para o limite CBS além de incrementações com termos de correções para o uso de um Hamiltoniano mais completo e um espaço ativo maior nos cálculos de correlação.*

Base	r_e (Å)	D_e (cm^{-1})	ω_e (cm^{-1})	α_e (10^5 cm^{-1})	$\omega_e x_e$ (cm^{-1})
aug-RPF-3Z	5,488	707	17,8	3,11	0,117
aug-RPF-4Z	5,389	824	19,3	3,06	0,123
aug-RPF-5Z	5,351	877	20,1	3,02	0,131
CBS	5,326	920	20,8	2,92	0,136
$+\Delta[\text{all} - \text{elec.}]$	5,318	924	20,7	2,94	0,130
$+\Delta[\text{DC} + G]$	5,324	897	20,5	2,96	0,131
ECP	5,351	825	20,1	3,08	0,128

*Os valores moleculares foram calculados com base nas Equações 3.16, 3.17, 3.18, 3.25, 3.26 e 3.27, onde uma curva de energia potencial nos entornos do mínimo construída por nove pontos separados em 0,05 Å é aplicada.

ao valor da energia HF obtida com o maior conjunto, aug- RPF-5Z. Para extrapolação da energia de correlação, utilizou-se do método de três pontos proposto por Feller [124]. Vários outros métodos de extrapolação poderiam ser utilizados [125, 126], todos os quais costumam resultar em valores correspondentes àqueles calculados com um conjunto de base de cardinalidade uma ordem superior ao do maior conjunto aplicado na extrapolação. Então, testou-se também um esquema de extrapolação baseado no inverso da potência de $l_{\text{max}} + 1/2$ a partir de dois pontos como proposto por Martin [127]. Os valores de energia obtidos da última extrapolação são bastante similares àqueles mostrados na Tabela 4.43, 5,322 Å, 920 cm^{-1} e 20,7 cm^{-1} para r_e , D_e e ω_e , respectivamente.

Uma correção extra que poderia ser adicionada aos dados dos conjuntos de funções de base anteriormente à extrapolação seria a correção de contrapeso (*counterpoise*, CP) para o ajuste do erro de superposição de base (*basis set superposition error*, BSSE) [128]. Ao aplicar esta correção, entretanto, observou-se que o BSSE aumentava quanto maior o conjunto utilizado, o contrário do que é esperado. Por exemplo, a inclusão da correção CP reduziu o valor de D_e com os conjuntos 3- ζ , 4- ζ e 5- ζ em 5%, 7% e 8%, respectivamente. Em um trabalho recente com a molécula de Be_2 [129], mostra-se que o erro obtido com relação à um conjunto completo de funções pode ser maior para o sistema molecular do que para os átomos separados quando uma função de base centrada em um átomo é utilizada. Essa discrepância no tratamento de ambos os sistemas pode na verdade piorar os resultados da força de ligação quando a correção CP é utilizada. Desta forma, decidiu-se por não utilizar a correção CP nos dados aqui obtidos, mantendo assim como valores principais aqueles mostrados na Tabela 4.43. Pela adição dos termos de correção para uma excitação de todos os elétrons, $+\Delta[\text{all} - \text{elec}]$, e para o uso de

Figura 4.5: Curvas de energia potencial do dímero Ra_2 obtidas em nível DC-CCSD(T)/aug-RPF-x, onde $x = 3\text{Z}, 4\text{Z}, \text{e } 5\text{Z}$, incluindo a extrapolação para o limite CBS e correções pelo uso de um Hamiltoniano DC+G e de um espaço ativo maior nos cálculos de correlação (ambas as correções consideradas na curva mostrada por Δ).

um Hamiltoniano mais completo, $+\Delta[\text{DC}+\text{G}]$, a partir dos dados CBS, obteve-se os resultados finais para as propriedades espectroscópicas do dímero Ra_2 . As PECs geradas pelos cálculos em um número maior de pontos são exibidas na Figura 4.5.

Como uma contra-prova aos valores encontrados, cálculos extras foram realizados utilizando um pseudo-potencial (*effective core potential*, ECP) para os 60 elétrons mais internos dos átomos de ^{88}Ra [130]. Este pseudo-potencial foi utilizado na obtenção de PECs de dímeros de metais alcalino-terrosos mais leves com uma excelente performance na comparação com dados de cálculos em níveis mais altos e valores experimentais [98]. Os resultados são também exibidos na Tabela 4.43. Nota-se que, apesar deste pseudo-potencial apresentar uma ligação ligeiramente mais fraca que aquela obtida com os cálculos em níveis mais altos de teoria, há uma concordância muito significativa para um método tão menos dispendioso computacionalmente.

4.5.1 Potencial de longa distância

Como a energia de interação entre dois átomos em longas distâncias é bastante pequena, os erros numéricos provindos das integrações em cálculos moleculares se tornam da mesma ordem dos valores do potencial de ligação. Desta forma, para obtenção da parte de longo alcance da PEC do dímero de Ra_2 , utilizou-se uma metodologia perturbativa de interações de dispersões. Então, obteve-se primeiramente os parâmetros de dispersão a partir dos coeficientes da expansão Cauchy do dipolo elétrico de ^{88}Ra , como apresentado na Tabela 4.44.

Tabela 4.44: Momentos Cauchy (polarizabilidades), $S(k)$, para o átomo de ^{88}Ra obtidos por cálculos DKH2-CCSD/(aug-)mod-RPF-5Z.

k	aug-RPF-5Z	+1 g_2	+2 $g_{2,4}$	+3 $g_{2,4,6}$	+4 $g_{2,4,6,8}^\dagger$	+5 $g_{2,4,6,8,10}$
0	6,336E+01	6,352E+01	7,017E+01	8,361E+01	8,692E+01	8,718E+01
-2	2,465E+02	2,469E+02	2,465E+02	2,460E+02	2,458E+02	2,458E+02
-4	2,378E+04	2,386E+04	2,374E+04	2,361E+04	2,358E+04	2,358E+04
-6	2,467E+06	2,477E+06	2,457E+06	2,436E+06	2,432E+06	2,432E+06
-8	2,575E+08	2,587E+08	2,558E+08	2,528E+08	2,523E+08	2,522E+08
-10	2,692E+10	2,709E+10	2,667E+10	2,628E+10	2,622E+10	2,621E+10
-12	2,817E+12	2,834E+12	2,783E+12	2,733E+12	2,726E+12	2,725E+12
-14	2,948E+14	2,968E+14	2,904E+14	2,843E+14	2,835E+14	2,834E+14
-16	3,086E+16	3,108E+16	3,031E+16	2,958E+16	2,949E+16	2,947E+16
-18	3,230E+18	3,255E+18	3,164E+18	3,077E+18	3,067E+18	3,066E+18
-20	3,381E+20	3,409E+20	3,302E+20	3,201E+20	3,191E+20	3,189E+20
-22	3,539E+22	3,571E+22	3,447E+22	3,331E+22	3,319E+22	3,317E+22
-24	3,704E+24	3,740E+24	3,597E+24	3,466E+24	3,452E+24	3,449E+24

† Conjunto utilizado ao longo do texto como mod-RPF-5Z.

Os dois primeiros valores, $S(0)$ e $S(-2)$, referem-se, respectivamente, ao número de elétrons e a polarizabilidade do átomo em estudo. Observa-se pela Tabela 4.44 que enquanto $S(-2)$ é consistente com os valores mostrados na Tabela 4.41, $S(0)$ é aproximadamente 30 % menor que o esperado (88). Este desvio se deve principalmente à falta de funções para descrever a correlação de elétrons mais internos, como é o caso das RPFs (apenas elétrons de valência são excitados no estudo de incrementação dos conjuntos RPF). Assim, funções *tight g* e *h* foram testadas. Na Tabela 4.44 mostra-se o resultado do estudo de incrementação com funções *g*. Estas incrementações foram feitas até que nenhum valor de $S(k)$ fosse alterado em mais de 1 % do dado obtido com o conjunto anterior. Quatro funções *g* se mostraram necessárias (com expoentes de 0,86066, 3,34622, 9,94507 e 25,85013). Um estudo similar foi feito com funções *h*, mas nenhuma destas funções resultou em alterações nos valores de $S(k)$ acima de 1 %. Este conjunto aug-RPF-5Z incrementado com quatro funções *g*, a partir de agora nomeado mod-RPF-5Z, mostra uma clara melhora no valor de $S(0)$, para 86,9 au. A diferença para o valor exato (88,0 au) se deve à limitação na expansão *coupled cluster*, visto que estes cálculos são implementados apenas com excitações simples e duplas, ou ainda pela necessidade de um conjunto de funções completo. Cálculos dos coeficientes da expansão Cauchy para o quadrupolo e octapolo foram também realizados com o conjunto mod-RPF-5Z. Os resultados são apresentados na Tabela 4.45. Finalmente, usando os aproximantes Padé junto às Equações 3.29 e 3.30, obteve-se os valores dos coeficientes C_n mostrados na Tabela 4.46.

Ao aumentar a ordem do aproximante, com um número maior de termos na expansão, espera-se que os limites superiores e inferiores acabem convergindo. Enquanto que esta lógica

Tabela 4.45: Momentos Cauchy (2^l polos elétricos), $S(k)$, para o átomo de ^{88}Ra obtidos através de cálculos DKH2-CCSD/mod-RPF-5Z.

k	$l = 2$	$l = 3$
0	2,236E+02	7,150E+03
-2	7,147E+03	1,798E+05
-4	8,567E+05	6,061E+06
-6	1,229E+08	2,173E+08
-8	1,841E+10	7,959E+09
-10	2,793E+12	2,938E+11
-12	4,252E+14	1,088E+13
-14	6,478E+16	4,037E+14
-16	9,874E+18	1,499E+16
-18	1,505E+21	5,565E+17
-20	2,294E+23	2,067E+19
-22	3,497E+25	7,677E+20
-24	5,330E+27	2,851E+22

Tabela 4.46: Coeficientes de van der Waals, C_n , para o dímero homonuclear de ^{88}Ra a partir dos limites superiores e inferiores $[M, M - 1]$ dos aproximantes de Padé.

Padé	$C_6 \times 10^{-3}$		$C_8 \times 10^{-5}$		$C_{10} \times 10^{-7}$	
	Inferior	Superior	Inferior	Superior	Inferior	Superior
[1, 0]	4,628	26,951	6,353	17,963	8,048	17,145
[2, 1]	4,902	5,463	6,844	7,397	8,644	9,231
[3, 2]	4,982	5,261	6,940	7,088	8,751	8,881
[4, 3]	5,000	5,180	6,949	7,008	8,760	8,812
[5, 4]	5,003	5,204	6,950	7,013	8,763	8,816
[6, 5]	4,993	5,182	6,942	7,044	8,754	8,840

se manteve até o aproximante $[4, 3]$, a partir deste ponto notou-se uma oscilação entre os limites. Isto pode ser uma causa do uso dos coeficientes mais altos da expansão Cauchy, que se mostraram mais sensíveis às incrementações com os conjuntos de funções de base (ver Tabela 4.44). Assim, mesmo que o estudo de incrementação com funções *tight* tenha sido feito sobre um valor de convergência baixo (1 %), estas pequenas oscilações podem causar ruídos mais significativos durante a integração dos aproximantes de Padé, explicando a dificuldade de convergência entre os limites. A inclusão de mais funções em outros momentos angulares com expoentes ainda mais difusos ou *tight* poderiam também melhorar o espaço entre os limites dos aproximantes. Entretanto, tal estudo de convergência seria altamente dispendioso computacionalmente e poderia gerar um conjunto impraticável para este estudo. De qualquer forma, o aproximante $[4, 3]$ já indica limites próximos o suficiente para a necessidade deste trabalho. Assumiu-se então como valores finais dos coeficientes C_n a média entre os limites superiores e inferiores obtidos com o aproximante $[4, 3]$: $5,090 \times 10^3$, $6,978 \times 10^5$ e $8,786 \times 10^7$ au para C_6 , C_8 e C_{10} , respectivamente. Além disso, os limites destes aproximantes podem ser usados como uma estimativa do erro nos valores dos coeficientes (aproximadamente 2 %). O valor de C_6 pode ser comparado com valores obtidos a partir de cálculos DFT [131]. No citado trabalho, o maior e menor valor de C_6 foram obtidos, respectivamente, com os funcionais de troca-correlação B3LYP, 4513 au, e PBE38, 5272 au. O valor determinado no presente estudo é ao menos qualitativamente consistente com os valores encontrados com estes funcionais. Já, valores de C_8 e C_{10} não foram encontrados na literatura.

A partir da aplicação dos valores de C_n na Equação 3.28 para diferentes distâncias inter-nucleares, obtém-se o gráfico mostrado na Figura 4.6. Nota-se que o uso dos coeficientes de dispersão para distâncias próximas a do equilíbrio retorna valores de potencial completamente errôneos devido à falta de um termo de repulsão. É também notável a importância da inclusão dos coeficientes C_8 e C_{10} na expansão para distâncias médias. Por outro lado, as curvas são praticamente sobrepostas em longas distâncias com o aumento rápido do valor dos denominadores dos respectivos termos.

Os dados obtidos pelos cálculos moleculares em nível X2C-CCSD(T)/CBS incrementados com as correções $+\Delta[all - elec.]$ e $+\Delta[DC+G]$, juntamente com os valores de C_n determinados por cálculos atômicos, aplicados na Equação de dispersão 3.31, dão origem aos seguintes valores de ϕ_j : -1,4442, 0,0082351, -0,49428, -0,42914, -0,40422, 1,0761, para $j = 1, 2, 3, 4, 5$, respectivamente [23]. Com estes dados retornados na própria Equação 3.31, valores da energia de ligação para o dímero Ra_2 podem ser encontrados em qualquer distância internuclear, auxiliando trabalhos experimentais que necessitem de informações teóricas sobre colisões ultra-frias entre esses átomos.

Figura 4.6: Curvas de energia potencial do dímero Ra₂ obtidas a partir dos coeficientes de dispersão estimados em nível DKH2-CCSD/mod-RPF-5Z.

5 *Conclusões*

Durante este projeto de doutoramento foram desenvolvidos conjuntos relativísticos de funções de base Gaussianas adaptadas (RAGBS) sem prolapso variacional para todos os átomos do sétimo período da tabela periódica ($_{87}\text{Fr}$ a $_{118}\text{Uuo}$). Estas foram geradas para serem utilizadas com os modelos nucleares Gaussiano e esférico uniforme. Estes conjuntos primitivos, apesar de um tamanho reduzido quando comparados a outros conjuntos livres de prolapso, resultaram em erro máximo na energia DHF de apenas 15,4 mHa (para o átomo de $_{118}\text{Uuo}$) na comparação com valores numéricos. Com o uso de uma versão polinomial do método da Coordenada Geradora Dirac-Fock (p-GCDF) na determinação destes conjuntos, tem-se também a possibilidade de adição de funções mais internas ou difusas e, também, de maior momento angular, de forma sistemática pela extrapolação com os parâmetros p-GCDF. Assim, funções de correlação/polarização e funções difusas foram adicionadas a partir de resultados de cálculos DC-MRCISD, de forma a prover um conjunto de qualidade quadruple- ζ . Estes conjuntos polarizados foram nomeados de RPF-4Z.

Quando utilizadas em cálculos moleculares de propriedades fundamentais (distância de equilíbrio, frequência vibracional e momento de dipolo), as bases RPF-4Z mostraram um nível de acurácia comparável aos conjuntos dyall.v4z (tidas como as mais sucedidas para cálculos relativísticos correlacionados), mas com uma considerável redução na demanda por recursos computacionais de, pelo menos, 50 %. Além destes testes, propriedades que requerem alto nível de teoria, como momentos de quadrupolo elétrico nuclear (NQM), foram estudadas após incrementações específicas dos conjuntos RAGBS e RPF-4Z. Para os núcleos $^{49}_{19}\text{K}$ e $^{209}_{81}\text{Bi}$, valores de referência para esta propriedade foram obtidos, 60,3(6) e -420(8) mbarn, respectivamente. Tais valores foram sugeridos como novos NQMs padrões a serem utilizados em estudos espectroscópicos experimentais.

Pela necessidade de conjuntos de diferentes tamanhos para obtenção de valores no limite de conjuntos de funções de base completos, bases alternativas, RPF-3Z e RPF-5Z, foram desenvolvidas para o átomo de $_{88}\text{Ra}$ durante um estudo sobre curvas de energia potencial do dímero deste elemento. Os resultados obtidos demonstraram clara tendência de convergência com rela-

Tabela 5.1: Parâmetros do ajuste de MLR.

r_e	5,234 Å	ϕ_0	-1,4442
D_e	897 cm ⁻¹	ϕ_1	0,082351
C_6	$5,090 \times 10^3$ au	ϕ_2	-0,49428
C_8	$6,978 \times 10^5$ au	ϕ_3	-0,42914
C_{10}	$8,786 \times 10^7$ au	ϕ_4	-0,40422
p, q	5, 5 au	ϕ_5	1,0761

ção ao aumento do tamanho dos conjuntos RPF. A partir dos cálculos no maior nível utilizado, determinou-se valores espectroscópicos para esta molécula, assim como constantes de dispersão e outros parâmetros necessários para um ajuste potencial de longo alcance de Morse (*Morse long-range*, MLR). Estes dados são sumarizados na Tabela 5.1. Através destas informações, o potencial de ligação entre os átomos de ${}_{88}\text{Ra}$ pode ser encontrado em qualquer distância inter-nuclear.

Finalmente, devido à eficiência e confiabilidade dos conjuntos de base relativísticos desenvolvidos neste trabalho, espera-se que estes representem uma grande contribuição ao campo da química quântica relativística. Com uma menor demanda por recursos computacionais e qualidade similar a outros conjuntos disponíveis na literatura, as bases RPF-4Z (e variações de diferentes tamanhos que possam ser desenvolvidas futuramente) podem ser utilizadas para estender a gama de sistemas a serem tratados relativisticamente.

Referências Bibliográficas

- [1] HEISENBERG, W. Über quantentheoretische umdeutung kinematischer und mechanischer beziehungen. *Zeitschrift für Physik*, v. 33, p. 879–893, 1925.
- [2] EINSTEIN, A. The field equations of gravitation. *On a Heuristic Point of View about the Creation and Conversion of Light 1 On the Electrodynamics of Moving Bodies 10 The Development of Our Views on the Composition and Essence of Radiation 11 The Field Equations of Gravitation 19 The Foundation of the Generalised Theory of Relativity* 22, p. 19, 1915.
- [3] EINSTEIN, A. On the electrodynamics of moving bodies. *Annalen der Physik*, v. 17, n. 10, p. 891–921, 1905.
- [4] DIRAC, P. A. M. The quantum theory of the electron. In: THE ROYAL SOCIETY. *Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*. [S.l.], 1928. v. 117, n. 778, p. 610–624.
- [5] DIRAC, P. A. M. The quantum theory of the electron. Part II. In: THE ROYAL SOCIETY. *Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*. [S.l.], 1928. v. 118, n. 779, p. 351–361.
- [6] SCHRÖDINGER, E. Quantisierung als eigenwertproblem. *Annalen der physik*, Wiley Online Library, v. 385, n. 13, p. 437–490, 1926.
- [7] SCHRÖDINGER, E. An undulatory theory of the mechanics of atoms and molecules. *Physical Review*, APS, v. 28, n. 6, p. 1049, 1926.
- [8] DIRAC, P. A. M. Quantum mechanics of many-electron systems. In: THE ROYAL SOCIETY. *Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*. [S.l.], 1929. v. 123, n. 792, p. 714–733.
- [9] PITZER, K. S. Relativistic effects on chemical properties. *Accounts of chemical Research*, ACS Publications, v. 12, n. 8, p. 271–276, 1979.
- [10] PYYKKÖ, P.; DESCLAUX, J. P. Relativity and the periodic system of elements. *Accounts of Chemical Research*, ACS Publications, v. 12, n. 8, p. 276–281, 1979.
- [11] FAEGRI, K.; DYALL, K. G. *Introduction to relativistic quantum chemistry*. [S.l.]: Oxford University Press, USA, 2007.
- [12] PYYKKÖ, P. Relativistic effects in chemistry: more common than you thought. *Annual review of physical chemistry*, Annual Reviews, v. 63, p. 45–64, 2012.
- [13] AHUJA, R. et al. Relativity and the lead-acid battery. *Physical review letters*, APS, v. 106, n. 1, p. 018301, 2011.

- [14] PYYKKÖ, P. Theoretical chemistry of gold. *Angewandte Chemie International Edition*, Wiley Online Library, v. 43, n. 34, p. 4412–4456, 2004.
- [15] SCHWARZ, H. Relativistic effects in gas-phase ion chemistry: An experimentalist's view. *Angewandte Chemie International Edition*, Wiley Online Library, v. 42, n. 37, p. 4442–4454, 2003.
- [16] SALTYSKOV, V. et al. Regular [Tl6] 6-cluster exhibiting closed-shell configuration and energetic stabilization due to relativistic spin-orbit coupling. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, Wiley Online Library, v. 637, n. 3-4, p. 357–361, 2011.
- [17] KHUYAGBAATAR, J. et al. $^{48}\text{Ca} + ^{249}\text{Bk}$ fusion reaction leading to element $Z = 117$: Long-lived α -decaying ^{270}Db and discovery of ^{266}Lr . *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 112, p. 172501, 2014.
- [18] EVEN, J. et al. Synthesis and detection of a seaborgium carbonyl complex. *Science*, v. 345, n. 6203, p. 1491–1493, 2014.
- [19] LOVELAND, W. Superheavy carbonyls. *Science*, v. 345, n. 6203, p. 1451–1452, 2014.
- [20] MALLI, G. L. Relativistic effects for the reaction $\text{Sg} + 6 \text{CO} \rightarrow \text{Sg}(\text{CO})_6$: Prediction of the mean bond energy, atomization energy, and existence of the first organometallic transactinide superheavy hexacarbonyl $\text{Sg}(\text{CO})_6$. *The Journal of chemical physics*, AIP Publishing, v. 142, n. 6, p. 064311, 2015.
- [21] SATO, T. K. et al. Measurement of the first ionization potential of lawrencium, element 103. *Nature*, Nature Publishing Group, v. 520, n. 7546, p. 209–211, 2015.
- [22] PARKER, R. H. et al. First measurement of the atomic electric dipole moment of ^{225}Ra . *Physical Review Letters*, AIP Publishing, v. 114, n. 23, p. 233002, 2015.
- [23] TEODORO, T. Q. et al. The ground-state potential energy curve of the radium dimer from relativistic coupled cluster calculations. *The Journal of Chemical Physics*, AIP Publishing, v. 143, n. 8, p. 084307, 2015.
- [24] CHANG, C.; PELISSIER, M.; DURAND, P. Regular two-component Pauli-like effective Hamiltonians in Dirac theory. *Physica Scripta*, IOP Publishing, v. 34, n. 5, p. 394, 1986.
- [25] LENTHE, E. van; BAERENDS, E.-J.; SNIJDERS, J. G. Relativistic regular two-component Hamiltonians. *The Journal of chemical physics*, AIP Publishing, v. 99, n. 6, p. 4597–4610, 1993.
- [26] LENTHE, E. van; BAERENDS, E.-J.; SNIJDERS, J. G. Relativistic total energy using regular approximations. *The Journal of chemical physics*, AIP Publishing, v. 101, n. 11, p. 9783–9792, 1994.
- [27] BUENKER, R. J.; CHANDRA, P.; HESS, B. A. Matrix representation of the relativistic kinetic energy operator: Two-component variational procedure for the treatment of many-electron atoms and molecules. *Chemical physics*, Elsevier, v. 84, n. 1, p. 1–9, 1984.
- [28] ALMLÖF, J.; FAEGRI, K.; GRELLAND, H. H. A variational approach to relativistic effects in LCAO calculations. *Chemical physics letters*, Elsevier, v. 114, n. 1, p. 53–57, 1985.

- [29] NAKAJIMA, T.; HIRAO, K. The higher-order Douglas-Kroll transformation. *Journal of Chemical Physics*, American Institute of Physics, Melville, USA, v. 113, n. 18, p. 7786–7789, 2000.
- [30] WOLF, A.; REIHER, M.; HESS, B. A. The generalized Douglas-Kroll transformation. *The Journal of chemical physics*, AIP Publishing, v. 117, n. 20, p. 9215–9226, 2002.
- [31] WÜLLEN, C. van. Relation between different variants of the generalized Douglas-Kroll transformation through sixth order. *The Journal of chemical physics*, AIP Publishing, v. 120, n. 16, p. 7307–7313, 2004.
- [32] REIHER, M.; WOLF, A. Exact decoupling of the Dirac Hamiltonian. II. the generalized Douglas-Kroll-Hess transformation up to arbitrary order. *The Journal of chemical physics*, AIP Publishing, v. 121, n. 22, p. 10945–10956, 2004.
- [33] PENG, D.; HIRAO, K. An arbitrary order Douglas-Kroll method with polynomial cost. *The Journal of chemical physics*, AIP Publishing, v. 130, n. 4, p. 044102, 2009.
- [34] TEODORO, T. Q.; HAIDUKE, R. L. A.; VISSCHER, L. Nuclear electric quadrupole moment of potassium from the molecular method. *Physical Review A*, APS, v. 91, n. 3, p. 032516, 2015.
- [35] HELGAKER, T. et al. Recent advances in wave function-based methods of molecular-property calculations. *Chemical reviews*, ACS Publications, v. 112, n. 1, p. 543–631, 2012.
- [36] ILIAŠ, M.; SAUE, T. An infinite-order two-component relativistic Hamiltonian by a simple one-step transformation. *The Journal of chemical physics*, AIP Publishing, v. 126, n. 6, p. 064102, 2007.
- [37] SAUE, T. Relativistic Hamiltonians for chemistry: a primer. *ChemPhysChem*, Wiley Online Library, v. 12, n. 17, p. 3077–3094, 2011.
- [38] VISSCHER, L. et al. Relativistic quantum chemistry: the MOLFDIR program package. *Computer physics communications*, Elsevier, v. 81, n. 1, p. 120–144, 1994.
- [39] BARTLETT, R. J.; PURVIS, G. D. Many-body perturbation theory, coupled-pair many-electron theory, and the importance of quadruple excitations for the correlation problem. *International Journal of Quantum Chemistry*, Wiley Online Library, v. 14, n. 5, p. 561–581, 1978.
- [40] POPLE, J. A. et al. Electron correlation theories and their application to the study of simple reaction potential surfaces. *International Journal of Quantum Chemistry*, John Wiley & Sons, Inc., v. 14, n. 5, p. 545–560, 1978.
- [41] POPLE, J. A.; SEEGER, R.; KRISHNAN, R. Variational configuration interaction methods and comparison with perturbation theory. *International Journal of Quantum Chemistry*, Wiley Online Library, v. 12, n. S11, p. 149–163, 1977.
- [42] KRISHNAN, R.; SCHLEGEL, H. B.; POPLE, J. A. Derivative studies in configuration–interaction theory. *The Journal of Chemical Physics*, AIP Publishing, v. 72, n. 8, p. 4654–4655, 1980.

- [43] RAGHAVACHARI, K.; POPLE, J. A. Calculation of one-electron properties using limited configuration interaction techniques. *International Journal of Quantum Chemistry*, Wiley Online Library, v. 20, n. 5, p. 1067–1071, 1981.
- [44] DIRAC, a relativistic ab initio electronic structure program, Release DIRAC14 (2014), written by T. Saue, L. Visscher, H. J. Aa. Jensen, and R. Bast. with contributions from V. Bakken, K. G. Dyall, S. Dubillard, U. Ekström, E. Eliav, T. Enevoldsen, E. Faßhauer, T. Fleig, O. Fossgaard, A. S. P. Gomes, T. Helgaker, J. K. Lærdahl, Y. S. Lee, J. Henriksson, M. Iliaš, Ch. R. Jacob, S. Knecht, S. Komorovský, O. Kullie, C. V. Larsen, H. S. Nataraj, P. Norman, G. Olejniczak, J. Olsen, Y. C. Park, J. K. Pedersen, M. Pernpointner, R. di Remigio, K. Ruud, P. Sałek, B. Schimmelpfennig, J. Sikkema, A. J. Thorvaldsen, J. Thyssen, J. van Stralen, S. Villaume, O. Visser, T. Winther, and S. Yamamoto (ver também <http://www.diracprogram.org>).
- [45] MRCC, a quantum chemical program suite, written by written by M. Kállay, Z. Rolik, J. Csontos, I. Ladjánszki, L. Szegedy, B. Ladóczki, and G. Samu. See also Z. Rolik, L. Szegedy, I. Ladjánszki, B. Ladóczki, e M. Kállay, *J. Chem. Phys.* 139, 094105 (2013), ver também <http://www.diracprogram.org>.
- [46] STANTON, R. E.; HAVRILIAK, S. Kinetic balance: A partial solution to the problem of variational safety in Dirac calculations. *The Journal of chemical physics*, AIP Publishing, v. 81, n. 4, p. 1910–1918, 1984.
- [47] LEE, Y. S.; MCLEAN, A. D. Relativistic effects on r_e and d_e in AgH and AuH from all-electron Dirac–Hartree–Fock calculations. *The Journal of Chemical Physics*, AIP Publishing, v. 76, n. 1, p. 735–736, 1982.
- [48] MATSUOKA, O.; HUZINAGA, S. Relativistic well-tempered Gaussian basis sets. *Chemical physics letters*, Elsevier, v. 140, n. 6, p. 567–571, 1987.
- [49] ISHIKAWA, Y.; QUINEY, H. M.; MALLI, G. L. Dirac-Fock-Breit self-consistent-field method: Gaussian basis-set calculations on many-electron atoms. *Physical Review A*, APS, v. 43, n. 7, p. 3270, 1991.
- [50] DYALL, K. G.; FÆGRI, K. Optimization of Gaussian basis sets for Dirac-Hartree-Fock calculations. *Theoretica chimica acta*, Springer, v. 94, n. 1, p. 39–51, 1996.
- [51] DUNNING, T. H. Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. I. the atoms boron through neon and hydrogen. *The Journal of chemical physics*, AIP Publishing, v. 90, n. 2, p. 1007–1023, 1989.
- [52] KENDALL, R. A.; DUNNING, T. H.; HARRISON, R. J. Electron affinities of the first-row atoms revisited. systematic basis sets and wave functions. *The Journal of chemical physics*, AIP Publishing, v. 96, n. 9, p. 6796–6806, 1992.
- [53] WOON, D. E.; DUNNING, T. H. Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. III. the atoms aluminum through argon. *The Journal of chemical physics*, AIP Publishing, v. 98, n. 2, p. 1358–1371, 1993.
- [54] FELLER, D. The use of systematic sequences of wave functions for estimating the complete basis set, full configuration interaction limit in water. *The Journal of chemical physics*, AIP Publishing, v. 98, n. 9, p. 7059–7071, 1993.

- [55] DYALL, K. G. Relativistic and nonrelativistic finite nucleus optimized double zeta basis sets for the 4p, 5p and 6p elements. *Theoretical Chemistry Accounts*, Springer, v. 99, n. 6, p. 366–371, 1998.
- [56] DYALL, K. G. Relativistic and nonrelativistic finite nucleus optimized triple-zeta basis sets for the 4p, 5p and 6p elements. *Theoretical Chemistry Accounts*, Springer, v. 108, n. 6, p. 335–340, 2002.
- [57] DYALL, K. G. Relativistic double-zeta, triple-zeta, and quadruple-zeta basis sets for the 5d elements hf–hg. *Theoretical Chemistry Accounts*, Springer, v. 112, n. 5-6, p. 403–409, 2004.
- [58] DYALL, K. G. Relativistic quadruple-zeta and revised triple-zeta and double-zeta basis sets for the 4p, 5p, and 6p elements. *Theoretical Chemistry Accounts*, Springer, v. 115, n. 5, p. 441–447, 2006.
- [59] DYALL, K. G. Relativistic double-zeta, triple-zeta, and quadruple-zeta basis sets for the 4d elements y–cd. *Theoretical Chemistry Accounts*, Springer, v. 117, n. 4, p. 483–489, 2007.
- [60] DYALL, K. G. Relativistic double-zeta, triple-zeta, and quadruple-zeta basis sets for the actinides ac–lr. *Theoretical Chemistry Accounts*, Springer, v. 117, n. 4, p. 491–500, 2007.
- [61] DYALL, K. G. Relativistic double-zeta, triple-zeta, and quadruple-zeta basis sets for the 4s, 5s, 6s, and 7s elements†. *The Journal of Physical Chemistry A*, ACS Publications, v. 113, n. 45, p. 12638–12644, 2009.
- [62] DYALL, K. G.; GOMES, A. S. P. Revised relativistic basis sets for the 5d elements hf–hg. *Theoretical Chemistry Accounts*, Springer, v. 125, n. 1-2, p. 97–100, 2010.
- [63] DYALL, K. G. Relativistic double-zeta, triple-zeta, and quadruple-zeta basis sets for the 6d elements rf–cn. *Theoretical Chemistry Accounts*, Springer, v. 129, n. 3-5, p. 603–613, 2011.
- [64] GOMES, A. S. P.; DYALL, K. G.; VISSCHER, L. Relativistic double-zeta, triple-zeta, and quadruple-zeta basis sets for the lanthanides la–lu. *Theoretical Chemistry Accounts*, Springer, v. 127, n. 4, p. 369–381, 2010.
- [65] DYALL, K. G. Relativistic double-zeta, triple-zeta, and quadruple-zeta basis sets for the 7p elements, with atomic and molecular applications. *Theoretical Chemistry Accounts*, Springer, v. 131, n. 3, p. 1–20, 2012.
- [66] DYALL, K. G. A question of balance: Kinetic balance for electrons and positrons. *Chemical Physics*, Elsevier, v. 395, p. 35–43, 2012.
- [67] TATEWAKI, H.; KOGA, T.; MOCHIZUKI, Y. Prolapses in four-component relativistic Gaussian basis sets. *Chemical physics letters*, Elsevier, v. 375, n. 3, p. 399–405, 2003.
- [68] MACEDO, L. G. M. de et al. All electron fully relativistic Dirac–Fock calculation for darmstadtium carbide using prolapse free basis set. *Chemical physics letters*, Elsevier, v. 440, n. 4, p. 367–371, 2007.

- [69] HAIDUKE, R. L. A.; SILVA, A. B. F. da. Accurate relativistic adapted Gaussian basis sets for hydrogen through xenon without variational prolapse and to be used with both uniform sphere and Gaussian nucleus models. *Journal of computational chemistry*, Wiley Online Library, v. 27, n. 1, p. 61–71, 2006.
- [70] HAIDUKE, R. L. A.; SILVA, A. B. F. da. Accurate relativistic adapted Gaussian basis sets for cesium through radon without variational prolapse and to be used with both uniform sphere and Gaussian nucleus models. *Journal of computational chemistry*, Wiley Online Library, v. 27, n. 16, p. 1970–1979, 2006.
- [71] TEODORO, T. Q.; HAIDUKE, R. L. A. Accurate relativistic adapted Gaussian basis sets for francium through ununoctium without variational prolapse and to be used with both uniform sphere and Gaussian nucleus models. *Journal of computational chemistry*, Wiley Online Library, v. 34, n. 27, p. 2372–2379, 2013.
- [72] FÆGRI, K. Even tempered basis sets for four-component relativistic quantum chemistry. *Chemical physics*, Elsevier, v. 311, n. 1, p. 25–34, 2005.
- [73] GOMES, A. S. P.; CUSTODIO, R.; VISSCHER, L. Systematic sequences of geometric relativistic basis sets. i: s-and p-block elements up to xe. *Theoretical Chemistry Accounts*, Springer, v. 115, n. 5, p. 398–409, 2006.
- [74] HAIDUKE, R. L. A. et al. A polynomial version of the generator coordinate Dirac–Fock method. *Journal of computational chemistry*, Wiley Online Library, v. 25, n. 15, p. 1904–1909, 2004.
- [75] JORGE, F. E.; SILVA, A. B. F. da. A generator coordinate version of the closed-shell Dirac–Fock equations. *The Journal of chemical physics*, AIP Publishing, v. 104, n. 16, p. 6278–6285, 1996.
- [76] JORGE, F. E.; SILVA, A. B. F. da. On the inclusion of the breit interaction term in the closed-shell generator coordinate Dirac–Fock formalism. *The Journal of chemical physics*, AIP Publishing, v. 105, n. 13, p. 5503–5509, 1996.
- [77] HAIDUKE, R. L. A.; SILVA, A. B. F. da; VISSCHER, L. The nuclear electric quadrupole moment of antimony from the molecular method. *The Journal of chemical physics*, AIP Publishing, v. 125, n. 6, p. 064301, 2006.
- [78] HAIDUKE, R. L. A.; SILVA, A. B. F. da; VISSCHER, L. The nuclear electric quadrupole moment of lutetium from the molecular method. *Chemical Physics Letters*, Elsevier, v. 445, n. 4, p. 95–98, 2007.
- [79] HAIDUKE, R. L. A. The nuclear electric quadrupole moment of hafnium from the molecular method. *Chemical Physics Letters*, Elsevier, v. 544, p. 13–16, 2012.
- [80] GRIFFIN, J. J.; WHEELER, J. A. Collective motions in nuclei by the method of generator coordinates. *Physical Review*, APS, v. 108, n. 2, p. 311, 1957.
- [81] HAIDUKE, R. L. A. et al. Relativistic Gaussian basis sets obtained with a polynomial version of the generator coordinate Dirac–Fock method: Ionization energies of some closed-shell atomic systems. *International journal of quantum chemistry*, Wiley Online Library, v. 103, n. 5, p. 529–536, 2005.

- [82] NELDER, J. A.; MEAD, R. A simplex method for function minimization. *The computer journal*, Br Computer Soc, v. 7, n. 4, p. 308–313, 1965.
- [83] MATSUOKA, O.; WATANABE, Y. An atomic Dirac–Fock–Roothaan program. *Computer physics communications*, Elsevier, v. 139, n. 2, p. 218–234, 2001.
- [84] MATSUOKA, O. Analytical Dirac-Fock SCF method for generalized average energy of configurations. *Journal of the Physical Society of Japan*, The Physical Society of Japan, v. 51, n. 7, p. 2263–2266, 1982.
- [85] FAEGRI, K. Relativistic Gaussian basis sets for the elements K–Uuo. *Theoretical Chemistry Accounts*, Springer, v. 105, n. 3, p. 252–258, 2001.
- [86] DIRAC, a relativistic ab initio electronic structure program, Release DIRAC12 (2012), written by H. J. Aa. Jensen, R. Bast, T. Saue, and L. Visscher, with contributions from V. Bakken, K. G. Dyall, S. Dubillard, U. Ekström, E. Eliav, T. Enevoldsen, T. Fleig, O. Fossgaard, A. S. P. Gomes, T. Helgaker, J. K. Lærdahl, Y. S. Lee, J. Henriksson, M. Iliaš, Ch. R. Jacob, S. Knecht, S. Komorovský, O. Kullie, C. V. Larsen, H. S. Nataraj, P. Norman, G. Olejniczak, J. Olsen, Y. C. Park, J. K. Pedersen, M. Pernpointner, K. Ruud, P. Sałek, B. Schimmelpfennig, J. Sikkema, A. J. Thorvaldsen, J. Thyssen, J. van Stralen, S. Villaume, O. Visser, T. Winther, and S. Yamamoto (ver também <http://www.diracprogram.org>).
- [87] VISSCHER, L. Approximate molecular relativistic Dirac-Coulomb calculations using a simple Coulombic correction. *Theoretical Chemistry Accounts*, Springer, v. 98, n. 2-3, p. 68–70, 1997.
- [88] Linstrom, P. J. and Mallard, W. G. *NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69*. Gaithersburg MD, 20899: National Institute of Standards and Technology, 2015. Disponível em: <<http://webbook.nist.gov>>.
- [89] RAGHAVACHARI, K. et al. A fifth-order perturbation comparison of electron correlation theories. *Chemical Physics Letters*, Elsevier, v. 157, n. 6, p. 479–483, 1989.
- [90] MCNAUGHT, A. D.; WILKINSON, A. *IUPAC. Compendium of Chemical Terminology*. Oxford, 1997. Disponível em: <<http://goldbook.iupac.org>>.
- [91] NEYENS, G. Nuclear magnetic and quadrupole moments for nuclear structure research on exotic nuclei. *Reports on Progress in Physics*, IOP Publishing, v. 66, n. 4, p. 633, 2003.
- [92] BECKE, A. D. Density-functional thermochemistry. iii. the role of exact exchange. *The Journal of chemical physics*, AIP Publishing, v. 98, n. 7, p. 5648–5652, 1993.
- [93] STEPHENS, P. J. et al. Ab initio calculation of vibrational absorption and circular dichroism spectra using density functional force fields. *The Journal of Physical Chemistry*, ACS Publications, v. 98, n. 45, p. 11623–11627, 1994.
- [94] LOVAS, F. J.; TIEMANN, E. Microwave spectral tables i. diatomic molecules. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, AIP Publishing, v. 3, n. 3, p. 609–770, 1974.
- [95] BREIDOH, R. et al. High-resolution study of the $a^3\sigma^+(a11) \rightarrow x^1\sigma^+(x\ 0^+)$ transitions of bip and bias. *Journal of Molecular Spectroscopy*, Elsevier, v. 172, n. 2, p. 369–377, 1995.

- [96] COOKE, S. A.; MICHAUD, J. M.; GERRY, M. C. L. Microwave spectra, nuclear field shift effects, geometries and hyperfine constants of bismuth mononitride, bin, and bismuth monophosphide, bip. *Journal of molecular structure*, Elsevier, v. 695, p. 13–22, 2004.
- [97] STRALEN, H. N. P. van; VISSCHER, L. Molecular relativistic electric field gradient calculations suggest revision of the value of the nuclear electric quadrupole moment of ^{127}I . *Molecular Physics*, Taylor & Francis, v. 101, n. 13, p. 2115–2124, 2003.
- [98] YANG, D.-D.; WANG, F. Theoretical investigation for spectroscopic constants of ground-state alkaline-earth dimers with high accuracy. *Theoretical Chemistry Accounts*, Springer, v. 131, n. 2, p. 1–9, 2012.
- [99] PORSEV, S. G.; DEREVIANKO, A. High-accuracy calculations of dipole, quadrupole, and octupole electric dynamic polarizabilities and van der waals coefficients c_6 , c_8 , and c_{10} for alkaline-earth dimers. *Journal of Experimental and Theoretical Physics*, Springer, v. 102, n. 2, p. 195–205, 2006.
- [100] AIDAS, K. et al. The Dalton quantum chemistry program system. *WIREs Comput. Mol. Sci.*, v. 4, n. 3, p. 269–284, 2015.
- [101] HÄTTIG, C. et al. Frequency-dependent first hyperpolarizabilities using coupled cluster quadratic response theory. *Chemical physics letters*, Elsevier, v. 269, n. 5, p. 428–434, 1997.
- [102] LANGHOFF, P. W.; KARPLUS, M. Padé approximants for two-and three-body dipole dispersion interactions. *The Journal of Chemical Physics*, AIP Publishing, v. 53, n. 1, p. 233–250, 1970.
- [103] ROY, R. J. L.; HUANG, Y.; JARY, C. An accurate analytic potential function for ground-state n_2 from a direct-potential-fit analysis of spectroscopic data. *The Journal of chemical physics*, AIP Publishing, v. 125, n. 16, p. 164310, 2006.
- [104] VISSCHER, L.; DYALL, K. G. Dirac–Fock atomic electronic structure calculations using different nuclear charge distributions. *Atomic Data and Nuclear Data Tables*, Elsevier, v. 67, n. 2, p. 207–224, 1997.
- [105] HAIDUKE, R. L. A.; MACEDO, L. G. M.; SILVA, A. B. F. An accurate relativistic universal Gaussian basis set for hydrogen through nobelium without variational prolapse and to be used with both uniform sphere and Gaussian nucleus models. *Journal of computational chemistry*, Wiley Online Library, v. 26, n. 9, p. 932–940, 2005.
- [106] YAMAMOTO, S.; TATEWAKI, H.; WATANABE, Y. Gaussian-type function set without prolapse for the Dirac-Fock-roothaan equation (II): ^{80}Hg through ^{103}Lr . *The Journal of chemical physics*, v. 125, n. 5, p. 054106–054106, 2006.
- [107] MACEDO, L. G. M.; BORIN, A. C.; SILVA, A. B. F. da. Prolapse-free relativistic Gaussian basis sets for the superheavy elements up to Uuo ($Z=118$) and Lr ($Z=103$). *Atomic Data and Nuclear Data Tables*, Elsevier, v. 93, n. 6, p. 931–961, 2007.
- [108] TEODORO, T. Q.; SILVA, A. B. F. da; HAIDUKE, R. L. A. Relativistic prolapse-free Gaussian basis set of quadruple- ζ quality:(aug-) RPF-4Z. I. the s-and p-block elements. *Journal of Chemical Theory and Computation*, ACS Publications, v. 10, n. 9, p. 3800–3806, 2014.

- [109] TEODORO, T. Q.; SILVA, A. B. F. da; HAIDUKE, R. L. A. Relativistic prolapse-free Gaussian basis set of quadruple- ζ quality:(aug-) RPF-4Z. II. the d-block elements. *Journal of Chemical Theory and Computation*, ACS Publications, v. 10, n. 11, p. 4761–4764, 2014.
- [110] TEODORO, T. Q. et al. Relativistic prolapse-free Gaussian basis set of quadruple- ζ quality:(aug-) RPF-4Z. III. the f-block elements. *Journal of Chemical Theory and Computation*, ACS Publications, p. submetido, 2016.
- [111] HAYNES, W. M. *CRC handbook of chemistry and physics*. [S.l.]: CRC press, 2014.
- [112] RUBINOFF, D. S.; EVANS, C. J.; GERRY, M. C. L. The pure rotational spectra of the lanthanum monohalides, laf, lacl, labr, lai. *Journal of Molecular Spectroscopy*, Elsevier, v. 218, n. 2, p. 169–179, 2003.
- [113] SIMARD, B.; JAMES, A. M. Molecular-beam laser spectroscopy of lanthanum monofluoride: Magnetic hyperfine and dipole moment measurements. *The Journal of chemical physics*, AIP Publishing, v. 97, n. 7, p. 4669–4678, 1992.
- [114] WANG, F. et al. Communication: The permanent electric dipole moment of thorium monoxide, tho. *The Journal of chemical physics*, AIP Publishing, v. 134, n. 3, p. 031102, 2011.
- [115] PEARSON, M. R. et al. Nuclear moments and charge radii of bismuth isotopes. *Journal of Physics G: Nuclear and Particle Physics*, IOP Publishing, v. 26, n. 12, p. 1829, 2000.
- [116] BIEROŃ, J.; PYYKKÖ, P. Nuclear quadrupole moments of bismuth. *Physical review letters*, APS, v. 87, n. 13, p. 133003, 2001.
- [117] TEODORO, T. Q.; HAIDUKE, R. L. A. Nuclear electric quadrupole moment of bismuth from the molecular method. *Physical Review A*, APS, v. 88, n. 5, p. 052504, 2013.
- [118] PYYKKÖ, P. Year-2008 nuclear quadrupole moments. *Molecular Physics*, Taylor & Francis, v. 106, n. 16-18, p. 1965–1974, 2008.
- [119] KELLÖ, V.; SADLEJ, A. J. The quadrupole moment of the ^{39}K and ^{41}K nuclei from microwave data for kf and kcl. *Chemical physics letters*, Elsevier, v. 292, n. 4, p. 403–410, 1998.
- [120] SINGH, Y.; NANDY, D. K.; SAHOO, B. K. Reexamination of nuclear quadrupole moments in $^{39-41}\text{K}$ isotopes. *Physical Review A*, APS, v. 86, n. 3, p. 032509, 2012.
- [121] HUZINAGA, S.; KLOBUKOWSKI, M. Well-tempered gaussian basis set expansions of Roothan-Hartree-Fock atomic wavefunctions for lithium through mercury. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, Elsevier, v. 167, n. 1, p. 1–209, 1988.
- [122] DE, S. et al. Magneto-optical trapping of barium. *Physical Review A*, APS, v. 79, n. 4, p. 041402, 2009.
- [123] FELLER, D.; PETERSON, K. A.; DIXON, D. A. A survey of factors contributing to accurate theoretical predictions of atomization energies and molecular structures. *The Journal of chemical physics*, AIP Publishing, v. 129, n. 20, p. 204105, 2008.
- [124] FELLER, D. Application of systematic sequences of wave functions to the water dimer. *The Journal of chemical physics*, AIP Publishing, v. 96, n. 8, p. 6104–6114, 1992.

- [125] SCHEINER, S. Extrapolation to the complete basis set limit for binding energies of non-covalent interactions. *Computational and Theoretical Chemistry*, Elsevier, v. 998, p. 9–13, 2012.
- [126] FELLER, D.; PETERSON, K. A.; HILL, J. G. On the effectiveness of CCSD(T) complete basis set extrapolations for atomization energies. *The Journal of chemical physics*, AIP Publishing, v. 135, n. 4, p. 044102, 2011.
- [127] MARTIN, J. M. L. Ab initio total atomization energies of small molecules—towards the basis set limit. *Chemical physics letters*, Elsevier, v. 259, n. 5, p. 669–678, 1996.
- [128] BOYS, S. F.; BERNARDI, F. d. The calculation of small molecular interactions by the differences of separate total energies. some procedures with reduced errors. *Molecular Physics*, Taylor & Francis, v. 19, n. 4, p. 553–566, 1970.
- [129] MENTEL, Ł.; BAERENDS, E. Can the counterpoise correction for basis set superposition effect be justified? *Journal of Chemical Theory and Computation*, ACS Publications, v. 10, n. 1, p. 252–267, 2013.
- [130] LIM, I. S.; STOLL, H.; SCHWERDTFEGGER, P. Relativistic small-core energy-consistent pseudopotentials for the alkaline-earth elements from ca to ra. *The Journal of chemical physics*, AIP Publishing, v. 124, n. 3, p. 034107, 2006.
- [131] SULZER, D.; NORMAN, P.; SAUE, T. Atomic c_6 dispersion coefficients: a four-component relativistic kohn–sham study. *Molecular Physics*, Taylor & Francis, v. 110, n. 19–20, p. 2535–2541, 2012.