Guilherme Arantes Canella

Estudo das Propriedades de Moléculas com Átomos Pesados utilizando um Novo Conjunto de Base Relativístico

Dissertação apresentada ao Instituto Química de São Carlos da Universidade de São Paulo como parte dos requisitos para a obtenção do título de mestre em ciências.

Área de concentração: Físico Química

Orientador: Prof. Dr. Roberto Luiz Andrade Haiduke

São Carlos

2016

AGRADECIMENTOS

O ser humano é uma espécie que vive em sociedade e é influenciado por ela. Logo, nós somos uma mistura de código genético advindo dos nossos pais e das relações que vivemos e criamos ao longo da vida. Então, o que sou hoje e o que eu alcancei nesse trabalho são frutos do aprendizado que ganhei convivendo com pessoas admiráveis todos esses anos. Sendo assim, gostaria de agradecer algumas pessoas em particular que contribuíram tanto para minha formação intelectual quanto pessoal.

Gostaria de agradecer primeiramente a minha mãe, Eliana Arantes, que sempre me incentivou em todas as minhas escolhas independente de quais eram, e sempre me deu condições para estudar e continuar estudando.

À minha namorada, Vitória Caviola, pela compaixão, paciência e carinho que nesses anos me ajudaram a manter o foco e continuar em busca dos meus objetivos.

Ao meu amigo em especial, Régis Santiago, que me ajudou e me acompanhou durante todo esse trabalho, tanto nos melhores quanto nos piores momentos, sempre paciente e compreensivo apesar dos meus erros.

Aos meus amigos de trabalho, Natiele, Ronaldo, Rafael, Aline, Genisson, Eriosvaldo, Estevão, Luiz, Célio, Tiago e Júlia, pela amizade, pelo apoio e pelas discussões em relação ao projeto, e pelos bons momentos vividos nesses dois anos.

Aos meus professores e amigos, Emerson Camargo e André Farias, que contribuíram imensamente na minha vida, tanto como pessoa quanto como profissional.

Em especial ao meu professor, ex-orientador e amigo, Gustavo Rigolin, pela paciência, confiança e dedicação, pois mesmo eu sendo químico me aceitou como um aluno de IC durante minha graduação.

Ao meu professor e orientador, Roberto Luiz Andrade Haiduke, que me aceitou como aluno de mestrado, se dedicou em me direcionar e me passar parte do seu conhecimento.

À CNPq pela concessão da bolsa de mestrado e à FAPESP pelos recursos do projeto.

RESUMO

Desde o início do uso de ferramentas computacionais na química, pesquisadores notaram a necessidade de um adequado tratamento da correlação eletrônica para a acurada descrição da estrutura eletrônica. Algum tempo depois, perceberam que, além da correlação, haviam ainda deficiências nos resultados obtidos, as quais estavam relacionadas com efeitos relativísticos, principalmente quando tentavam tratar moléculas com átomos pesados. Um terceiro aspecto a ser levado em consideração nestes estudos diz respeito ao uso de um conjunto acurado de funções de base. No caso específico de cálculos relativísticos, se possível, tais conjuntos ainda precisam garantir a eliminação do prolapso variacional, um problema que está relacionado com uma descrição deficiente da região mais próxima dos núcleos. Com esse propósito, o conjunto RPF-4Z foi desenvolvido recentemente. Sendo assim, este projeto foi voltado para a análise comparativa da qualidade do conjunto RPF-4Z. Desta forma, foram avaliadas propriedades fundamentais das moléculas como, por exemplo, geometrias, momentos de dipolo e constantes espectroscópicas. Simultaneamente, uma propriedade desafiadora, o gradiente de campo elétrico na posição de núcleos de xenônio, também foi considerada. Os resultados obtidos até agora reforçam a eficiência do conjunto RPF-4Z, que é capaz de fornecer valores comparáveis àqueles dados por conjuntos de base de mesma qualidade, mas com menor demanda por recursos computacionais.

Palavras-chave: conjunto de base, cálculos relativísticos, momento de quadrupolo nuclear.

ABSTRACT

Early in the application of computational framework in chemistry, researchers noticed the need for an adequate electronic correlation treatment in order to accurately describe electronic structures. Some years later they realized that, besides correlation, there were also deficiencies in the results, which were related to relativistic effects, especially when dealing with molecules containing heavy atoms. A third aspect to be taken into account is related to the use of an accurate basis set. Specifically for relativistic calculations, these basis sets must also ensure the elimination of variational prolapse if possible, which is a problem related to a poor description of the innermost region close to the nuclei. Thus, the RPF-4Z basis set was recently developed for this aim. This project is focused on a comparative analysis regarding the RPF-4Z basis set's quality. Thereby, fundamental properties of molecules were evaluated, such as geometries, dipole moments and spectroscopic constants. At the same time, a challenging property, the electric field gradient at the xenon nuclei, was considered as well. The results obtained so far reinforce the efficiency of the RPF-4Z basis set, which is capable of providing comparable values to those obtained by same quality basis sets but with a lower demand for computational resources.

Keywords: basis set, relativistic calculations, nuclear quadrupole moment.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Valores de EFG (em unidades atômicas) no núcleo de ^{131}Xe para a molécula de XeH^+ (conjunto de base cc-pVQZ para o H) durante o estudo de convergência da base RPF-4Z com adição de funções do tipo <i>tight</i> e funções do tipo <i>diffuse</i>	25
Tabela 2 - Conjuntos de base selecionados para os outros átomos de cada molécula.	26
Tabela 3 - Valores de EFG (em u.a.) no núcleo de xenônio para diferentes níveis teóricos.	27
Tabela 4 - Comprimentos de ligação (em ångström), NQCCs (em MHz) no núcleo de ^{131}Xe e elétrons incluídos no espaço ativo considerado.	28
Tabela 5 - Valores de NQM (em mbarn) no núcleo de ^{131}Xe calculados através de diferentes níveis teóricos com os métodos direto e indireto.	29
Tabela 6 - Espaço ativo selecionado e o número de elétrons incluídos neste espaço para cada molécula diatômica.	32
Tabela 7 - Valores de desvio absoluto médio (DAM), desvio máximo ($\text{DA}_{\max}$), desvio mínimo ($\text{DA}_{\min}$), e raiz do valor quadrático médio dos desvios (DA_{RMS}) para as propriedades r_e , ω_e e $\omega_e x_e$ calculados em nível teórico CCSD-T para as vinte e seis moléculas. Os valores de desvios absolutos foram calculados em relação aos valores experimentais retirados de (LIDE, 2015).	33
Tabela 8 - Média do tempo dos cálculos DC-CCSD-T realizados para cada molécula (h = horas). Os intervalos de tempo menores que 5 minutos estão representados como ***.	34
Tabela 9 - Momentos de dipolo em obtidos nível DC-CCSD-T (μ), seus respectivos desvios absolutos (DA_μ) e o desvio absoluto médio (DAM_μ) para as 12 moléculas selecionadas (em unidades <i>Debye</i>).	36

Tabela A1 - Elementos contidos nas moléculas selecionadas com suas respectivas massas e os respectivos números de funções contidas em cada conjunto de bases..... 43

Tabela A2 - Valores de desvio absoluto médio (DAM), desvio máximo (DA_{max}), desvio mínimo (DA_{min}), e raiz do valor quadrático médio dos desvios (DA_{RMS}) para as propriedades r_e , ω_e e $\omega_e x_e$ calculados em nível teórico CCSD para as vinte e seis moléculas. Os valores de desvios absolutos foram calculados em relação aos valores experimentais retirados de (LIDE, 2015)..... 43

Tabela A3 - Valores de desvio absoluto médio (DAM), desvio máximo (DA_{max}), desvio mínimo (DA_{min}), e raiz do valor quadrático médio dos desvios (DA_{RMS}) para as propriedades r_e , ω_e e $\omega_e x_e$ calculados em nível teórico CCSD+T para as vinte e seis moléculas. Os valores de desvios absolutos foram calculados em relação aos valores experimentais retirados de (LIDE, 2015)..... 44

Tabela A4 - Valores de desvio absoluto médio (DAM), desvio máximo (DA_{max}), desvio mínimo (DA_{min}), e raiz do valor quadrático médio dos desvios (DA_{RMS}) para as propriedades r_e , ω_e e $\omega_e x_e$ calculados em nível teórico CCSD(T) para as vinte e seis moléculas. Os valores de desvios absolutos foram calculados em relação aos valores experimentais retirados de (LIDE, 2015)..... 44

Tabela A5 - Valores de distâncias de equilíbrio, r_e , calculadas em nível DC-CCSD-T para as vinte e seis moléculas. Todos os valores estão em angström.
45

Tabela A6 - Valores de frequências vibracionais harmônicas, ω_e , calculadas em nível DC-CCSD-T para as vinte e seis moléculas. Todos os valores estão em cm^{-1} 46

Tabela A7 - Valores de constantes de anarmonicidade, $\omega_e x_e$, calculadas em nível DC-CCSD-T para as vinte e seis moléculas. Todos os valores estão em cm^{-1} 47

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.	1
1.1	Introdução histórica	1
1.2	Efeitos relativísticos em átomos e moléculas	3
1.2.1	Gradiente de Campo Elétrico	4
1.2.2	Constante de Acoplamento de Quadrupolo Nuclear e Momento de Quadrupolo Nuclear	4
1.3	Conjunto de bases relativísticas e não relativísticas	6
2	OBJETIVOS	7
3	METODOLOGIA	8
3.1	Detalhes computacionais	8
3.1.1	Cálculo do momento de quadrupolo nuclear para o nuclídeo de ^{131}Xe	8
3.1.2	Cálculo de constantes espectroscópicas e momento de dipolo	9
3.2	Teorias e formalismos	10
3.2.1	Formalismos de 4 e 2 componentes	10
3.2.2	Transformação de Foldy-Wouthuysen	14
3.2.3	Transformação de Douglas-Kroll	15
3.2.4	Hamiltonianos	15
3.2.5	Correlação eletrônica	17
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	24
4.1	Momento de quadrupolo nuclear para o ^{131}Xe .	24
4.1.1	Incremento no conjunto de bases do xenônio	24
4.1.2	Gradiente de campo elétrico	26
4.1.3	NQCC e cálculo de NQM	27
4.2	Propriedades fundamentais de moléculas diatômicas	31
4.2.1	Especificações computacionais	31
4.2.2	Comparações entre conjuntos de bases.	32
5	CONCLUSÃO	37
	REFERÊNCIAS	38
	APÊNDICE	43

1 INTRODUÇÃO

1.1 Introdução histórica

Quando Heisenberg e Schrödinger estabeleceram a teoria da mecânica quântica, aproximadamente em 1926, completou-se o par de pilares da física moderna junto com a teoria da relatividade, formulada poucos anos antes. Segundo Schrödinger, a função de onda do sistema permite a obtenção de toda a informação possível sobre ele. Assim, para encontrar a função de onda de um determinado sistema, basta resolver a equação dependente do tempo

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi(\mathbf{r}, t)\rangle = \hat{H} |\psi(\mathbf{r}, t)\rangle, \quad (1)$$

conhecida como *equação de Schrödinger*, onde $\hbar$ é a constante de Planck dividida por 2π , i é a unidade imaginária, $|\psi(\mathbf{r}, t)\rangle$ é função de onda do sistema e $\hat{H}$ é o operador Hamiltoniano (específico de cada sistema). Por exemplo, este operador pode ser escrito para um sistema de uma única partícula como

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}, t) = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + V(\mathbf{r}, t), \quad (2)$$

sendo m a massa da partícula, $V(\mathbf{r}, t)$ a energia potencial do sistema e ∇^2 o operador Laplaciano.

Naquela época já se tinha conhecimento de que a eq. (1) apresentava alguns problemas, pois ela não considerava partículas com velocidades elevadas (comparáveis com a velocidade da luz). Nestes casos, um outro tratamento seria necessário, um tratamento relativístico de acordo com a teoria da Relatividade Especial de Einstein. Assim, Klein e Gordon, utilizando a equação relativística de conservação de energia para uma partícula livre,

$$E^2 - \mathbf{p}^2 c^2 = m^2 c^4, \quad (3)$$

onde $\mathbf{p}$, c e m são, respectivamente, o momento linear, a velocidade da luz no vácuo e a massa de repouso da partícula (geralmente vamos nos preocupar com um elétron), propuseram uma expressão relativística da equação de Schrödinger para uma partícula livre, conhecida hoje

como *equação de Klein-Gordon* (KG),

$$\left(\square - \frac{m^2 c^2}{\hbar^2}\right) |\psi\rangle = \left(-\frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} + \nabla^2 - \frac{m^2 c^2}{\hbar^2}\right) |\psi\rangle = 0, \quad (4)$$

onde $\square$ é o *operador de d'Alembert*¹.

Entretanto, esta equação apresenta alguns problemas como, por exemplo, uma solução tanto positiva quanto negativa para o valor de energia, E . Assim, como a densidade de probabilidade, ρ , é proporcional a E , a solução negativa para a energia implica numa densidade de probabilidade negativa, o que é fisicamente sem sentido. Devido a essa e outras dificuldades, a equação de Klein-Gordon não foi bem aceita pela comunidade científica da época. Esses problemas da equação de KG, induziram Dirac (1928) a propor uma solução relativística covariante à forma de Schrödinger, que ficou conhecida como *equação de Dirac*, a qual é ilustrada a seguir para o caso de uma partícula livre,

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi\rangle = \left[\frac{\hbar c}{i} \left(\hat{\alpha}_1 \frac{\partial}{\partial x} + \hat{\alpha}_2 \frac{\partial}{\partial y} + \hat{\alpha}_3 \frac{\partial}{\partial z} \right) + \hat{\beta} m c^2 \right] |\psi\rangle. \quad (5)$$

Esta equação trata as variáveis temporal e espacial de forma equivalente, ou seja, por meio de derivadas de primeira ordem. Para satisfazer a eq. (5), Dirac demonstrou que as quantidades $\hat{\alpha}_n$ e $\hat{\beta}$ devem ser, pelo menos, matrizes 4×4 . Desta forma,

$$\hat{\alpha}_n = \begin{pmatrix} \mathbf{0}_2 & \hat{\sigma}_n \\ \hat{\sigma}_n & \mathbf{0}_2 \end{pmatrix} \quad \hat{\beta} = \begin{pmatrix} \mathbb{1}_2 & \mathbf{0}_2 \\ \mathbf{0}_2 & -\mathbb{1}_2 \end{pmatrix} \quad \text{onde} \quad \mathbb{1}_2 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad (6)$$

sendo que $n = 1, 2$ e 3 , e $\hat{\sigma}_n$ são as *matrizes de Pali*,

$$\hat{\sigma}_1 = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad \hat{\sigma}_2 = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \quad \hat{\sigma}_3 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}. \quad (7)$$

¹Foi adotada a notação de Minkowski, como em W. Greiner: *Relativistic Quantum Mechanics, wave equations* (Springer, Frankfurt, 1990).

Com este operador Hamiltoniano matricial, a função de onda $|\psi\rangle$ deve ser um vetor coluna de quatro componentes,

$$|\psi(\mathbf{r}, t)\rangle = \begin{pmatrix} \psi_0(\mathbf{r}, t) \\ \psi_1(\mathbf{r}, t) \\ \psi_2(\mathbf{r}, t) \\ \psi_3(\mathbf{r}, t) \end{pmatrix}, \quad (8)$$

na qual os dois primeiros componentes são chamados de "*large*" enquanto os dois últimos são conhecidos como "*small*".

A eq. (5) fornece naturalmente o spin das partículas e atende à covariância de Lorentz². Além disto, uma explicação foi proposta para os estados com energia negativa, que também surgem na resolução desta equação, a qual levou a cogitar a existência de antipartículas como o pósitron (STRANGE, 1998; DYALL et al., 2007).

1.2 Efeitos relativísticos em átomos e moléculas

Como mencionado anteriormente, efeitos relativísticos são importantes para partículas se movimentando em velocidades elevadas, próximas à velocidade da luz. Mesmo Dirac acreditava que esses efeitos não seriam importantes na química devido ao fato de que a velocidade dos elétrons de valência são pequenas comparadas com a velocidade da luz. Entretanto, esse quadro mudou no final da década de 70, quando Pitzer (1979) e Pyykkö e Desclaux (1979) estudaram propriedades de átomos e moléculas, como, por exemplo, raio atômico, energia de orbitais, comprimentos de ligação, entre outras. Eles encontraram diferenças significativas utilizando um tratamento relativístico em átomos pesados e moléculas contendo átomos pesados.

Na realidade, uma das razões para entender por que os efeitos relativísticos se pronunciam com o aumento da massa dos átomos se dá pelo fato de que elétrons mais internos de átomos pesados se movem com velocidades comparáveis à velocidade da luz. Assim, há um aumento na massa relativística destes elétrons. Tal aumento de massa leva a uma estabilização dos orbitais *s* e *p* mais internos, causando uma contração relativística. Este efeito também se transmite aos elétrons de valência. Por sua vez, o oposto ocorre com orbitais *d* e *f*, que tendem a se desestabilizar (expandir) por conta de uma blindagem mais efetiva da carga nuclear pelos elétrons *s* e *p*. Além disto, outro importante efeito relativístico é o acoplamento spin-órbita,

²Veja mais no capítulo 5 do W. Greiner: *Relativistic Quantum Mechanics, wave equations* (Springer, Frankfurt, 1990).

que causa uma quebra de degenerescência em orbitais com momento angular maior que zero (p , d , etc). Então, isto tudo acaba eventualmente afetando as propriedades de valência em maior ou menor grau.

Nesse ambiente de novas descobertas na química relativística, vários autores obtiveram resultados importantes. Por exemplo, Pyykkö (1988) mostrou que uma fração ao redor de 10% da contração dos lantanídeos pode ser atribuída à relatividade. Além disso, a cor amarela do ouro foi explicada através da estabilização da banda formada pelos seus orbitais $6s$ e à desestabilização da banda associada aos orbitais $5d$, que desloca o espectro da transição $5d \rightarrow 6s$ para a região visível (PYYKKÖ, 2004).

Outra consequência importante dos efeitos relativísticos diz respeito ao caráter quártuplo da ligação na molécula de U_2 . Gagliardi e Roos (2005) identificaram que a molécula de U_2 apresenta uma ligação σ e duas ligações π , sendo que ambas as últimas ligações π apresentam caráter tanto de orbitais $6d$ como de orbitais $5f$. Essa mistura $6d - 5f$ das ligações π do U_2 é, parcialmente, consequência dos efeitos relativísticos.

1.2.1 Gradiente de Campo Elétrico

Os efeitos relativísticos afetam as propriedades associadas diretamente com os elétrons vicinais aos núcleos de forma mais pronunciada. Uma dessas propriedades chama-se *gradiente de campo elétrico* (EFG, do inglês "*Electric Field Gradient*"), a qual é uma medida da variação do campo elétrico na posição de um determinado núcleo causada principalmente pela distribuição eletrônica ao redor desse núcleo, mas também afetada pelos demais núcleos do sistema molecular e pela densidade eletrônica em regiões mais afastadas. Matematicamente, tem-se um tensor simétrico, que é definido por uma derivada espacial dupla na posição do núcleo de interesse (KAUFMANN; VIANDEN, 1979), ou seja,

$$V_{ij} = \frac{\partial^2 V(\mathbf{r})}{\partial x_i \partial x_j}. \quad (9)$$

1.2.2 Constante de Acoplamento de Quadrupolo Nuclear e Momento de Quadrupolo Nuclear

O *momento de quadrupolo nuclear* (NQM, do inglês "*Nuclear Quadrupole Moment*") é uma propriedade intrínseca de cada núcleo, a qual está relacionada com o formato assumido pela distribuição de carga positiva no núcleo. Entre diversas subáreas, o NQM é particularmente

importante em espectroscopia de Mössbauer e ressonância de quadrupolo nuclear³. A Fig. (1) exemplifica como esta distribuição de carga do núcleo pode variar.

Figura 1 – Distribuição de carga positiva de um núclídeo em relação ao seu momento de quadrupolo nuclear (Q).

Fonte: Autoria própria.

Por sua vez, para caracterizar as interações entre o NQM e o EFG utiliza-se uma outra propriedade, chamada *constante de acoplamento de quadrupolo nuclear* (NQCC, do inglês "*Nuclear Quadrupole Coupling Constant*")⁴. Assim, essas três propriedades se relacionam através da seguinte equação (PYYKKÖ, 2001),

$$Q(X) = \frac{\nu_Q(X)}{0,2349647q(X)}, \quad (10)$$

onde $Q(X)$ é o NQM (em mbarns), $\nu_Q(X)$ é o NQCC (em MHz) e $q(X)$ é o EFG (em unidades atômicas, *ua*) para um determinado núcleo X em uma molécula linear.

Então, um dos caminhos usados para se obter valores acurados de NQM necessita tanto de valores acurados de EFG, que são calculados da melhor forma possível, quanto de valores experimentais confiáveis de NQCC em um conjunto de sistemas moleculares contendo o átomo de interesse. Este método molecular pode ser subdividido ainda em direto e indireto.

³Veja mais em J. W. Zwanziger: *Computing Electric Field Gradient Tensors*, em *NMR of Quadrupolar Nuclei in Solid Materials*; R. E. Wasylshen, S. E. Ashbrook e S. Wimperis (Eds); Wiley: United Kingdom, 2012.

⁴Veja mais na seção 1.5.3 do V. I. Bakhmutov: *Solid-state NMR in Materials Science, Principles and Applications* (CRC Press, New York, 2012).

1.3 Conjunto de bases relativísticas e não relativísticas

Com o surgimento de conjuntos de funções de base adaptados para cálculos correlacionados como, por exemplo, os conjuntos cc-pVXZ, onde X está associado com o tamanho (DUNNING, 1989; KENDALL, 1992; WOON et al., 1993), a acurácia dos resultados de cálculos não-relativísticos alcançou valores significativos. Entretanto, o desenvolvimento de conjuntos de base em ambiente relativístico apresenta complicações particulares. Por exemplo, se tornou necessário desenvolver conjuntos de base que descrevessem melhor as regiões mais internas dos átomos e, assim, conseguissem representar corretamente os efeitos da relatividade nestas regiões. Sendo assim, alguns dos pioneiros nessa direção foram Matsuoka e Huzinaga (1987), que tentaram solucionar esse problema simplesmente adicionando expoentes extras aos conjuntos de funções do tipo Gaussiana já existentes. Entretanto, esta proposta não resultou em grande sucesso. Outros conjuntos surgiram logo em seguida, mas ainda apresentavam problemas de descrição de ambos efeitos, o correlacional e o relativístico.

Desta forma, no final da década de 90, Dyall procurou modificar o método pelo qual Dunning produziu seus conjuntos de bases a fim de desenvolver uma versão relativística. Ele desenvolveu três conjuntos: dyall.v2z, dyall.v3z e dyall.v4z (conjuntos de bases de qualidade *double* – ζ , *triple* – ζ e *quadruple* – ζ , respectivamente) (DYALL, 2012). Embora os conjuntos de Dyall tenham resultados significativos no tratamento de efeitos relativísticos, eles ainda apresentam problemas, como o *prolapso variacional*. Tal prolapso ocorre quando um conjunto de base não possui uma descrição satisfatória da região mais próxima aos núcleos e pode levar à obtenção de resultados de energia menores que aqueles obtidos por métodos numéricos acurados (FÆGREI, 2001).

Posteriormente, Haiduke e da Silva (2006a) desenvolveram uma maneira de corrigir o problema do prolapso variacional, produzindo conjuntos relativísticos de funções Gaussianas adaptadas (RAGBS). Finalmente, em 2014, Teodoro e colaboradores complementaram esse conjunto com funções extras de polarização e correlação para atingir qualidade *quadruple* – ζ para todos os elementos dos blocos *s*, *p* e *d*. Além disto, funções difusas adicionais também foram incluídas (versão *aug*, do inglês “*augmented*”). Esse conjunto recebe o nome de Conjunto Relativístico de funções de base Livres de Prolapso de qualidade *quadruple* – ζ (*aug*–) (RPF-4Z) (TEODORO et al., 2014a,b).

2 OBJETIVOS

Basicamente, os principais objetivos gerais desse projeto de mestrado contemplam a determinação de valores acurados para o NQM xenônio ^{131}Xe e a avaliação da qualidade do conjunto de base RPF-4Z para propriedades fundamentais de sistemas diatômicos como, por exemplo, distâncias interatômicas de equilíbrio (r_e), frequências vibracionais harmônicas (ω_e), constantes rotacionais (B_e), constantes de anarmonicidade ($\omega_e x_e$) e constantes de acoplamento vibro-rotacionais (α_e). Posteriormente, o momento de dipolo molecular também foi incluído nesta análise.

Assim, o propósito do cálculo de NQM é avaliar a acurácia do resultado obtido com o formalismo de quatro componentes e o conjunto RPF-4Z em relação ao valor de referência, obtido por Kellö e colaboradores (2001) utilizando uma aproximação relativística de dois componentes. Por sua vez, para a análise comparativa do desempenho do conjunto RPF-4Z no cálculo de propriedades fundamentais, serão também determinados os resultados com outros conjuntos relativísticos alternativos de funções de base como, por exemplo, os conjuntos de qualidade *triple* – ζ e *quadruple* – ζ de Dyall (dyall.v3z e dyall.v4z). Finalmente, objetivamos também estudar a performance do conjunto RPF-4Z, comparando-se a demanda computacional dos cálculos.

3 METODOLOGIA

3.1 Detalhes computacionais

Todos os cálculos foram realizados utilizando-se o formalismo relativístico de quatro componentes, através do pacote computacional DIRAC14 (JENSEN et al., 2014), onde o valor da velocidade da luz utilizado foi de $137,0359998 \text{ ua}$. Além disso, com o fim de diminuir a demanda computacional, as integrais de dois elétrons em termos das funções de componente "small", $(SS|SS)$, foram substituídas por uma correção aproximada (VISSCHER, 1997), um procedimento normalmente utilizado para cálculos desse tipo (SANTIAGO et al., 2014; SANTIAGO; HAIDUKE, 2015). Além disto, todos os conjuntos de base foram utilizados na sua forma descontraída, para eliminar eventuais problemas associados com a aplicação das condições de balanço cinético (REIHER; WOLF, 2009), usadas para gerar as funções do componente "small".

3.1.1 Cálculo do momento de quadrupolo nuclear para o nuclídeo de ^{131}Xe

Primeiramente, para a determinação de NQMs pelo método molecular, é necessário obter valores acurados de EFG através dos cálculos de estrutura eletrônica mais avançados possíveis. Sendo assim, utilizou-se o conjunto de base RPF-4Z para o xenônio e outros conjuntos menores do tipo relativístico (dyall.v3z) e não-relativístico (cc-pVTZ e cc-pVQZ) para os demais átomos. A RPF-4Z para o núcleo de xenônio apresenta um tamanho de $25s21p14d2f1g$. Em geral, as geometrias empregadas nesta etapa são de valores experimentais (LIDE, 2015; LINSTROM; MALLARD, 2016).

Em seguida, foi feita uma análise do conjunto de base do xenônio para verificar se ele necessitaria ser complementado para cálculos acurados de uma propriedade desafiadora como o EFG. Essa análise foi feita por meio de cálculos Hartree-Fock (HF) e DFT, com funcional B3LYP, conjuntamente com Hamiltoniano Dirac-Coulomb (DC), realizados para a molécula de XeH^+ . O limiar na variação do EFG utilizado para a inclusão de qualquer função adicional foi de 0,04%, ou seja, as funções que causaram uma variação maior que esse limiar (quer em cálculos DC-HF ou DC-B3LYP) foram incluídas.

Com o conjunto de base selecionado, calculou-se os EFGs para o núcleo de xenônio em seis diferentes moléculas: XeH^+ , XeCuF , XeCuCl , XeAgF , XeAgCl e XeAuF . Além disso, através dos cálculos HF obteve-se os EFGs analíticos utilizando os Hamiltonianos DC e Dirac-Coulomb-Gaunt (DG). Esta correção do termo de Gaunt foi então adicionada aos demais

cálculos mais avançados incluindo correlação eletrônica (tratamento DC+G). Resultados de EFGs em nível DFT também são analíticos. Porém, a obtenção de correções de correlação eletrônica em níveis mais avançados foi avaliada através da mesma técnica utilizada por Santiago, Teodoro e Haiduke (2014), a *diferença finita por meio da aproximação de dois pontos*,

$$\frac{\partial E_{corr}(\lambda)}{\partial \lambda} \approx \frac{E_{corr}(+\lambda) - E_{corr}(-\lambda)}{2\lambda}, \quad (11)$$

onde E_{corr} é a energia de correlação e λ representa o termo de perturbação incluído no Hamiltoniano para cálculo desta propriedade, com valor de 1×10^{-7} *ua*. Além disto, o espaço ativo compreendido para os cálculos com o método de pares acoplados (CC) foi de -3,5 a 20,0 unidades atômicas, incluindo de 18 a 42 elétrons dependendo da molécula.

Para calcular o NQM, foram utilizadas duas variantes do método molecular: o método direto e o método indireto. O método direto consiste em empregar os EFGs calculados e os valores de NQCC obtidos de fontes experimentais (PETERSON et al., 1991; MICHAUD; GERRY, 2006; COOKE; GERRY, 2004a,b) na eq. (10), uma molécula de cada vez. Por sua vez, o método indireto fornece o valor de NQM através de uma regressão linear dos valores de NQCCs *versus* EFGs.

3.1.2 Cálculo de constantes espectroscópicas e momento de dipolo

Foram realizados cálculos das constantes espectroscópicas para vinte e seis moléculas diatômicas diferentes nos seus respectivos estados fundamentais singlete: AgF, AgH, AuF, AuH, BaO, BaS, BF, BH, CsF, CsCl, CsBr, CsH, CuF, CuH, GaH, InF, InH, KH, NaH, PbO, PbS, RbH, TlF, TlCl, TlBr e TIH. A fim de comparação, utilizou-se três conjuntos de base diferentes: RPF-4Z, dyall.v3z e dyall.v4z.

Sendo assim, primeiramente calculou-se r_e através da localização do ponto de mínimo da curva de energia potencial (CEP) de cada molécula, procedimento discutido e explorado por Teodoro e colaboradores (2015). Foram analisadas as CEP utilizando os tratamentos CCSD, CCSD+T, CCSD(T) e CCSD-T. Esse procedimento foi baseado na utilização de 5 pontos ao redor da região de equilíbrio, espaçados de 0,01 Å. Então, um polinômio de quarta ordem foi ajustado a partir dos resultados de energia obtidos para estes pontos,

$$V(\mathbf{r}) \approx \sum_{n=0}^4 c_n r^n, \quad (12)$$

onde r é a distância interatômica e c_n são os coeficientes da expansão. Assim, através do mínimo da CEP encontramos r_e , enquanto as demais quantidades são dadas pelas relações

$$\omega_e = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{f_2}{\mu}}, \quad (13)$$

$$\alpha_2 = \left(\frac{6B_e^2}{\omega_e} \right) \left(1 + \frac{f_3 r_e}{3f_2} \right), \quad (14)$$

$$\omega_e x_e = \frac{1}{8} B_e r_e^2 \left(\frac{5f_3^2}{3f_2^2} - \frac{f_4}{f_2} \right), \quad (15)$$

$$B_e = \frac{h}{8\pi^2 \mu c r_e^2}, \quad (16)$$

onde μ é a massa reduzida da molécula e as funções f_n são as derivadas de ordem n do polinômio da eq. (12) em termos da distância internuclear,

$$f_n = \left. \frac{d^n V(\mathbf{r})}{dr^n} \right|_{r=r_e}. \quad (17)$$

Os momentos de dipolo foram obtidos através da soma do valor analítico calculado em nível Dirac-Fock-Coulomb com as contribuições de correlação eletrônica em nível DC-CCSD-T, dados pela técnica de diferença finita utilizando a eq. (11), assim como no procedimento de obtenção das correções de correlação eletrônica para os EFGs. O valor da perturbação utilizado para o cálculo do momento de dipolo foi de $1 \times 10^{-6} \text{ ua}$.

3.2 Teorias e formalismos

3.2.1 Formalismos de 4 e 2 componentes

Como dito anteriormente, uma das consequências da equação de Dirac é uma função de onda de quatro componentes. Essa função de onda é chamada de *spinor* para o caso de sistemas monoelétrônicos. Ela pode ser escrita também da forma

$$|\psi_\mu(\mathbf{r}, t)\rangle = \begin{pmatrix} \psi^L(\mathbf{r}, t) \\ \psi^S(\mathbf{r}, t) \end{pmatrix}, \quad (18)$$

onde os índices “L” e “S” denominam as funções “*large*” e “*small*”, respectivamente (vetores coluna 2x1). A diferença nestes tipos de funções está na contribuição delas, ou seja, as funções “*large*” apresentam maior contribuição para a descrição de sistemas formados por partículas do que as funções “*small*”, as quais, por sua vez, são mais relevantes para sistemas de antipartículas. Para o caso independente do tempo, a eq. (18) pode ser escrita como

$$|\psi_\mu(\mathbf{r})\rangle = \begin{pmatrix} \psi^L(\mathbf{r}) \\ \psi^S(\mathbf{r}) \end{pmatrix}. \quad (19)$$

Entretanto, para o caso de um elétron em um átomo, é mais conveniente separar cada *spinor* numa parte radial e outra spin-angular. Nestes casos um *spinor* pode ser reescrito como

$$|\psi_{nkm_j}(\mathbf{r}, \theta, \phi)\rangle = \begin{pmatrix} \psi_{nkm_j}^L(\mathbf{r}, \theta, \phi) \\ \psi_{nkm_j}^S(\mathbf{r}, \theta, \phi) \end{pmatrix}. \quad (20)$$

Pela solução da equação de Dirac⁵, encontra-se que as funções radiais das componentes “*large*” e “*small*” são diferentes. Sendo assim, escrevemos a eq. (20) da seguinte forma

$$|\psi_{nkm_j}(\mathbf{r}, \theta, \phi)\rangle = \frac{1}{r} \begin{pmatrix} P_{nk}(\mathbf{r})\chi_{km_j}(\theta, \phi) \\ iQ_{nk}(\mathbf{r})\chi_{-km_j}(\theta, \phi) \end{pmatrix}, \quad (21)$$

onde o número imaginário i foi introduzido para tornar as componentes radiais reais. Na eq. (21), P_{nk} e Q_{nk} são as funções radiais “*large*” e “*small*”, respectivamente. Da mesma maneira que ocorre no caso não-relativístico, onde as funções de onda são expandidas utilizando conjuntos de funções de base, as funções radiais dos *spinors* no caso relativístico podem ser expandidas num processo análogo. Por sua vez, as funções $\chi_{\pm km_j}(\theta, \phi)$ são termos spin-angulares da forma

⁵Solução da equação de Dirac (capítulo 3) em K. Balasubramanian: *Relativistic Effects in Chemistry Part A, theory and techniques* (John Wiley & Sons, Inc., Arizona, 1997).

$$\chi_{\pm km_j}(\theta, \phi) = \sum_{m_l, m_s} \langle j_1 m_l j_2 m_s | j m_j \rangle Y_l^{m_j - \sigma} \eta^\sigma, \quad (22)$$

onde $\langle j_1 m_l j_2 m_s | j m_j \rangle$ são os *coeficientes de Clebsh-Gordan*, $Y_l^{m_j - \sigma}$ são os *esféricos harmônicos* e η^σ são os *spinors de Pauli*, da forma

$$\eta^{1/2} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad \text{e} \quad \eta^{-1/2} = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}. \quad (23)$$

Para essa solução foram introduzidos o número quântico relativístico k ,

$$k = \begin{cases} j + \frac{1}{2} & \text{se } j = l - \frac{1}{2} \\ -(j - \frac{1}{2}) & \text{se } j = l + \frac{1}{2} \end{cases}, \quad (24)$$

e os números quânticos de momento angular j e m_j , que se relacionam da forma

$$j = 0, \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}, \dots \quad \text{e} \quad m_j = \pm \frac{1}{2}, \pm \frac{3}{2}, \pm \frac{5}{2}, \dots, \pm j. \quad (25)$$

Além disto, os cálculos não-relativísticos comumente utilizam o modelo de núcleo pontual, o qual não corresponde porém a uma representação fiel de núcleos reais. Então, para corrigir isso e obter uma melhor mais descrição apropriada das regiões ao redor dos núcleos, cálculos relativísticos com o formalismo de quatro componentes empregam modelos de núcleo finitos (principalmente o modelo de núcleo Gaussiano).

Outro aspecto importante diz respeito à implementação da equação de Dirac. Diferentemente do caso não-relativístico, onde o princípio variacional é uma excelente ferramenta nos cálculos de energia, nos cálculos relativísticos esse princípio falha devido ao contínuo de energia negativa presente no espectro das soluções da equação de Dirac (REIHER; WOLF, 2009). Isso se torna um problema que pode gerar energias mais baixas que os valores reais, inconsistentes com o sistema em questão. Esse problema é chamado de *colapso variacional*. Para superar esta dificuldade costuma-se utilizar um procedimento chamado *balanço cinético*. Nesse procedimento, escolhe-se um conjunto de funções de base para tratar os componentes “large” da função de onda (analogamente aos cálculos não-relativísticos). Por sua vez, os com-

ponentes "*small*" são gerados a partir dos componentes "*large*", segundo certas condições. Na prática, podemos aproximar a relação entre os dois componentes pela relação

$$|\psi^S\rangle \approx \frac{\hat{\sigma} \cdot \mathbf{p}}{2mc} |\psi^L\rangle. \quad (26)$$

A eq. (26) é obtida através da análise do limite não-relativístico da equação de Dirac⁶. Na geração desses componentes "*small*", devido às características do operador de momento linear $\mathbf{p}$, cada função de base do tipo "*large*" dos *spinors* gera comumente duas funções de base do tipo "*small*", porém com mesmo valor de expoente. Sendo assim, uma função de base do tipo p do componente "*large*" vai gerar, por exemplo, duas funções de base do componente "*small*", uma do tipo s e outra do tipo d . Devido a esse requisito do balanço cinético, o conjunto de base das componentes "*small*" sempre apresentará funções de momento angular maior que o conjunto de base do componente "*large*". Além disso, o número de funções de base do componente "*small*" costuma se tornar muito maior que o das funções do componente "*large*". A Fig. 2 exemplifica graficamente o processo de geração das funções componentes "*small*" a partir das funções do componente "*large*".

Figura 2 – Geração das funções de base do componente "*small*" através das funções do componente "*large*" segundo o balanço cinético. As letras L e S denotam "*large*" e "*small*", respectivamente. As letras s, p, d, f e g representam o momento angular de cada função.

Fonte: Autoria própria. Adaptado de (REIHER; WOLF, 2009).

⁶Veja o capítulo 5 em M. Reiher, A. Wolf: *Relativistic Quantum Chemistry, The fundamental Theory of Molecular Science* (Wiley-VCH, Weinheim, 2009).

Entretanto, apesar dos avanços recentes na criação de algoritmos eficientes para tratar o formalismo relativístico de quatro componentes, o grande número de integrais nesses cálculos ainda exige uma elevada demanda por recursos computacionais. Além disso, os autovalores respectivos às energias negativas (estados de antipartículas) podem afetar os resultados obtidos. Desta maneira, com o intuito de evitar lidar com os estados de energia negativa desses cálculos e aumentar a eficiência computacional, alguns métodos *quasi-relativísticos* foram propostos (NAKAJIMA, 2012).

3.2.2 Transformação de Foldy-Wouthuysen

Como mencionado na seção anterior, a função de onda de Dirac de quatro componentes pode ser transformada em uma função de duas componentes no limite não-relativístico, ou seja, as partículas se separam de suas antipartículas nesse limite. Para que isso seja possível em casos mais gerais, é necessário encontrar uma maneira de transformar o Hamiltoniano matricial de Dirac em uma forma diagonal,

$$\hat{U}\hat{H}_D\hat{U}^{-1} = \begin{pmatrix} \hat{H}_+ & 0 \\ 0 & \hat{H}_- \end{pmatrix}, \quad (27)$$

onde o $\hat{H}_+$ é o Hamiltoniano para os estados de energia positiva, e $\hat{H}_-$ é aquele para os estados de energia negativa. Sendo assim, uma ideia interessante seria encontrar um método que fosse capaz de realizar essa transformação em um regime relativístico. Um desses métodos, criado por Foldy e Wouthuysen (1950), chamado hoje de *transformação de Foldy-Wouthuysen* (FW), separa as funções de Dirac de quatro componentes em dois conjuntos de funções de dois componentes. O que eles mostraram foi que era possível construir uma transformação unitária $\hat{U}$ que converte um *spinor* de quatro componentes em um de dois componentes, tal como

$$\hat{U}_{FW} \begin{pmatrix} \psi^L \\ \psi^S \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \psi^{FW} \\ 0 \end{pmatrix}. \quad (28)$$

Podemos dizer que a transformação unitária FW *desacopla* os componentes "*large*" e "*small*" dos *spinors* de Dirac. Desta forma, a transformação unitária FW para uma partícula livre pode ser escrita como

$$\hat{U}_{FW} = \frac{\hat{\beta}\hat{H} + \hat{E}}{\sqrt{2\hat{E}(mc^2 + \hat{E})}} = \frac{1}{\sqrt{2\hat{E}(mc^2 + \hat{E})}} \begin{pmatrix} \hat{E} + mc^2 & c(\hat{\sigma} \cdot \mathbf{p}) \\ -c(\hat{\sigma} \cdot \mathbf{p}) & \hat{E} + mc^2 \end{pmatrix}, \quad (29)$$

sendo $\hat{E}$ o operador energia.

3.2.3 Transformação de Douglas-Kroll

Além da transformação FW, outra alternativa que trabalha com o desacoplamento do Hamiltoniano é a *transformação de Douglas-Kroll* que, como o próprio nome já diz, foi desenvolvida por Douglas e Kroll (1974). Eles propuseram que, para realizar esse desacoplamento, uma certa transformação unitária deveria expandir o Hamiltoniano em termos do potencial externo (ao invés da velocidade da luz). Além disso, essa operação seria realizada por meio de uma sucessão de transformações unitárias mais simples, da forma

$$\hat{U}_{DK} = \dots \hat{U}_3 \hat{U}_2 \hat{U}_1 \hat{U}_0, \quad (30)$$

onde aplicando-se a eq. (30) no Hamiltoniano de Dirac, obtemos

$$\hat{H}_{DK} = \hat{U}_{DK} \hat{H}_D \hat{U}_{DK}^\dagger = \dots \hat{U}_3 \hat{U}_2 \hat{U}_1 \hat{U}_0 \hat{H}_D \hat{U}_3^\dagger \hat{U}_2^\dagger \hat{U}_1^\dagger \hat{U}_0^\dagger \dots \quad (31)$$

Nesse método, a matriz $\hat{U}_0$ é obtida, primeiramente, através da transformação FW para a partícula livre (NAKAJIMA, 2012).

3.2.4 Hamiltonianos

Mesmo a descrição de um simples elétron através de cálculos relativísticos pode se tornar um problema complicado devido a criação de pares virtuais elétron-pósitron. Assim, para tratar desse problema corretamente, seria necessário usar todo um conjunto de ferramentas matemáticas utilizadas na eletrodinâmica quântica (QED, do inglês "*Quantum Electrodynamics*"), o que é extremamente trabalhoso. Para evitar essa dificuldade, utiliza-se a *aproximação no-pair*, que despreza a criação desses pares virtuais e então despreza efeitos relacionados a interação dos elétrons com as flutuações quânticas de ponto-zero do campo eletromagnético (SAUE, 1995). Além disso, tem-se o problema de que a eq. (5) é válida apenas para sistemas

monoeletrônicos, o que cria a necessidade de estender o Hamiltoniano de Dirac para o caso multieletrônico (sistema com n elétrons e N núcleos). Uma dessas maneiras é dada pela utilização do termo de interação elétron-elétron tradicional na mecânica quântica não-relativística, chamado de *termo de Coulomb*,

$$\hat{V}(i, j) = \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}, \quad (32)$$

onde $|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$ é a distância entre os elétrons i e j (com vetores posição $\mathbf{r}_i$ e $\mathbf{r}_j$). Na realidade, a interação de Coulomb fornece boa descrição na determinação de superfícies de potencial elétrico (SAUE, 1995).

O operador Hamiltoniano multieletrônico pode ser descrito como

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^n \hat{h}_{D;V}(i) + \sum_{i<j}^n \hat{g}(i, j) + \hat{V}_{NN}(I, J), \quad (33)$$

onde $\hat{g}(i, j)$ representa a interação intereletrônica num caso mais geral e $\hat{h}_{D;V}(i)$ é o Hamiltoniano de Dirac juntamente com o potencial de interação elétron-núcleo ($\hat{V}_{eN}$),

$$\hat{h}_{D;V} = \hat{\beta}mc^2 + c \left(\sum_{n=1}^3 \hat{\alpha}_n \mathbf{p}_n \right) + \hat{V}_{eN}, \quad (34)$$

e $\hat{V}_{NN}(I, J)$ é a interação de Coulomb entre os núcleos I e J , da forma

$$\hat{V}_{NN} = \sum_{I<J}^N \frac{Z_I Z_J}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|}, \quad (35)$$

sendo que $\mathbf{R}_I$ e $\mathbf{R}_J$ são os vetores posição destes núcleos. Então, na representação Dirac-Coulomb (DC) da eq. (33), o operador $\hat{g}(i, j)$ é dado por,

$$\hat{g}(i, j) = \hat{V}(i, j) = \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}. \quad (36)$$

Entretanto, no caso relativístico, a interação entre dois elétrons é mais complicada que a descrição dada pelo termo de Coulomb, necessitando por exemplo a inclusão de interações

magnéticas e efeitos de retardação (LINDROTH et al., 1989). Para melhorar esta representação, o operador $\hat{g}(i, j)$ pode ser substituído por um termo denominado *interação de Breit*, da forma

$$\hat{g}^{Breit}(i, j) = \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - \frac{\hat{\alpha}_i \cdot \hat{\alpha}_j}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \frac{(\hat{\alpha}_i \times (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)) \cdot (\hat{\alpha}_j \times (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j))}{2|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|^3}, \quad (37)$$

onde $\hat{\alpha}_i$ e $\hat{\alpha}_j$ são as matrizes de Dirac (DYALL et al., 2007). Para propriedades que dependem fortemente da densidade eletrônica ao redor dos núcleos, como o NQM, faz-se necessário o uso do *termo de Gaunt*, que é o segundo termo da eq. (37). Já o terceiro termo é denominado *termo de retardação*, e a eq. (37) pode ser rearranjada da forma,

$$\hat{g}^{Breit}(i, j) = \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - \frac{\hat{\alpha}_i \cdot \hat{\alpha}_j}{2|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \frac{(\hat{\alpha}_i \cdot (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j))(\hat{\alpha}_j \cdot (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j))}{2|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|^3}. \quad (38)$$

Na realidade, o termo de Gaunt parece apresentar valores significativos apenas ao redor do núcleo (INDELICATO, 1986). Assim, substituindo a eq. (38) na eq. (33), temos o Hamiltoniano de *Dirac-Coulomb-Breit* (DB), $\hat{H}_{DB}$. Entretanto, devido principalmente a forma complicada do termo de retardação, a maioria dos cálculos relativísticos realizados sobre o formalismo de quatro componentes são baseados nas aproximações do Hamiltoniano DC ou no Hamiltoniano *Dirac-Coulomb-Gaunt* (DG).

3.2.5 Correlação eletrônica

3.2.5.1 Teoria dos Pares Acoplados

Das teorias utilizadas na química para tratar de correlação eletrônica, a *teoria de pares acoplados* (CC, do inglês "Coupled Cluster") é uma das mais eficientes (SHAVITT; BARTLETT, 2009). De acordo com a CC, a função de onda é definida como,

$$|\Psi\rangle = e^{\hat{T}}|\Phi_0\rangle, \quad (39)$$

onde $|\Phi_0\rangle$ geralmente denota a função de onda Hartree-Fock e $\hat{T}$ é o *operador de excitação* ou *operador de cluster*, o qual é definido como

$$\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \hat{T}_3 + \dots, \quad (40)$$

sendo $\hat{T}_1$ o operador de todas as excitações simples, $\hat{T}_2$ o operador de todas excitações duplas, e assim por diante. Substituindo a eq. (40) na eq. (39) e tomando a expansão da função exponencial em série, se verifica que a função de onda CC é dada por

$$\begin{aligned} |\Psi\rangle = |\Phi_0\rangle &+ \hat{T}_1|\Phi_0\rangle + \hat{T}_2|\Phi_0\rangle + \cdots + \frac{1}{2}\hat{T}_1^2|\Phi_0\rangle + \hat{T}_1\hat{T}_2|\Phi_0\rangle + \frac{1}{2}\hat{T}_2^2|\Phi_0\rangle + \cdots \\ &+ \frac{1}{3!}\hat{T}_1^3|\Phi_0\rangle + \frac{1}{2}\hat{T}_1^2\hat{T}_2|\Phi_0\rangle + \cdots + \frac{1}{2}\hat{T}_1\hat{T}_2^2|\Phi_0\rangle + \cdots . \end{aligned} \quad (41)$$

Os termos prévios do tipo $\hat{T}_m\Phi_0$ são chamados de conexos, enquanto que os termos de forma $1/2\hat{T}_2^2\Phi_0$ ou $\hat{T}_1\hat{T}_2\Phi_0$ são chamados de desconexos.

O nível mais simples comumente utilizado do método de CC é o método de *pares acoplados com excitações duplas* (CCD), onde o operador de excitação $\hat{T}$ inclui somente $\hat{T}_2$,

$$\hat{T}_{CCD} = \hat{T}_2 \quad \rightarrow \quad |\Psi_{CCD}\rangle = e^{\hat{T}_2}|\Phi_0\rangle. \quad (42)$$

Além disso, uma extensão desse método largamente usada é o método de *pares acoplados com excitações simples e duplas* (CCSD), que trunca o operador de excitação em $\hat{T}_2$, ou seja,

$$\hat{T}_{CCSD} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2. \quad (43)$$

Apesar do método CCSD fornecer resultados confiáveis, ele precisa ser complementado com excitações de maior ordem em certos casos. Uma maneira de fazer isto é truncando o operador de cluster no terceiro termo, $\hat{T}_3$. Esse modelo é chamado de *pares acoplados com excitações simples, duplas e triplas* (CCSDT) (URBAN et al., 1985). Entretanto, este tratamento costuma apresentar uma demanda extremamente elevada por recursos computacionais. Assim, com o fim de tornar o cálculo mais eficiente, alguns métodos de aproximação ao CCSDT foram criados (URBAN et al., 1985; RAGHAVACHARI, et al.; DEEGAN; KNOWLES, 1994), com denominações de CCSD+T, CCSD(T) e CCSD-T. Nestes casos, a descrição do efeito de excitações triplas é dada por meio de expressões baseadas em teoria de perturbação.

3.2.5.2 Teoria de Perturbação

Outra teoria bastante utilizada em química computacional para tratar da correlação eletrônica é a *teoria de perturbação*, desenvolvida por Schrödinger (1926). Nesse texto, trataremos apenas da teoria de perturbação independente do tempo e para sistemas não-degenerados (PEIXOTO, 1988).

A ideia central dessa teoria é que podemos escrever o Hamiltoniano de um sistema físico qualquer da forma

$$\hat{H} = \hat{H}^{(0)} + \hat{H}^{(1)}, \quad (44)$$

onde $\hat{H}^{(0)}$ é o operador correspondente ao sistema *não-perturbado*, para o qual devemos ser capazes de encontrar os respectivos autovalores e autofunções. Além disto, o efeito da perturbação precisa ser pequeno quando comparado ao respectivo autovalor de $\hat{H}^{(0)}$ que estamos considerando.

Assim, se aplicarmos uma perturbação no sistema não-perturbado, obteremos um novo sistema representado pela eq. (44). Dizemos que $\hat{H}^{(1)}$ representa a perturbação sofrida pelo sistema inicial.

Basicamente, nesse método busca-se as energias e as funções de onda do sistema real, caracterizado por $\hat{H}$, através do conhecimento das autofunções e autovalores do sistema não-perturbado. Para esse procedimento, imagina-se uma aplicação gradual da perturbação no sistema $\hat{H}^{(0)}$, através da equação

$$\hat{H} = \hat{H}^{(0)} + \lambda \hat{H}^{(1)}, \quad (45)$$

onde λ é um parâmetro que pode assumir valores entre 0 e 1, onde $\lambda = 0$ corresponde ao sistema não-perturbado e $\lambda = 1$ corresponde ao sistema real.

Então, o Hamiltoniano $\hat{H}^{(0)}$ é escolhido de forma que a expressão

$$\hat{H}^{(0)}|\psi_n^{(0)}\rangle = E_n^{(0)}|\psi_n^{(0)}\rangle \quad (46)$$

possa ser resolvida. Entretanto, a equação para o sistema real, da forma $\hat{H}|\psi_n\rangle = (\hat{H}^{(0)} +$

$\lambda \hat{H}^{(1)}|\psi_n\rangle = E_n|\psi_n\rangle$, não pode ser resolvida a princípio. Para resolvê-la, a teoria da perturbação diz que, como o Hamiltoniano $\hat{H}$ depende de λ , então $|\psi_n\rangle$ e E_n serão funções deste parâmetro. Dessa maneira, podemos expandí-los em séries de Taylor, da forma

$$\begin{aligned} |\psi_n\rangle &= |\psi_n^{(0)}\rangle + \lambda|\psi_n^{(1)}\rangle + \lambda^2|\psi_n^{(2)}\rangle + \dots \\ \text{e} \\ E_n &= E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \dots, \end{aligned} \quad (47)$$

onde, quando aplicamos a condição $\lambda = 0$ obtemos $|\psi_n\rangle = |\psi_n^{(0)}\rangle$ e $E_n = E_n^{(0)}$, ou seja, os resultados para o sistema não-perturbado. Assim, substituindo as eqs. (47) na equação $\hat{H}^{(0)} + \lambda \hat{H}^{(1)}|\psi_n\rangle = E_n|\psi_n\rangle$ e rearranjando os termos de igual potência de λ , obtemos

$$\begin{aligned} &\hat{H}^{(0)}|\psi_n^{(0)}\rangle + (\hat{H}^{(1)}|\psi_n^{(0)}\rangle + \hat{H}^{(0)}|\psi_n^{(1)}\rangle)\lambda + (\hat{H}^{(0)}|\psi_n^{(2)}\rangle + \hat{H}^{(1)}|\psi_n^{(1)}\rangle)\lambda^2 + \dots \\ &= E_n^{(0)}|\psi_n^{(0)}\rangle + (E_n^{(1)}|\psi_n^{(0)}\rangle + E_n^{(0)}|\psi_n^{(1)}\rangle)\lambda + (E_n^{(2)}|\psi_n^{(0)}\rangle + E_n^{(1)}|\psi_n^{(1)}\rangle + E_n^{(0)}|\psi_n^{(2)}\rangle)\lambda^2 + \dots \end{aligned} \quad (48)$$

onde $|\psi_n^{(1)}\rangle, |\psi_n^{(2)}\rangle, \dots$ e $E_n^{(1)}, E_n^{(2)}, \dots$ são as correções de ordem 1, 2, ..., respectivamente, para a função de onda e a energia do sistema real que estamos buscando.

Então, igualando os termos de mesma potência de λ na expressão acima, ficamos com

$$\hat{H}^{(0)}|\psi_n^{(0)}\rangle = E_n^{(0)}|\psi_n^{(0)}\rangle, \quad (49)$$

$$\hat{H}^{(1)}|\psi_n^{(0)}\rangle + \hat{H}^{(0)}|\psi_n^{(1)}\rangle = E_n^{(1)}|\psi_n^{(0)}\rangle + E_n^{(0)}|\psi_n^{(1)}\rangle \quad (50)$$

$$\hat{H}^{(0)}|\psi_n^{(2)}\rangle + \hat{H}^{(1)}|\psi_n^{(1)}\rangle = E_n^{(2)}|\psi_n^{(0)}\rangle + E_n^{(1)}|\psi_n^{(1)}\rangle + E_n^{(0)}|\psi_n^{(2)}\rangle \quad (51)$$

$\vdots$

Assim, para encontrar a correção de primeira ordem para a energia $E_n^{(1)}$, multiplicamos a eq. (50) por $|\psi_m^{(0)*}\rangle$, integramos por todo o espaço tomando $m = n$. O valor da correção de primeira ordem encontrado é

$$E_n^{(1)} = \langle \psi_n^{(0)} | \hat{H}^{(1)} | \psi_n^{(0)} \rangle. \quad (52)$$

Nota-se que a correção de primeira ordem para a energia é o valor médio da perturbação $\hat{H}^{(1)}$ sobre uma função de onda não perturbada. Ademais, para encontrar o valor de $|\psi_n^{(1)}\rangle$, a expandimos em termos da função de onda não perturbada $|\psi_m^{(0)}\rangle$ e tomamos $m \neq n$.

Realizando procedimentos análogos para a eq. (51), encontramos a correção de segunda ordem para a energia, da forma

$$E_n^{(2)} = \sum_{m \neq n} \frac{|\langle \psi_m^{(0)} | \hat{H}^{(1)} | \psi_n^{(0)} \rangle|^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}}. \quad (53)$$

Considerando a ideia central da teoria de perturbação, outros métodos dela derivados foram criados para tratar sistemas com partículas que interagem entre si como, por exemplo, átomos e moléculas. Um desses métodos, que foi proposto por Møller e Plesset (1934), chama-se *teoria de perturbação Møller-Plesset* (MP). O ponto chave da MP é que ela assume que o Hamiltoniano do sistema não perturbado é um somatório dos operadores monoeletrônicos de Fock, da forma

$$\hat{H}^{(0)} \equiv \sum_{i=1}^n \hat{f}(i), \quad (54)$$

e, conseqüentemente, a autofunção para o sistema não perturbado é a função de Hartree-Fock do estado fundamental Φ_0 , ou seja, um determinante de Slater de spin-orbitais (LEVINE, 1999).

Assim, a correção de primeira ordem para a energia no caso da MP é $E_0^{(1)} = \langle \psi_0^{(0)} | \hat{H}^{(1)} | \psi_0^{(0)} \rangle = \langle \Phi_0 | \hat{H}^{(1)} | \Phi_0 \rangle$. Além disso, a soma da correção de ordem zero e da correção de primeira ordem para a energia do estado fundamental é igual a energia Hartree-Fock, $E_{HF} = E_0^{(0)} + E_0^{(1)}$. Portanto, para cálculos MP com correções de segunda ordem para a energia do estado fundamental, a eq. (53) torna-se

$$E_0^{(2)} = \sum_{m \neq 0} \frac{|\langle \psi_m^{(0)} | \hat{H}^{(1)} | \Phi_0 \rangle|^2}{E_0^{(0)} - E_m^{(0)}}. \quad (55)$$

Por fim, o somatório da energia Hartree-Fock e a correção de energia de segunda ordem para o estado fundamental, $(E_{HF} + E_0^{(2)})$, é denominado MP2. Incluindo as correções de terceira e quarta ordem, obtém-se os resultados MP3 e MP4, respectivamente.

3.2.5.3 Teoria da Funcional de Densidade

Tanto a teoria de Pares Acoplados quanto a teoria de Perturbação tem como ponto em comum a tentativa de obter aproximações satisfatórias para a função de onda exata do sistema e então, através dela, obter todas as informações possíveis. Mas essa abordagem esbarra em algumas dificuldades, como, por exemplo, encontrar a função de onda real do sistema contendo muitos elétrons geralmente é uma tarefa árdua (esta função depende da posição de todos os elétrons e núcleos do sistema). Desta forma, alguns pesquisadores procuraram alternativas ao tratamento por meio de funções de onda. Um dessas alternativas, formalizada em 1964 por Hohenberg e Kohn (HK) (HOHENBERG; KOHN, 1964), foi a *teoria do funcional de densidade* (DFT, do inglês "*Density Functional Theory*") (na realidade, Thomas e Fermi (FERMI, 1928; THOMAS, 1927) já haviam aplicado a ideia de se obter informações sobre um sistema multi-eletrônico através da densidade eletrônica sem um embasamento formal).

De acordo com Born (1926), a função de onda Ψ não é um observável. Ela só tem um significado físico quando seu valor em módulo é elevado ao quadrado. Por exemplo, para um sistema com n partículas que somente se deslocam em uma coordenada (x) temos

$$|\Psi(x_1, x_2, \dots, x_n)|^2 dx_1 dx_2 \dots dx_n, \quad (56)$$

o que representa a probabilidade de encontrar a partícula 1, entre x_1 e $x_1 + dx_1$, de encontrar a partícula 2 entre x_2 e $x_2 + dx_2$, e assim por diante. A eq. (56) é definida como *densidade de probabilidade*. Estendendo esse conceito (PARR; YANG, 1989), a densidade eletrônica $\rho(\mathbf{r})$ de um sistema multieletrônico é definida como

$$\rho(\mathbf{r}) = n \int \dots \int \Psi(s_1 \mathbf{r}_1, s_2 \mathbf{r}_2, \dots, s_n \mathbf{r}_n)^* \Psi(s_1 \mathbf{r}_1, s_2 \mathbf{r}_2, \dots, s_n \mathbf{r}_n) ds_1 ds_2 d\mathbf{r}_2 \dots ds_n d\mathbf{r}_n, \quad (57)$$

onde s denota a coordenada de spin dos elétrons.

A eq. (57) mostra uma relação direta entre a função de onda e a densidade eletrônica de um sistema de n elétrons. Assim, conhecendo a densidade eletrônica do estado fundamental (ρ_0), determina-se o *potencial externo* $\hat{V}_{ext}$ e, conseqüentemente, todos os termos no Hamiltoniano são conhecidos. Resumidamente, temos que

$$\rho_0 \Rightarrow \{n, Z_A, R_A\} \Rightarrow \hat{H} \Rightarrow \Psi_0 \Rightarrow E_0 \quad (\text{e todas as outras propriedades}), \quad (58)$$

onde n é o número de elétrons, Z_A é a carga do núcleo e R_A é a posição do núcleo no espaço. Essa é a ideia central da DFT: obter todas as informações possíveis do sistema através da densidade eletrônica e não mais da função de onda.

Como a densidade eletrônica é uma função espacial, dizemos que a energia total do estado fundamental é um *funcional da densidade*, ou seja, ela é uma função que depende de outra função. Dessa maneira, podemos escrever a energia total como

$$E_0[\rho_0] = T[\rho_0] + E_{ee}[\rho_0] + E_{Ne}[\rho_0], \quad (59)$$

onde $T[\rho_0]$ é o funcional de energia cinética, $E_{ee}[\rho_0]$ representa o funcional da repulsão elétron-elétron e $E_{Ne}[\rho_0]$ é o funcional de atração núcleo-elétron. Como $E_{Ne}[\rho_0]$ é conhecido mas $T[\rho_0]$ e $E_{ee}[\rho_0]$ não são, agrupamos os dois últimos termos e reorganizamos a eq. (59) da forma

$$E_0[\rho_0] = F_{HK}[\rho_0] + E_{Ne}[\rho_0], \quad (60)$$

onde

$$F_{HK} = T[\rho_0] + E_{ee}[\rho_0], \quad (61)$$

é definido como *funcional de Hohenberg-Kohn*. A questão é encontrar ρ_0 para que se possa encontrar a energia total e, conseqüentemente, as demais propriedades. A fim de resolver esse problema, Kohn e Sham desenvolveram um método de se encontrar ρ_0 e, através dela, encontrar E_0 (KOHN; SHAM, 1965).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Momento de quadrupolo nuclear para o ^{131}Xe

4.1.1 Incremento no conjunto de bases do xenônio

A investigação prévia do conjunto de bases RPF-4Z para o xenônio foi feita na molécula de XeH^+ para analisar se era preciso complementá-la com mais funções com o fim de obter resultados mais acurados de EFG (o conjunto de base adotado para o hidrogênio foi do tipo cc-pVQZ). A Tabela 1 apresenta os valores de EFGs durante esse estudo de convergência da RPF-4Z através da adição de funções mais internas (*tight*) e funções difusas (*diffuse*) nas várias simetrias (*s*, *p*, *d*, ...). Os expoentes destas funções adicionais são encontrados via extrapolação, por meio dos parâmetros que definem tais conjuntos de base (HAIDUKE; DA SILVA, 2006b).

Nesse estudo de convergência da RPF-4Z para o átomo de xenônio (de acordo com o limiar de 0,04% de variação), foram incluídas no total nove funções *tight* do tipo *f* (expoentes das funções: 1,09834741200, 2,26426341300, 4,46541733033, 8,54053271264, 16,0596318909, 30,0991234181, 57,0006306732, 110,573980088 e 222,747894798) e duas funções *tight* do tipo *g* (expoente das funções: 0,828386778196 e 1,76202594276). Assim, os cálculos de valores analíticos de EFG foram realizados com um conjunto de 25s21p14d11f3g funções "large" para o xenônio. Entretanto, funções Gaussianas do tipo *p* e do tipo *d* de altos expoentes podem causar perturbações numéricas na determinação das contribuições de correlação eletrônica estimadas para o EFG (HAIDUKE et al., 2006; TEODORO; HAIDUKE, 2013). Então, um posterior estudo comparativo entre os valores de EFG obtidos analiticamente via cálculos DC-HF e valores encontrados através da técnica de diferença finita foi realizado. Dessa última análise constatou-se que apenas uma função do tipo *p tight* deveria ser removida para obter-se resultados numericamente confiáveis. Sendo assim, os cálculos realizados posteriormente com a técnica de diferenças finitas utilizaram um conjunto de 25s20p14d11f3g funções "large" para o átomo de xenônio.

Tabela 1 – Valores de EFG (em unidades atômicas) no núcleo de ^{131}Xe para a molécula de XeH^+ (conjunto de base cc-pVQZ para o H) durante o estudo de convergência da base RPF-4Z com adição de funções do tipo *tight* e funções do tipo *diffuse*.

Conjunto de base	DC-HF		DC-B3LYP	
	q	Δq	q	Δq
25s21p14d2f1g ^a	14,160		14,253	
+1 <i>tight s</i>	14,159	0,000	14,253	0,000
+2 <i>tight s</i>	14,159	0,000	14,253	0,000
+1 <i>tight p</i>	14,161	0,002	14,254	0,001
+2 <i>tight p</i>	14,161	0,000	14,254	0,000
+1 <i>tight d</i>	14,158	-0,002	14,251	-0,002
+2 <i>tight d</i>	14,158	0,000	14,250	-0,002
+1 <i>tight f^b</i>	14,145	-0,015	14,238	-0,015
+2 <i>tight f^b</i>	14,150	0,005	14,239	0,002
+3 <i>tight f^b</i>	14,156	0,006	14,242	0,002
+4 <i>tight f^b</i>	14,151	-0,005	14,237	-0,005
+5 <i>tight f^b</i>	14,141	-0,010	14,226	-0,012
+6 <i>tight f^b</i>	14,135	-0,006	14,219	-0,006
+7 <i>tight f^b</i>	14,129	-0,006	14,214	-0,005
+8 <i>tight f^b</i>	14,121	-0,008	14,207	-0,007
+9 <i>tight f^b</i>	14,116	-0,005	14,202	-0,005
+10 <i>tight f</i>	14,112	-0,004	14,200	-0,002
+11 <i>tight f</i>	14,111	-0,001	14,199	-0,001
+1 <i>tight g^b</i>	14,113	-0,003	14,195	-0,007
+2 <i>tight g^b</i>	14,108	-0,005	14,190	-0,005
+3 <i>tight g</i>	14,104	-0,004	14,186	-0,004
+4 <i>tight g</i>	14,100	-0,004	14,182	-0,003
+1 <i>diffuse s</i>	14,161	0,001	14,253	0,000
+2 <i>diffuse s</i>	14,161	0,000	14,253	0,000
+1 <i>diffuse p</i>	14,160	0,001	14,254	0,001
+2 <i>diffuse p</i>	14,160	0,000	14,254	0,000
+1 <i>diffuse d</i>	14,160	0,000	14,252	-0,001
+2 <i>diffuse d</i>	14,160	0,000	14,252	0,000
+1 <i>diffuse f</i>	14,116	-0,001	14,201	-0,001
+2 <i>diffuse f</i>	14,116	0,000	14,201	0,000
+1 <i>diffuse g</i>	14,109	0,001	14,190	0,000
+2 <i>diffuse g</i>	14,109	0,000	14,190	0,000
25s21p14d11f3g ^c	14,108		14,190	

^aConjunto RPF-4Z original para o átomo de xenônio.

^bFunções selecionadas.

^cConjunto RPF-4Z incrementado com as funções selecionadas.

Fonte: Autoria própria.

Por sua vez, os conjuntos de base selecionados para os outros elementos em cada molécula, usados nos demais cálculos aqui realizados, estão listadas na Tabela 2.

Tabela 2 – Conjuntos de base selecionados para os outros átomos de cada molécula.

$(Xe - M - X)^a$	M	X
XeCuF	cc-pVTZ	cc-pVTZ
XeCuCl	cc-pVTZ	cc-pVTZ
XeAgF	dyall.v3z	cc-pVTZ
XeAgCl	dyall.v3z	cc-pVTZ
XeAuF	dyall.v3z	cc-pVTZ

^aM se refere a um metal (Cu, Ag ou Au) e X representa um halogênio (F ou Cl).

Fonte: Autoria própria.

4.1.2 Gradiente de campo elétrico

Os EFGs para as seis moléculas diferentes foram calculados em diferentes níveis teóricos (DC-HF, DG-HF, DC-B3LYP, DC+G-MP2, DC+G-CCSD, DC+G-CCSD(T) e DC+G-CCSD-T) e estão listados na Tabela 3. Pode-se perceber que o termo de Gaunt conduz a um decréscimo nos valores de EFG, cuja maior contribuição relativa é para a molécula de XeAuF (0,9%). Além disso, percebe-se também que a contribuição da correlação eletrônica tende a aumentar os valores dos EFGs, exceto para XeH⁺.

Outro ponto importante a ser discutido é a limitação do tamanho do espaço ativo escolhido. Essa limitação causa um desvio em relação ao valor obtido pelo cálculo com o espaço ativo completo. Assim, para contabilizar este efeito, incluiu-se uma correção aos valores de EFGs obtidos pelos métodos CCSD e suas variações, a qual foi estimada através da seguinte relação

$$\Delta q_{CCSD} = (q_{MP2, maior} - q_{MP2}), \quad (62)$$

onde $q_{MP2, maior}$ é a contribuição do EFG obtida com o espaço ativo maior (contabilizando todos os spinors ocupados e os virtuais com energia até 100 *u.a.*) e q_{MP2} é a contribuição obtida pelo cálculo com o mesmo espaço ativo estabelecido para os cálculos CC. Nota-se que houve uma modificação em relação a equação proposta por Stralen e Visscher (2003). Essa modificação foi escolhida de acordo com um ensaio que fizemos para a molécula de XeH⁺, onde empregamos um espaço ativo incluindo todos os spinors com energia entre -9 a 20 *u.a.*. Os EFGs obtidos

nesse teste em níveis DC+G-CCSD(T) e DC+G-CCSD-T coincidiram satisfatoriamente com aqueles obtidos com o espaço ativo menor, com erros de aproximadamente 0,2%.

Tabela 3 – Valores de EFG (em u.a.) no núcleo de xenônio para diferentes níveis teóricos.

Moléculas	DC-HF ^a	DG-HF ^a	DC-B3LYP ^a	DC+G-MP2 ^b	DC+G-MP2 ^c	DC+G-CCSD ^d	DC+G-CCSD(T) ^d	DC+G-CCSD-T ^d
XeH ⁺	14,1081	14,0399	14,1898	13,4987	13,2064	13,9268	13,7828	13,7820
XeCuF	2,3486	2,3303	3,5547	3,5061	3,4656	3,0411	3,1908	3,1995
XeCuCl	2,2943	2,2770	3,4019	3,3860	3,3462	2,9393	3,0744	3,0824
XeAgF	2,3228	2,3042	3,3724	3,3196	3,2621	3,0011	3,1120	3,1162
XeAgCl	2,2245	2,2072	3,1703	3,1496	3,0967	2,8343	2,9380	2,9396
XeAuF	4,1316	4,0933	5,2310	5,3438	5,2093	4,8946	4,9823	4,9875

^aValores analíticos do EFG.

^bSoma do valor do EFG calculado em nível DG-HF com o valor da contribuição de correlação eletrônica obtida com o espaço ativo maior.

^cSoma do valor do EFG calculado em nível DG-HF com o valor da contribuição de correlação eletrônica obtida pelo respectivo método.

^dSoma do valor do EFG calculado em nível DG-HF com o valor da contribuição de correlação eletrônica obtida pelo respectivo método e a correção com o espaço ativo completo.

Fonte: Autoria própria.

Sendo assim, os valores dos EFGs dos cálculos de CCSD, CCSD(T) e CCSD-T na Tabela 3 são dados pelos valores analíticos, calculados através do método DG-HF, somados com as respectivas contribuição de correlação eletrônica e a correção dada pela eq. (62).

4.1.3 NQCC e cálculo de NQM

Os valores experimentais dos NQCCs, dos comprimentos de ligação e o número de elétrons incluídos no espaço ativo de cada molécula estão dispostos na Tabela 4. Uma pequena correção foi adicionada ao NQCC da molécula de XeH⁺ para encontrar o NQCC de equilíbrio, pois o dado experimental foi determinado no estado vibracional fundamental ($\nu = 0$). Sendo assim, estimou-se o valor dessa correção através dos dados obtidos do artigo de Kellö e colaboradores (2001) e a sua contribuição relativa foi de somente 0,3%. Entretanto, tal correção não foi aplicada para os NQCCs das demais moléculas devido à complexidade de sua obtenção, principalmente em sistemas triatômicos. De qualquer maneira, espera-se que esta contribuição seja desprezível no caso das demais moléculas.

Tabela 4 – Comprimentos de ligação (em ângström), NQCCs (em MHz) no núcleo de ^{131}Xe e elétrons incluídos no espaço ativo considerado.

Moléculas	$r(\text{Xe} - M)$	$r(M - X)$	NQCC	Elétrons ^a
$\text{XeH}^{+b,c}$	1,6028		-370,55	18
XeCuF^d	2,4327	1,754	-87,78	42
XeCuCl^d	2,471	2,058	-81,4	42
XeAgF^e	2,6633	1,9799	-82,85	42
XeAgCl^e	2,7106	2,2714	-78,17	42
XeAuF^f	2,5483	1,918	-134,54	42

^aNúmero de elétrons incluídos no espaço ativo considerado.

^bPara a molécula de XeH^+ , a distância $\text{Xe} - M$ representa $\text{Xe} - H$. Nos outros casos, M se refere ao átomo metálico.

^cObtido da referência Kellö e colaboradores. (2001).

^dObtido da referência Michaud e Gerry. (2006).

^eObtido da referência Cooke e Gerry. (2004a).

^fObtido da referência Cooke e Gerry. (2004b).

Fonte: Autoria própria.

Como dito anteriormente, o cálculo do NQM para o ^{131}Xe foi realizado por dois métodos, o direto e o indireto. Pelo método direto, realiza-se uma combinação do EFG calculado e do NQCC experimental através da eq. (10), uma molécula de cada vez, resultando numa estimativa individual para o NQM. Por sua vez, no método indireto foi feita uma regressão linear dos valores experimentais de NQCC *versus* EFG obtidos por meio de vários níveis de cálculos considerados a partir dos dados das seis moléculas. Então, o NQM é obtido através do coeficiente angular da reta ajustada. Os valores dos NQM obtidos pelo método direto e indireto estão listados na Tabela 5.

Fazendo uma análise destes resultados, nota-se um decréscimo nos valores de NQM calculados pelo método DG-HF em relação ao método DC-HF. Além disso, a inclusão dos efeitos de correlação eletrônica (DFT-B3LYP, MP2, CCSD, ...) aumenta significativamente os valores de NQM em relação ao cálculo HF, exceto para a molécula de XeH^+ no método direto e pelos valores encontrados via método indireto. Por sua vez, o efeito da inclusão das substituições triplas perturbativas nos cálculos CCSD, leva a uma correção máxima de 5% no método direto (para molécula de XeCuF). Por fim, uma análise dos resultados do diagnóstico T1 (LEE; TAYLOR, 1989) das moléculas mostra valores menores que 0,05, o que está dentro do esperado para sistemas contendo metais de transição (JIANG et al., 2012).

Tabela 5 – Valores de NQM (em mbarn) no núcleo de ^{131}Xe calculados através de diferentes níveis teóricos com os métodos direto e indireto.

Moléculas	DC-HF	DG-HF	DC-B3LYP	DC+G-MP2 ^a	DC+G-MP2	DC+G-CCSD	DC+G-CCSD(T)	DC+G-CCSD-T
XeH ⁺	-111,8	-112,3	-111,1	-116,8	-119,4	-113,2	-114,4	-114,4
XeCuF	-159,1	-160,3	-105,1	-106,6	-107,8	-122,8	-117,1	-116,8
XeCuCl	-151,0	-152,1	-101,8	-102,3	-103,5	-117,9	-112,7	-112,4
XeAgF	-151,8	-153,0	-104,6	-106,2	-108,1	-117,5	-113,3	-113,2
XeAgCl	-149,6	-150,7	-104,9	-105,6	-107,4	-117,4	-113,2	-113,2
XeAuF	-138,6	-139,9	-109,5	-107,2	-109,4	-117,0	-114,9	-114,8
Média	-143,6	-144,7	-106,2	-107,4	-109,4	-117,6	-114,3	-114,1
DAM ^b	12,3	12,4	2,8	3,1	3,5	1,8	1,2	1,2
Regressão linear^c	-103,7	-104,1	-113,3	-120,7	-123,6	-111,7	-114,5	-114,6
R ^{2c}	0,9990	0,9989	0,9998	0,9996	0,9997	0,9998	0,9999	0,9999
Coeficiente linear (MHz) ^c	-27,84	-28,11	6,81	12,94	13,70	-5,19	0,17	0,37

^aResultados obtidos com o espaço atômico maior.

^bDesvio absoluto médio.

^cResultados obtidos pelo método indireto.

Fonte: Autoria própria.

Nota-se também que os resultados obtidos pelo método direto se tornam confiáveis somente quando as substituições triplas perturbativas são consideradas nos cálculos CCSD (CCSD(T) e CCSD-T). Neste caso, a concordância com os valores do método indireto, que é mais robusto, passa a ser satisfatória.

Além disto, mesmo tratamentos não tão avançados de estrutura eletrônica como HF ou DFT-B3LYP, são capazes de fornecer melhores estimativas para o NQM quando se usa o método indireto, embora os valores do intercepto para ambos indiquem que há erros sistemáticos nesses cálculos de EFG (estes interceptos deveriam ser idealmente iguais a zero). A Fig. 3 mostra o gráfico com a regressão linear dos valores de NQCC experimentais contra EFG calculados em nível DC+G-CCSD-T.

Figura 3 – Regressão linear dos valores experimentais de NQCC *versus* EFGs calculados no nível DC+G-CCSD-T para as seis moléculas selecionadas.

Fonte: Autoria própria.

Por fim, obteve-se os valores recomendados de NQM para ^{131}Xe de -114,5 e -114,6 mbarns por meio dos tratamentos CCSD(T) e CCSD-T, respectivamente, segundo o método indireto. Esses resultados desviaram cerca de 0,2% e 0,4% dos respectivos dados obtidos pelo método direto e os valores dos coeficientes de determinação (0,9999) em conjunto com os diminutos interceptos (0,2 e 0,4 MHz) de ambos os tratamentos também corroboram a qualidade destas determinações. Além disso, fazendo uma análise mais detalhada dos resultados em comparação com o valor de referência, nota-se que provavelmente houve um cancelamento de erros nos cálculos de EFG realizados por Kellö e colaboradores, que resultaram em um NQM para ^{131}Xe de -114 mbarns. Além do conjunto de base utilizado nesse trabalho ser mais completo que o conjunto adotado por eles, selecionamos um tratamento relativístico mais avançado para os cálculos (formalismo de quatro componentes), incluindo ainda o termo de Gaunt, que apresenta um desvio mínimo de 0,5% nos cálculos de EFGs, e utilizamos 4 moléculas a mais que no trabalho de referência. Sendo assim, se apenas a correção de Gaunt já levou à uma variação de 0,5%, somando esse valor com os desvios dos outros fatores, encontramos um resultado maior que 1%. Logo, o erro de 1% mencionado por Kellö e colaboradores em sua determinação do NQM pelo método molecular está subestimado, e a concordância do NQM estimado por eles com o valor deste estudo somente ocorreu por um fortuito cancelamento de erros em seus cálculos de EFG.

Portanto, selecionando o resultado alcançado com o método CCSD-T e considerando as possíveis fontes de erro ainda existentes em nossa determinação de EFGs, nós indicamos o valor de -114,6(1,1) mbarn para o NQM do ^{131}Xe como novo valor de referência. Esses

resultados foram publicados na *Chemical Physics Letters* (CANELLA et al., 2016), e podem ser acessados pelo link: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cplett.2016.08.031>.

4.2 Propriedades fundamentais de moléculas diatômicas

4.2.1 Especificações computacionais

Os cálculos das constantes espectroscópicas foram realizados para vinte e seis moléculas (AgF, AgH, AuF, AuH, BaO, BaS, BF, BH, CsF, CsCl, CsBr, CsH, CuF, CuH, GaH, InF, InH, KH, NaH, PbO, PbS, RbH, TlF, TlCl, TlBr e TlH), todas no estado fundamental singleto. Um estudo para selecionar o espaço ativo para cada molécula foi realizado através de um cálculo prévio DC-HF, onde as três bases (RPF-4Z, dyall.v3z e dyall.v4z) foram utilizadas em suas formas descontraiadas. O número de funções presentes em cada elemento de cada molécula está listado na Tabela A1, na seção “Apêndice”. O espaço ativo selecionado e o número de elétrons incluídos neste espaço estão listados na Tabela 6.

Tabela 6 – Espaço ativo selecionado e o número de elétrons incluídos neste espaço para cada molécula diatômica.

Moléculas	Espaço ativo (u.a.)	n° elétrons
AgF	-3,00 a 20,0	24
AgH	-3,00 a 20,0	18
AuF	-3,00 a 20,0	40
AuH	-3,00 a 20,0	34
BaO	-1,50 a 30,0	16
BaS	-1,60 a 30,0	16
BF	-5,00 a 20,0	10
BH	-5,00 a 20,0	4
CsH	-5,00 a 20,0	20
CsF	-1,50 a 30,0	16
CsBr	-1,50 a 30,0	16
CsCl	-1,50 a 30,0	16
CuF	-3,00 a 20,0	18
CuH	-3,00 a 20,0	12
GaH	-5,00 a 20,0	20
InF	-5,00 a 20,0	26
InH	-5,00 a 20,0	20
KH	-5,00 a 20,0	10
NaH	-5,00 a 20,0	10
PbO	-4,75 a 30,0	26
PbS	-4,75 a 30,0	26
RbH	-5,00 a 20,0	20
TlBr	-1,50 a 30,0	20
TlCl	-1,50 a 30,0	20
TlF	-1,50 a 30,0	20
TlH	-5,00 a 20,0	20

Fonte: Autoria própria.

4.2.2 Comparações entre conjuntos de bases

Os valores das constantes espectroscópicas foram obtidos através das eqs. (16). As funções f_n necessárias para estes cálculos foram auferidas através do ajuste polinomial da CEP de cada molécula, geradas pelo gráfico de energia *versus* a distância interatômica. Foram obtidos os valores das cinco propriedades para cada combinação distinta de método (CCSD, CCSD(T) e CCSD-T) e conjunto de funções de base (RPF-4Z, dyall.v3z e dyall.v4z). Para evitar o excesso de tabelas no texto (pois seria uma tabela para cada molécula, totalizando em 26 tabelas), calculamos os desvios absolutos médios (DAM) das propriedades obtidas com os cálculos DC-CCSD-T para todas as moléculas, e os resultados estão dispostos na Tabela 7. Os valores de desvio máximo (DA_{max}), desvio mínimo (DA_{min}) e raiz do valor quadrático médio dos

desvios ou RMS (*Root Mean Square* - DA_{RMS}) também estão apresentados nesta tabela.

Tabela 7 – Valores de desvio absoluto médio (DAM), desvio máximo (DA_{max}), desvio mínimo (DA_{min}), e raiz do valor quadrático médio dos desvios (DA_{RMS}) para as propriedades r_e , ω_e e $\omega_e x_e$ calculados em nível teórico CCSD-T para as vinte e seis moléculas. Os valores de desvios absolutos foram calculados em relação aos valores experimentais retirados de (LIDE, 2015).

Base	r_e (Å)				ω_e (cm ⁻¹)				$\omega_e x_e$ (cm ⁻¹)			
	DAM	DA_{RMS}	DA_{max}	DA_{min}	DAM	DA_{RMS}	DA_{max}	DA_{min}	DAM	DA_{RMS}	DA_{max}	DA_{min}
RPF-4Z	0,011	0,015	0,023	-0,035	12,48	18,42	17,15	-42,71	1,05	1,84	6,01	-2,58
dyall.v4z	0,009	0,012	0,011	-0,032	10,65	15,82	9,08	-40,50	1,13	2,24	6,52	-7,88
dyall.v3z	0,013	0,018	0,006	-0,039	9,55	12,46	20,90	-29,82	1,32	2,73	5,57	-11,21

Fonte: Autoria própria.

Obs: Os resultados obtidos em níveis teóricos CCSD, CCSD+T e CCSD(T) estão apresentados nas tabelas do apêndice (Tabelas A2 – A4).

Uma análise mais ampla dos resultados mostra a tendência dos desvios é diferente para as três constantes espectroscópicas. Por exemplo, no caso da distância de equilíbrio, r_e , a RPF-4Z apresenta um valor de desvio médio que está entre as bases dyall.v3z e dyall.v4z. Já para a frequência de vibração harmônica, ω_e , a RPF-4Z apresenta o pior resultado em relação às outras bases. Entretanto, para a constante de anarmonicidade, $\omega_e x_e$, a RPF-4Z foi a base que apresentou os melhores resultados. Finalmente, certo cuidado deve ser tomado durante a análise das frequências vibracionais uma vez que os melhores resultados obtidos com dyall.v3z em relação aqueles com dyall.v4z sugere fortemente que está havendo algum tipo de cancelamento de erros para esta propriedade, que pode inviabilizar seu uso neste estudo comparativo.

Apesar da RPF-4Z ter apresentado um valor de desvio médio para a distância de equilíbrio que se encontra entre os valores obtidos com a dyall.v3z e dyall.v4z, a diferença entre esses desvios é de apenas 0,002 Å. Considerando que o menor valor de distância de equilíbrio ocorre para a molécula de BH (1,23217 Å) e o maior é aquele para a molécula de CsBr (3,07225 Å), essa diferença de 0,002 Å equivale a 0,16% e 0,06%, respectivamente. De forma análoga, a diferença também é bem pequena para frequências vibracionais, indo de 0,08% para a molécula de BH e 1,3% para a molécula de CsBr. Como essa diferença ainda leva a valores muito próximos para as três bases, precisamos olhar conjuntamente para outro indicador: o custo computacional. A Tabela 8 mostra a média do tempo necessário para os cálculos DC-CCSD-T com os três

conjuntos de base.

Tabela 8 – Média do tempo dos cálculos DC-CCSD-T realizados para cada molécula (h = horas). Os intervalos de tempo menores que 5 minutos estão representados como ***.

Molécula	RPF-4Z	dyall.v4z	dyall.v3z
AuF	21,0 h	72,0 h	7,6 h
AuH	10,5 h	39,0 h	3,8 h
TlBr	24,0 h	33,0 h	7,0 h
CsBr	8,7 h	26,0 h	3,5 h
PbS	13,5 h	24,5 h	4,5 h
AgF	7,0 h	24,3 h	2,8 h
PbO	13,3 h	22,0 h	4,2 h
TlCl	13,5 h	19,5 h	3,8 h
BaS	5,3 h	19,0 h	2,0 h
TlF	16,0 h	17,0 h	3,3 h
BaO	4,8 h	16,7 h	2,0 h
CsCl	5,8 h	14,8 h	1,8 h
CsF	4,5 h	13,5 h	1,5 h
AgH	2,7 h	12,0 h	1,2 h
TlH	6,0 h	11,5 h	1,8 h
CuF	5,0 h	11,5 h	1,8 h
InF	3,0 h	6,0 h	0,8 h
CuH	2,0 h	4,8 h	0,8 h
RbH	1,3 h	4,5 h	0,6 h
KH	0,4 h	3,2 h	0,2 h
InH	1,0 h	2,5 h	0,3 h
GaH	0,6 h	1,5 h	0,2 h
NaH	0,2 h	1,4 h	0,1 h
BF	0,7 h	1,2 h	0,1 h
BH	0,2 h	0,2 h	***

Fonte: Autoria própria.

Da análise da Tabela 8 podemos notar algumas tendências. Primeiramente, nota-se que a RPF se mostrou superior ao conjunto dyall.v4z em relação ao tempo computacional, resultando em menor tempo de cálculo para quase todas as moléculas estudadas. Porém, comparando-se com o conjunto dyall.v3z o tempo computacional dos cálculos foi maior, como já se era esperado devido ao número de funções de cada base. Sendo assim, quanto maior a diferença no número total de funções utilizadas para cada molécula, maior a diferença de custo computacional. Por exemplo, no caso da molécula de AuF temos uma diferença de 79 funções *large* (384 funções para a RPF-4Z e 463 funções para a dyall.v4z) entre as bases RPF-4Z e DYALL-4Z, o que leva a um custo computacional 3,4 vezes maior. Já, para a molécula de BH, temos um aumento de apenas 10 funções no conjunto dyall.v4z, e consequentemente o

tempo computacional para ambas as bases é equivalente.

Como é possível notar, grande parte da tabela periódica foi abordada neste trabalho, exceto pela família do nitrogênio. Ainda assim, escolhemos moléculas que compreendem três elementos dos metais de transição, em cujos casos os efeitos relativísticos podem ser bastante significativos, como o cobre, a prata e o ouro. Por esses resultados podemos concluir que, em relação ao custo computacional, o conjunto RPF-4Z se apresenta superior ao conjunto dyall.v4z, mostrando tempos de cálculo muito menores para as mesmas moléculas. Já, em relação à acurácia dos resultados (que podemos retirar dos desvios médios), podemos ver que ela se apresenta como competitiva à alternativa dyall.v4z, uma vez que a diferença de valores dos desvios é menor que 1%. Entretanto, temos que levar em conta também a base dyall.v3z. Apesar desta apresentar os maiores erros em geral (exceto pelas frequências vibracionais), ela foi a base que resultou nos menores tempos computacionais em todos os cálculos, apresentando resultados até 10 vezes mais rápido que os do conjunto dyall.v4z (para a molécula de AuH).

4.2.2.1 Momento de dipolo

O cálculo do momento de dipolo foi realizado apenas para aquelas moléculas cujo valor experimental foi encontrado. Os resultados apresentados na Tabela 9 foram determinados na geometria experimental de equilíbrio.

Como pode-se notar, os momentos de dipolo calculados com o conjunto RPF-4Z estão em melhor acordo em relação aos dados experimentais (LIDE, 2015; LINSTROM; MALLARD, 2016) que aqueles dados pelas bases dyall.v3z e dyall.v4z para a maioria das moléculas, exceto para aquelas que contém o elemento tálio e para o PbS. Entretanto, os desvios absolutos dados pelo conjunto RPF-4Z neste três casos foram pequenos, menores que 0,12 *D*. Desta maneira, o melhor desempenho geral destes novos conjuntos para esta propriedade se refletem no menor erro absoluto médio encontrado na análise comparativa (0,16 *D*).

5 CONCLUSÃO

Nesse projeto de mestrado foi estudado o conjunto relativístico de funções de base livre de prolapso de qualidade *quadruple* – ζ , RPF-4Z. Utilizou-se esse conjunto para o cálculo tanto de propriedades que dependem fortemente da densidade eletrônica nas proximidades dos núcleos (EFG), quanto de propriedades mais afetadas pelos elétrons de valência (constantes espectroscópicas e momento de dipolo).

A primeira parte do trabalho visou a determinação do NQM para o ^{131}Xe através de cálculos acurados de EFG para seis moléculas diferentes. O valor de referência utilizado como comparação, -114(1) mbarn, foi obtido por Kellö e Pykkö (2001) segundo cálculos de EFG com métodos menos avançados e um menor grupo de moléculas. O resultado obtido aqui não variou muito em relação ao de referência, e uma análise mais detalhada mostrou que houve cancelamento de erros no trabalho de Kellö e Pykkö. Portanto, considerando os cálculos obtidos nesse trabalho em nível CCSD-T, nós recomendamos um NQM de -114,6(1,1) mbarn para o núcleo de ^{131}Xe como novo valor de referência.

Além desse estudo, foi conduzida também uma investigação da qualidade do conjunto de base RPF-4Z para o cálculo de constantes espectroscópicas e de momento de dipolo em comparação com as bases de Dyal (dyall.v4z e dyall.v3z). Pelos resultados obtidos através das vinte e seis moléculas escolhidas, a RPF-4Z mostrou-se, no geral, comparável à base dyall.v4z e superior ao conjunto dyall.v3z em termos de acurácia de resultados para geometrias e propriedades espectroscópicas. O conjunto RPF-4Z têm apresentado ainda um excelente desempenho para a previsão de momentos de dipolo. Finalmente, RPF-4Z foi mais eficiente que dyall.v4z quando se considerou a demanda por recursos computacionais, chegando a apresentar uma redução quatro vezes no tempo de processamento para alguns sistemas.

REFERÊNCIAS

- BORN, M. Zur Quantenmechanik der Stoßvorgänge **Z. Phys.**, v. 37, p. 863, 1926.
- CANELLA, G. A.; SANTIAGO, R. T.; HAIDUKE, R. L. A. Accurate determination of the nuclear quadrupole moment of xenon from the molecular method. **Chem. Phys. Lett.**, v. 660, p. 228-232, 2016.
- COOKE, S. A.; GERRY, M. C. L. Insights into the xenon-silver halide interaction from a rotational spectroscopy study of XeAgF and XeAgCl. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, v. 6, p. 3248-3256, 2004a.
- COOKE, S. A.; GERRY, M. C. L. XeAuF. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 126, p. 17000-17008, 2004b.
- DEEGAN, M. J. O.; KNOWLES, P. J. Perturbative corrections to account for triple excitations in closed and open shell coupled cluster theories. **Chem. Phys. Lett.**, v. 227, p. 321-326, 1994.
- DIRAC, a relativistic ab initio electronic structure program, Release DIRAC14, 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. Salek, B. Schimmelpfennig, J. Sikkema, A. J. Thorvaldsen, J. Thyssen, J. van Stralen, S. Villaume, O. Visser, T. Winther, and S. Yamamoto, 2014, veja <<http://www.diracprogram.org>>. Acesso em: 19 de novembro de 2016.
- DIRAC, P. A. M. The quantum theory of the electron. **Proc. R. Soc. A**, v. 117, n. 778, p. 610-624, 1928.
- DOUGLAS, M.; KROLL, N. M. Quantum electrodynamical corrections to the fine structure of helium. **Ann. Phys.**, v. 82, p. 89, 1974.
- DUNNING, T. H. Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. I. the atoms boron through neon and hydrogen. **J. Chem. Phys.**, v. 90, n. 2, p. 1007-1023, 1989.
- DYALL, K. G. Relativistic double-zeta, triple-zeta and quadruple-zeta basis sets for the 7p elements, with atomic and molecular applications. **Theor. Chem. Acc.**, v. 131, n. 3, p. 1-20, 2012.

DYALL, K. G.; FÆGRI Jr. K. **Introduction to relativistic quantum chemistry**. New York: Oxford University Press Inc., p. 530, 2007.

FÆGRI, Jr. K. Relativistic Gaussian basis sets for the elements K – Uuo. **Theor. Chem. Acc.**, v. 105, p. 252-258, 2001.

FERMI, E. Eine Statistische Methode zur Bestimmung einiger Eigenschaften des Atoms und ihre Anwendung auf die Theorie des periodischen Systems der Elemente, **Z. Phys.**, v. 48, p. 73-79, 1928.

FOLDY, L. L.; WOUTHUYSEN, S. On the Dirac Theory of Spin 1/2 Particles and Its Non-Relativistic Limit. **A. Phys. Rev.**, v. 78, p. 29, 1950.

GAGLIARDI, L.; ROOS, B. O. Quantum chemical calculations show that the uranium molecule U₂ has a quintuple bond. **Nature (London)**, v. 433, p. 848, 2005.

HAIDUKE, R. L. A.; DA SILVA, A. B. F.; VISSCHER, L. The nuclear electric quadrupole moment of Antimony from the molecular method. **J. Chem. Phys.**, v. 125, 2006.

HAIDUKE, R. L. A.; DA SILVA, A. B. F.; 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. **J. Comp. Chem.**, v. 27, n. 16, p. 1970-1979, 2006a. DOI:[10.1002/j.20500](https://doi.org/10.1002/j.20500).

HAIDUKE, R. L. A.; DA SILVA, A. B. F.; 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. **J. Comp. Chem.**, v. 27, n. 1, p. 61-71, 2006b. DOI:[10.1002/jcc.20321](https://doi.org/10.1002/jcc.20321).

HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous Electron Gas. **Phys. Rev. B**, v. 136, n. 3B, p. B864-B871, 1964.

INDELICATO, P. Effects of the Breit interaction on the 1s binding energy of superheavy elements. *J. Phys. B: At Mol. Opt. Phys.*, v. 19, p. 1719-1730, 1986.

JIANG, W.; DEYONKER, N. J.; WILSON, A. K. Multireference character for 3d transition-metal-containing molecules. **J. Chem. Theory Comput.**, v. 8, p. 460-468, 2012.

KAUFMANN, E. N.; VIANDEN, R. J. The electric field gradient in noncubic metals. **Rev. Mod. Phys.**, v. 51, p. 161, 1979.

KELLÖ, V.; PYYKKÖ, P.; SADLEJ, A. J. Nuclear quadrupole moments of Kr and Xe from molecular data. **Chem. Phys. Lett.**, v. 346, p. 155-159, 2001.

KENDALL, R. A.; DUNNING, T. H.; HARRISON, R. J. Electron affinities of the first-row atoms revisited. systematic basis sets and wave functions. **J. Chem. Phys.**, v. 96, n. 9, p. 6796-6806, 1992.

KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. **Phys. Rev.**, v. 140, n. 4A, p. A1133-A1138, 1965.

LEE, T. J.; TAYLOR, P. R. A diagnostic for determining the quality of the single-reference electron correlation methods. **Int. J. Quantum Chem.**, 1989, p. 199-207.

LEVINE, I. N. **Quantum chemistry**. Prentice Hall, 5th edition, 1999.

LIDE, D. R. **Spectroscopy constants of diatomic molecules in CRC handbook of chemistry and physics**. Florida: Boca Raton, 96th ed., 2015, <<http://www.hbcpnetbase.com/>>. Acesso em: 9 de maio de 2016.

LINDROTH, E.; MATERNSSON-PENDRILL, A.; YNNERMAN, A.; ÖSTER, P. Self-consistent treatment of the Breit interaction, with application to the electric dipole moment in thallium. *J. Phys. B: Mol. Opt. Phys.*, v. 22, p. 2447-2464, 1989.

LINSTROM, P. J.; MALLARD, W. G., Eds.; NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69; National Institute of Standards and Technology: Gaithersburg, MD, 20899. veja <<http://webbook.nist.gov>>. Acesso em: 19 de novembro de 2016.

MATSUOKA, O.; HUZINAGA, S. Relativistic well-tempered gaussian basis sets. **Chem. Phys. Lett.**, v. 140, n. 6, p. 567-571, 1987.

MICHAUD, J. M.; GERRY, M. C. L. XeCu covalent bonding in XeCuF and XeCuCl, characterized by Fourier transform microwave spectroscopy supported by quantum chemical Calculations. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 128, p. 7613-7621, 2006.

MØLLER, C.; PLESSET, M. A. Note on an approximation treatment for many-electron systems. **Phys. Rev.**, v. 46, p. 618-622, 1934.

NAKAJIMA, T. The Douglas-Kroll-Hess approach. **Chem. Rev.**, v. 112, p. 385-402, 2012.

PARR, R. G.; YANG, W. **Density functional theory of atoms and molecules**. Oxford: Oxford University Press, 1989, 333 p.

- PEIXOTO, E. M. A. **Teoria quântica**. São Paulo: E. M. A., 1988, 291 p.
- PETERSON, K. A.; PETRMICHL, R. H.; MCCLAIN, R. L. Submillimeter wave spectroscopy of XeH^+ and XeD^+ . **J. Chem. Phys.**, v. 95, p. 2352, 1991.
- PITZER, K. S. Relativistic effects on chemical properties. **Acc. Chem.Res.**, v. 12, n. 8, p. 271-276, 1979.
- PYYKKÖ, P.; DESCLAUX, J. P. Relativity and the periodic system of elements. **Acc. of Chem. Res.**, v. 12, n. 8, p. 276-281, 1979.
- PYYKKÖ, P. Relativistic effects in structural chemistry **Chem. Rev.**, v. 88, p. 563, 1988.
- PYYKKÖ, P. Spectroscopic nuclear quadrupole moments. **Mol. Phys.**, v. 99, n. 19, p. 1617-1629, 2001.
- PYYKKÖ, P. Theoretical chemistry of gold. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 43, n. 34, p. 4412-4456, 2004.
- RAGHAVACHARI, K.; TRUCKS, G. W.; POPL, J. A.; HEAD-GORDON, M. A Fifth-order Perturbation Comparison of Electron Correlation Theories. **Chem. Phys. Lett.**, v. 157, n. 6, p. 479-483, 1989.
- REIHER, M.; WOLF, A. **Relativistic quantum chemistry: the fundamental theory of molecular science**. Weinheim: Wiley-VCH, p. 670, 2009.
- SANTIAGO, R. T.; TEODORO, T. Q.; HAIDUKE, R. L. A. The nuclear electric quadrupole moment of copper. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, v. 16, p. 11590, 2014.
- SANTIAGO, R. T.; HAIDUKE, R. L. A. Nuclear electric quadrupole moment of gold from the molecular method. **Phys. Rev. A**, v. 91, 2015.
- SAUE, T. Principles and Applications of Relativistic Molecular Calculations. Tese (Doctor of Scientiarium) - Department of Chemistry, University of Oslo, Oslo, 1995.
- SCHRÖDINGER, E. Quantization as an eigenvalue problem., **Ann. Physik**, v. 80, 437, 1926.
- SHAVITT, I.; BARTLETT, R. J. **Many-body Methods in Chemistry and Physics**. New York:Cambridge University Press, 2009.
- STRALEN, J. N. P. V.; VISSCHER, L. Molecular relativistic electric field gradient calculations suggest revision of the value of the nuclear electric quadrupole moment of 127I. **Mol. Phys.**, v. 101, n. 13, p. 2115-2124, 2003.

STRANGE, P. **Relativistic quantum mechanics**: with applications in condensed matter and atomic physics. United Kingdom: Press Syndicate of the University of Cambridge, p. 594, 1998.

TEODORO, T. Q.; HAIDUKE, R. L. A. **Phys. Rev. A: Mol., Opt. Phys.**, v. 88, 2013.

TEODORO, T. K.; DA SILVA, A. B. F.; HAIDUKE, R. L. A. Relativistic Prolapse-Free Gaussian Basis Set of Quadruple- ζ Quality: (*aug*–) RPF-4Z. I. The *s*– and *p*–Block Elements, **J. Chem. Theor. Comput.**, v. 10 (9), p. 3800-3806, 2014a.

TEODORO, T. K.; DA SILVA, A. B. F.; HAIDUKE, R. L. A. Relativistic Prolapse-Free Gaussian Basis Set of Quadruple- ζ Quality: (*aug*–) RPF-4Z. II. The *d*–Block Elements, **J. Chem. Theor. Comput.**, v. 10 (11), p. 4761-4764, 2014b.

TEODORO, T. Q.; HAIDUKE, R. L. A.; DAMMALAPATI, U.; KNOOP, S.; VISSCHER, L. The ground-state potential energy curve of the radium dimer from relativistic coupled cluster calculations. *J. Chem. Phys.*, v. 143, 2015.

THOMAS, L. H. The Calculation of Atomic Fields. Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society., v. 23, p. 542-548, 1927.

URBAN, M.; JOZEF, N.; COLE, S. J.; BARTLETT, R. J. Towards a full CCSDT model for electron correlation. **J. chem. Phys.**, v.83, p. 4041-2026, 1985.

VISSCHER, L. Approximate molecular relativistic Dirac-Coulomb calculations using a simple Coulombic correction. **Theor. Chem. Acc.**, v. 98, p. 68-70, 1997.

WOON, D. E.; DUNNING, T. H. Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. III. the atoms aluminum through argon. **J. Chem. Phys.**, v. 98, n. 2, p. 1358–1371, 1993.

APÊNDICE

Todas as tabelas presentes nesse apêndice são de autoria própria.

Tabela A1 – Elementos contidos nas moléculas selecionadas com suas respectivas massas e os respectivos números de funções contidas em cada conjunto de bases.

Elemento	Massa (em quilogramas)	RPF-4Z	dyall.v4z	dyall.v3z
H	$1,67 \times 10^{-27}$	8s3p2d1f	11f3p2d1f	9s2p1d
B	$1,83 \times 10^{-26}$	14s9p3d2f1g	18s10p3d2f1g	14s8p2d1f
O	$2,66 \times 10^{-26}$	14s9p3d2f1g	18s10p3d2f1g	14s8p2d1f
F	$3,15 \times 10^{-26}$	14s9p3d2f1g	18s10p3d2f1g	14s8p2d1f
Na	$3,82 \times 10^{-26}$	18s11p3d2f1g	25s15p6d4f2g	19s12p4d2f
S	$5,32 \times 10^{-26}$	18s13p3d2f1g	24s14p3d2f1g	18s11p2d1f
Cl	$5,89 \times 10^{-26}$	18s13p3d2f1g	24s14p3d2f1g	18s11p2d1f
K	$6,47 \times 10^{-26}$	21s15p6d2f1g	31s21p6d4f2g	24s17p4d2f
Cu	$1,04 \times 10^{-25}$	21s15p11d3f2g1h	30s20p12d7f3g2h	23s16p9d3f2g
Ga	$1,14 \times 10^{-25}$	21s17p11d2f1g	30s21p13d2f1g	23s16p10d1f
Br	$1,33 \times 10^{-25}$	21s17p11d2f1g	30s21p13d2f1g	23s16p10d1f
Rb	$1,41 \times 10^{-25}$	25s19p12d2f1g	34s25p15d4f2g	29s21p13d2f
Ag	$1,78 \times 10^{-25}$	25s19p14d3f2g1h	33s25p17d4f3g2h	28s20p13d3f2g
In	$1,91 \times 10^{-25}$	25s21p14d2f1g	33s27p18d2f1g	28s21p15d1f
Cs	$2,21 \times 10^{-25}$	30s23p15d4f1g	37s30p19d4f2g	32s25p16d2f
Ba	$2,29 \times 10^{-25}$	30s23p15d4f1g	35s30p19d4f3g	31s24p16d3f
Au	$3,27 \times 10^{-25}$	30s24p18d12f2g1h	34s30p19d13f4g2h	30s24p15d11f2g
Tl	$3,40 \times 10^{-25}$	30s27p18d13f1g	34s31p21d14f1g	30s26p17d11f
Pb	$3,44 \times 10^{-25}$	30s27p18d13f1g	34s31p21d14f1g	30s26p17d11f

Tabela A2 – Valores de desvio absoluto médio (DAM), desvio máximo (DA_{max}), desvio mínimo (DA_{min}), e raiz do valor quadrático médio dos desvios (DA_{RMS}) para as propriedades r_e , ω_e e $\omega_e x_e$ calculados em nível teórico CCSD para as vinte e seis moléculas. Os valores de desvios absolutos foram calculados em relação aos valores experimentais retirados de (LIDE, 2015).

Base	r_e (Å)				ω_e (cm ⁻¹)				$\omega_e x_e$ (cm ⁻¹)			
	DAM	DA_{RMS}	DA_{max}	DA_{min}	DAM	DA_{RMS}	DA_{max}	DA_{min}	DAM	DA_{RMS}	DA_{max}	DA_{min}
RPF-4Z	0,012	0,016	0,024	-0,042	13,14	17,30	16,38	-38,32	1,04	2,05	7,58	-0,83
dyall.v4z	0,010	0,014	0,018	-0,037	11,89	16,85	17,40	-48,76	0,98	2,03	6,42	-6,89
dyall.v3z	0,023	0,059	0,015	-0,028	8,57	12,74	37,61	-30,86	1,20	2,50	5,58	-9,72

Tabela A3 – Valores de desvio absoluto médio (DAM), desvio máximo (DA_{max}), desvio mínimo (DA_{min}), e raiz do valor quadrático médio dos desvios (DA_{RMS}) para as propriedades r_e , ω_e e $\omega_e x_e$ calculados em nível teórico CCSD+T para as vinte e seis moléculas. Os valores de desvios absolutos foram calculados em relação aos valores experimentais retirados de (LIDE, 2015).

Base	r_e (Å)				ω_e (cm ⁻¹)				$\omega_e x_e$ (cm ⁻¹)			
	DAM	DA_{RMS}	DA_{max}	DA_{min}	DAM	DA_{RMS}	DA_{max}	DA_{min}	DAM	DA_{RMS}	DA_{max}	DA_{min}
RPF-4Z	0,013	0,018	0,029	-0,046	14,62	21,99	23,98	-77,42	1,15	2,12	7,10	-3,59
dyall.v4z	0,011	0,015	0,019	-0,046	12,71	20,03	30,08	-68,36	1,22	2,45	7,00	-8,88
dyall.v3z	0,016	0,020	0,017	-0,053	13,11	17,55	36,26	-47,27	1,26	2,62	5,47	-10,93

Tabela A4 – Valores de desvio absoluto médio (DAM), desvio máximo (DA_{max}), desvio mínimo (DA_{min}), e raiz do valor quadrático médio dos desvios (DA_{RMS}) para as propriedades r_e , ω_e e $\omega_e x_e$ calculados em nível teórico CCSD(T) para as vinte e seis moléculas. Os valores de desvios absolutos foram calculados em relação aos valores experimentais retirados de (LIDE, 2015).

Base	r_e (Å)				ω_e (cm ⁻¹)				$\omega_e x_e$ (cm ⁻¹)			
	DAM	DA_{RMS}	DA_{max}	DA_{min}	DAM	DA_{RMS}	DA_{max}	DA_{min}	DAM	DA_{RMS}	DA_{max}	DA_{min}
RPF-4Z	0,012	0,016	0,029	-0,035	11,92	17,12	17,11	-40,94	0,94	1,79	5,99	-2,68
dyall.v4z	0,009	0,013	0,012	-0,033	9,92	14,43	10,22	-40,71	1,10	2,21	6,17	-8,08
dyall.v3z	0,013	0,018	0,006	-0,040	9,06	11,26	20,75	-27,39	1,29	2,71	5,54	-11,15

Tabela A5 – Valores de distâncias de equilíbrio, r_e , calculadas em nível DC-CCSD-T para as vinte e seis moléculas. Todos os valores estão em angström.

Molécula	Exp.	Conjuntos de base		
		dyall.v3z	dyall.v4z	RPF-4Z
AgF	1,983	1,979	1,979	1,977
AgH	1,618	1,611	1,610	1,604
AuF	1,918	1,916	1,914	1,911
AuH	1,524	1,521	1,518	1,514
BaO	1,940	1,978	1,972	1,972
BaS	2,507	2,542	2,521	2,536
BF	1,263	1,271	1,267	1,267
BH	1,232	1,236	1,233	1,233
CsBr	3,072	3,110	3,100	3,107
CsCl	2,906	2,935	2,928	2,927
CsF	2,345	2,372	2,361	2,366
CsH	2,494	2,508	2,499	2,497
CuF	1,745	1,740	1,738	1,739
CuH	1,463	1,458	1,453	1,452
GaH	1,663	1,667	1,657	1,659
InF	1,985	2,005	1,987	1,988
InH	1,838	1,845	1,826	1,821
KH	2,243	2,252	2,248	2,243
NaH	1,887	1,886	1,887	1,892
PbO	1,922	1,919	1,927	1,916
PbS	2,287	2,301	2,292	2,291
RbH	2,367	2,370	2,370	2,364
TlBr	2,618	2,646	2,634	2,635
TlCl	2,485	2,507	2,496	2,456
TlF	2,084	2,095	2,089	2,086
TlH	1,870	1,871	1,868	1,863

Tabela A6 – Valores de frequências vibracionais harmônicas, ω_e , calculadas em nível DC-CCSD-T para as vinte e seis moléculas. Todos os valores estão em cm^{-1} .

Molécula	Exp.	Conjuntos de base		
		dyall.v3z	dyall.v4z	RPF-4Z
AgF	513,4	518,7	519,0	519,5
AgH	1759,9	1777,0	1781,1	1802,6
AuF	539,4	569,2	570,7	576,5
AuH	2305,0	2315,7	2332,9	2344,9
BaO	669,8	663,9	667,3	671,7
BaS	379,4	373,6	376,9	374,1
BF	1402,2	1392,2	1398,5	1397,4
BH	2366,7	2351,6	2357,6	2364,8
CsBr	149,7	147,4	147,7	146,7
CsCl	214,2	212,0	212,1	212,5
CsF	352,6	346,1	349,9	346,5
CsH	891,0	889,7	884,5	884,2
CuF	622,7	626,4	625,2	624,7
CuH	1941,3	1951,6	1971,1	1979,0
GaH	1604,5	1586,4	1622,0	1587,4
InF	535,3	532,7	548,0	536,6
InH	1476,0	1455,1	1516,5	1492,2
KH	983,6	987,6	984,2	992,2
NaH	1172,2	1178,5	1176,2	1165,3
PbO	721,0	749,6	752,0	755,7
PbS	429,4	425,6	433,9	435,8
RbH	936,9	939,9	928,6	939,8
TlBr	192,1	188,5	191,2	190,2
TlCl	284,7	280,7	284,5	278,7
TlF	477,3	468,8	478,8	482,3
TlH	1390,7	1371,4	1385,0	1411,0

Tabela A7 – Valores de constantes de anarmonicidade, $\omega_e x_e$, calculadas em nível DC-CCSD-T para as vinte e seis moléculas. Todos os valores estão em cm^{-1} .

Molécula	Exp.	Conjuntos de base		
		dyall.v3z	dyall.v4z	RPF-4Z
AgF	2,59	2,64	2,62	2,55
AgH	34,06	33,84	34,47	36,64
AuF	2,71	3,07	2,72	2,92
AuH	43,12	43,70	51,00	42,48
BaO	2,03	2,32	2,22	1,95
BaS	0,88	0,91	0,94	0,90
BF	11,82	11,27	12,01	11,90
BH	49,34	47,54	48,55	48,21
CsBr	0,37	0,75	0,59	0,22
CsCl	0,73	0,77	0,77	0,72
CsF	1,62	1,48	1,50	1,68
CsH	12,90	10,47	14,07	6,89
CuF	3,95	3,46	3,38	3,36
CuH	37,51	38,92	41,19	40,07
GaH	28,77	24,27	30,78	25,82
InF	2,60	2,58	2,96	2,81
InH	25,61	20,04	26,47	26,92
KH	14,30	15,34	15,23	15,94
NaH	19,72	19,93	19,78	19,75
PbO	3,54	2,39	2,09	2,22
PbS	1,30	1,20	1,25	1,05
RbH	14,21	15,81	12,89	13,92
TlBr	0,39	0,39	0,24	0,50
TlCl	0,86	0,65	0,87	0,67
TlF	2,30	2,30	2,51	2,17
TlH	22,7	33,9	16,2	18,1