Amanda Ribeiro Guimarães

**Funções de Base Gaussianas Geradas pelo Método da Coordenada Geradora
Aplicadas em Cálculos Quânticos Moleculares**

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

Área de concentração: Físico-Química

Orientador: Albérico Borges Ferreira da Silva

Exemplar revisado

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

São Carlos

2018

Agradecimentos

Dedico esta tese àqueles que contribuíram de forma direta ou indireta para a realização deste trabalho. Agradeço ao Prof Albérico Borges Ferreira da Silva pela credibilidade e por ter confiado este projeto a mim. Ao Instituto de Química de São Carlos por prover a estrutura e recursos necessários ao desenvolvimento desta pesquisa.

De todo o coração agradeço a meus pais Raimundo Neto e Raimunda Maria por toda dedicação, amor e incentivo. Ao meu melhor amigo e marido Raphaël Pomadere por ser a luz que ilumina os meus dias. À Alexandre Ribeiro Guimarães, meu irmão amado. Aos amigos de São Luís, São Carlos, Curitiba, Hendaia e Londres o meu muito obrigada, merci, milesker, thank you so much, cheers...

Resumo

O conjunto de funções de base gaussianas, o p-GCHF, foi gerado para os átomos Na, Al, Si, P, S e Cl pelo Método da Coordenada Geradora (MCG) através da expansão integral polinomial para discretizar (DIP) as equações de Griffin-Hill-Wheeler-Hartree-Fock (GHW-HF). A base p-GCHF, do tipo 7Z, foi contraída por meio do programa Contract que opera segundo os preceitos de contração de Davidson. O processo de contração resultou em 9 funções do tipo *s* e 7 funções *p* para os átomos de Na e Mg e 9 funções *s* e 8 funções *p* para os átomos de Al, Si, P, S e Cl. Expoentes de polarização foram gerados através do programa Polarization em nível CISD para os átomos de H, B, C, N, O, F, Na, Mg, Al, Si, P, S e Cl. Foram necessários não mais do que 2p1d expoentes de polarização para compor a base p-GCHF para o átomo de H, 2d1f para os átomos da primeira fila e 3d2f, para os átomos da segunda fila da tabela periódica. Cálculos moleculares revelaram que a base p-GCHF é competitiva em energia com as bases cc-pVQZ e cc-pV5Z, entretanto apresentando custos computacionais bem menores que as mencionadas bases de Dunning. Análises das frequências vibracionais e das geometrias de otimização dos pontos estacionários, tanto mínimos quanto de estado de transição, também apontam similaridades entre o conjunto de base p-GCHF e a base cc-pVQZ, porém com diferenças de tempos de CPU que apontam a base gerada pelo MCG como computacionalmente vantajosa. Um conjunto de base capaz de descrever um dado sistema de maneira equivalente à célebres conjuntos de base da literatura, mas trazendo consigo o benefício da economia de tempo computacional é absolutamente oportuno principalmente àqueles que têm como objeto de estudo moléculas com um número considerável de átomos.

Palavras-chave: Método da Coordenada Geradora, Discretização Integral Polinomial, Contração, Polarização, Energia, Geometria de Otimização, Frequência Vibracional.

Abstract

The gaussian basis sets p-GCHF was generated for a set of atoms from Na to Cl through the Generator Coordinate Method (GCM) based on a polynomial integral expansion to discretize the Griffin-Wheeler-Hartree-Fock equations. The p-GCHF is a 7z type basis sets and was contracted through the Contract program, which works based on the Davidson's contraction model. The contraction process provided a set of 9s7p functions for Na and Mg atoms and 9s8p functions for Al, Si, P, S e Cl atoms. Polarization exponents were acquired through the Polarization program at CISD level of theory for H, B, C, N, O, F, Na, Mg, Al, Si, P, S e Cl atoms. No more than 2p1d polarization exponents were necessary to compose the p-GCHF basis set for hydrogen atom, 2d1f for the first row of the periodic table and 3d2f for the second row. Molecular calculations show that p-GCHF works like cc-pVQZ and cc-pV5Z basis sets but with smaller computational demands than the Dunning's ones. Vibrational frequency analysis and optimization geometry of the stationary points (minimum as well as transition state), revealed similarities between p-GCHF and cc-pVQZ basis sets, but again with the GCM basis sets being computationally advantageous. A basis sets capable of describing a system like the traditional gaussian basis sets known in the literature but demanding less computational effort is very helpful mainly for those who work with massive molecular systems.

Keywords: Generator Coordinate Method, Polynomial Integral Discretization, Contraction, Polarization, Energy, Optimization Geometry, Vibrational Frequency.

Lista de ilustrações

Figura 1- Relação entre acurácia dos resultados e tamanho do conjunto de base.	13
Figura 2- Representação gráfica das STOs versus a distância em relação ao núcleo.....	15
Figura 3- Produto entre duas funções Gaussianas.	16
Figura 4- STO vs GTO..	17
Figura 5- 1s-STO modelada pela combinação linear de três funções GTOs(STO-3s).....	17
Figura 6- Molécula de HCN	18
Figura 7- Funções de polarização por átomo.....	23
Figura 8- Leitura da Tabela Periódica em termos de conjunto de base	24
Figura 9- Valores de ΔE em nível atômico.....	41
Figura 10- Valores de expoentes para o átomo de Alumínio.	42
Figura 11- Coeficientes gerados para p . Átomo de Alumínio.....	42
Figura 12- Valores iniciais e finais de $\Omega_{\min}$, $\Delta\Omega_1$, $\Delta\Omega_2$, $\Delta\Omega_3$ e energia eletrônica.	42
Figura 13 - Variação da energia devido a eliminação progressiva de expoentes.	44
Figura 14- Conjunto de 21 expoentes s e seus respectivos coeficientes.....	45
Figura 15- Definição da qualidade da base.....	45
Figura 16- Modelo de input do programa CONTRACT.	46
Figura 17- Disposição dos expoentes e coeficientes no terminal.	46
Figura 18- Primeira etapa de contração. Eliminação da quarta linha.	47
Figura 19- Início da segunda etapa.	48
Figura 20- Segunda etapa. Eliminação das colunas B e C_x	49
Figura 21- Segunda etapa. Eliminação da coluna B_k	49
Figura 22- Eliminação dos coeficientes.....	50
Figura 23- Conjunto de base finalizado.....	51
Figura 24- Conjunto de base para o Al.	52
Figura 25- Input do programa POLARIZATION.....	53
Figura 26- Curva de energia potencial para a ligação C-H.....	61
Figura 27- Procedimento iterativo para resolver as equações de Kohn-Sham.	68
Figura 28- Estrutura de transição encontrada..	83
Figura 29- Caminho da reação $H_2 CO \rightarrow H_2 + CO$	84

Lista de Tabelas

Tabela 1- Funções de onda radiais e harmônicos esféricos de átomos hidrogenóides.	14
Tabela 2- Otimização da energia e tempo computacional do cálculo da molécula de H ₂ O para 3 qualidades de conjuntos de base.	19
Tabela 3- Principais diferenças entre a contrações Geral e Segmentada.	21
Tabela 4- Descrição do conjunto de base 6-311G(2df,2pd)	25
Tabela 5- Um breve exemplo de conjuntos de base citados na literatura para a primeira, segunda e terceira filas da tabela periódica. A composição de cada conjunto é dada em termos da função contraída.	27
Tabela 6- Três das principais técnicas de otimização com suas respectivas características...32	
Tabela 7- Valores de energia em nível atômico cujas malhas tiveram como origem os expoentes das bases ANO, pc-4 e cc-pV5Z.....	41
Tabela 8- Tamanho do conjunto de base p-GCHF e energias eletrônica.....	43
Tabela 9- Funções p-CGCHF primitivas e contraídas.....	50
Tabela 10- Energias calculadas com a base p-GCHF polarizados de forma pinçada e otimizada.....	54
Tabela 11- ΔE (Hartree) e tempos de CPU (em segundos) calculados com a base p-GCHF contendo 2d1f, 3d1f, 3d2f e 3d2f1g expoentes de polarização.....	57
Tabela 12- Características do conjunto de base p-GCHF para os átomos H, B, C, N, O, F, Na, Mg, Al, Si, P, S e Cl.....	60
Tabela 13- Resultado da minimização da energia para algumas moléculas.	71
Tabela 14- Comparação entre os Ângulos de ligação.....	73
Tabela 15- Comparação entre os valores de distâncias de ligação.	74
Tabela 16- Frequências vibracionais e frequências vibracionais escalonadas em cm ⁻¹ obtidas em nível DFT-B3LYP em função dos conjuntos de base 6-311G3df3pd, cc-pVTZ, cc-pVQZ, p-GCHF, cc-pV5Z..	78
Tabela 17- Tempos computacionais em segundos dos cálculos de frequência vibracional cujos valores estão dispostos na Tabela 16.	81
Tabela 18- Quantidade de funções cartesianas que cada conjunto de base dispõe nos cálculos de acordo com a posição dos átomos na tabela periódica.....	82
Tabela 19- Energias e ZPE em Hartree calculadas em nível DFT-B3LYP com os conjuntos de base cc-pVTZ, p-GCHF e cc-pVQZ.....	85
Tabela 20- Distâncias de ligação em Å e ângulos de ligação em graus calculados para a reação de dissociação do formaldeído.....	85
Tabela 21- Tempos computacionais em segundos da geometria de otimização da reação de dissociação do formaldeído.....	85
Tabela 22- Frequências vibracionais escalonadas em cm ⁻¹ obtidas em nível DFT-B3LYP em função dos conjuntos de base 6-311G3df3pd, cc-pVTZ, p-GCHF e cc-pVQZ.....	86

Sumário

Conjuntos de Base	12
1.1 Os Orbitais do Tipo Slater.....	14
1.2 Os Orbitais do Tipo Gaussiano	15
1.3 A Qualidade de um Conjunto de Base	18
1.4 A Contração e a adição de Funções de Polarização	19
1.5 Algumas regras de nomenclatura e exemplos de Conjuntos de Base Gaussianas	24
A Geração do Conjunto de Base p-GCHF	29
2.1 A Otimização dos Expoentes	31
2.2 O surgimento do Método da Coordenada Geradora: um breve histórico	33
2.3 O MCG e o MCG-HF	33
2.3.1 A DI, Troca de Rótulos e a DIP.....	37
2.4 A geração do conjunto de base p-GCHF.....	39
Algumas Aplicações	60
3.1 A Teoria do Funcional da Densidade.....	63
3.1.1 Os Teoremas de Hohenberg-Kohn	64
3.1.2 As Equações de Kohn-Sham	66
3.1.3 Os Funcionais de troca-correlação	68
3.2 A Energia total e otimização da estrutura molecular	70
3.3 Frequência Vibracional	75
3.4 O Estado de Transição.....	82
Conclusão	88
Referências Bibliográficas	89
APÊNDICE A	94
APÊNDICE B	98
APÊNDICE C	101
APÊNDICE D	106

Prefácio de Apresentação

O principal objetivo dos cálculos da estrutura eletrônica em química computacional é resolver a Equação de Schrödinger eletrônica,

$$\hat{H}\Psi = E\Psi, \quad (1)$$

em que $\hat{H}$ é o operador Hamiltoniano, E é a energia eletrônica e Ψ é a função de onda polieletrônica¹⁻³.

Apesar de sua simplicidade a resolução da Equação 1 é muito complicada para átomos polieletrônicos. Mesmo para o hélio, com apenas dois elétrons, não é possível resolvê-la analiticamente, sendo necessário o uso de aproximações e recursos computacionais para se chegar à valores acurados que nos possibilitam estudar um determinado sistema. Uma destas aproximações é a introdução dos chamados conjuntos de funções de base.

Sendo a função de onda, Ψ , o elemento que contém todas as informações sobre as propriedades do sistema que estão sujeitas à determinação experimental, é fácil notar que a pedra angular da resolução da Equação 1 está em conhecer a função de onda e de como extrair dela informações sobre o sistema.

Um orbital atômico (OA) para átomos hidrogenóides é representado por

$$\Psi_{n,l,m_l}(r, \theta, \phi) = R_{nl}(r)Y_{l,m_l}(\theta, \phi)^* \quad (2)$$

onde $Y_{l,m_l}(\theta, \phi)$ é a parte angular, descrita como

$$Y_{l,m_l}(\theta, \phi) = \Theta_{(lm)}(\theta)\Phi_m(\phi). \quad (3)$$

Os valores de $Y_{l,m_l}(\theta, \phi)$ são denominados harmônicos esféricos e se caracterizam pelos números quânticos l e m_l . O outro elemento da Equação 2, $R_{nl}(r)$, é denominado parte radial e depende dos números quânticos n e l . Para átomos do tipo hidrogenóides $Y_{l,m_l}(\theta, \phi)$ e $R_{nl}(r)$ possuem solução analítica, todavia a situação muda completamente com o aumento da complexidade do sistema.

Para sistemas como átomos e moléculas diatômicas a metodologia Hartree-Fock (HF), por exemplo, proporciona a resolução numérica das equações (*numerical Hartree-Fock methods*). Porém para sistemas maiores do que os citados anteriormente basicamente todos os cálculos são efetuados utilizando-se um conjunto de funções conhecidas denominado conjunto de funções de base.

Ainda no âmbito da metodologia HF os orbitais moleculares (OM), ϕ , são expandidos através da combinação linear de orbitais atômicos χ , ou seja, funções de base:

$$\phi_i = \sum_{\alpha}^{M_{bases}} c_{ai}\chi_{\alpha}. \quad (4)$$

A Equação (4) é utilizada para escrever a função de onda eletrônica total na forma de um Determinante de Slater a fim de respeitar o princípio da antissimetria de Pauli.

A função χ difere das funções hidrogenóides na maneira pela qual a parte radial é representada e isto pode (mas não somente) ser feito através da inclusão de parâmetros variacionais em $R_{nl}(r)$ de modo que:

$$R_{nl}(r) = Nr^{2n-2-l}e^{-\xi r} \quad (5)$$

$$R_{nl}(r) = Nr^{2n-2-l}e^{-\alpha r^2} \quad (6)$$

sendo N , em ambas as equações, uma constante de normalização, r a distância entre os núcleos e os expoentes (não negativos) ξ e α são os parâmetros variacionais.

* (r, θ, ϕ) são as coordenadas polares esféricas que descrevem a localização do elétron em relação ao núcleo atômico

A função de base, χ , é denominada Orbital do Tipo Slater (STO do inglês *Slater Type Orbitals*) se a parte radial for representada pela Equação 5. De maneira semelhante, χ recebe o nome de Orbital do Tipo Gaussiano (GTO do inglês *Gaussian Type Orbitals*)[†] se $R_{nl}(r)$ for escrito na forma da Equação 6.

O termo r^2 implica em importantes desvantagens dos GTO sobre os STO. Ao estudar uma dada propriedade são necessárias mais orbitais do tipo Gaussiano do que orbitais do tipo Slater e, além disso, os GTOs apresentam problemas ou descrevem pobremente as regiões mais próximas, assim como também as regiões mais afastadas do núcleo³. Por outro lado, apesar dos orbitais do tipo Slater descrevem muito bem átomos, a representação do ambiente molecular torna-se impraticável. A maior dificuldade em cálculos SCF de sistemas mais complexos como é o caso das moléculas está na resolução do grande número de integrais de dois elétrons as quais possuem a seguinte forma:

$$(\mu_A \nu_B | \lambda_C \sigma_D) = \int dr_1 dr_2 \phi_\mu^A(r_1) \phi_\nu^B(r_1) r_{12}^{-1} \phi_\lambda^C(r_2) \phi_\sigma^D(r_2) \quad (7)$$

onde ϕ_μ^A é a função de base no núcleo A , isto é, centrada no núcleo R_A . A integral geral envolve quatro diferentes centros: R_A , R_B , R_C e R_D . Se, por exemplo, X funções de base são usadas em um cálculo então $\frac{X^4}{8}$ integrais de dois elétrons terão que ser resolvidas. Resolver integrais de quatro centros utilizando funções do tipo Slater é muito difícil além de consumir muito tempo computacional, porém, tais adversidades são facilmente contornadas quando funções do tipo gaussianas são utilizadas.

Levando em conta o aspecto computacional, a necessidade de um número maior de GTO é compensada pelo fato de que o produto de duas funções gaussianas em centros diferentes é equivalente a uma única função gaussiana (localizada em um ponto entre os dois centros). Sendo assim, integrais de dois elétrons em três ou quatro centros atômicos diferentes podem ser reduzidas a integrais sobre dois centros diferentes, o que é muito mais fácil de ser calculado¹, e este é um dos principais motivos pelos quais as funções gaussianas são tão largamente estudadas e utilizadas no cálculo da estrutura eletrônica molecular³. Aqui neste trabalho não será diferente.

Seja a função

$$\chi_{anlm}(r, \theta, \phi) = N Y_{l,m}(\theta, \phi) r^{2n-2-l} e^{-\alpha r^2} \quad (8)$$

[†] Orbitais do Tipo Slater e do Tipo Gaussiano também são conhecidos como Funções de Tipo Slater e Funções do Tipo Gaussianas. Neste documento faremos o uso das duas expressões.

um Orbital do Tipo Gaussiano (escrito em coordenadas polares). Gerar um conjunto de base GTO nada mais é do que escolher um conjunto de funções para os expoentes α e isto é feito para cada simetria (s, p, d, f, ..., etc.) dependendo do átomo.

Um procedimento comum para a escolha dos expoentes α é o uso da otimização via “força bruta”, ou seja, escolhe-se inicialmente um conjunto de expoentes os quais serão otimizados da melhor forma possível para a propriedade à qual se deseja ajustar os expoentes. Geralmente esta propriedade é a energia.

Mohallem apresentou outro procedimento que permite a escolha dos expoentes α denominado Método da Coordenada Geradora Hartree-Fock (MCG-HF)⁴. No MCG-HF a função de onda tentativa é escrita como

$$\psi_i(1) = \int \phi_i(1, \alpha) f_i(\alpha) d\alpha \quad (9)$$

onde α é a coordenada geradora, $f_i(\alpha)$ é a funções peso, $\phi_i(1, \alpha)$ são as funções geradoras que podem ser STO ou GTO.

Escrevendo a função de onda tentativa como um determinante de Slater² e minimizando a energia em relação a $f_i(\alpha)$ chegamos à equação de Griffin-Wheeler-Hartree-Fock (GHW-HF)⁵:

$$\int [F(\alpha, \beta) - \varepsilon_i S(\alpha, \beta)] f_i(\beta) d\beta = 0 \quad (10)$$

sendo $S(\alpha, \beta)$ as integrais de recobrimento e $F(\alpha, \beta)$ são as integrais de Fock. A resolução das integrais resultantes da Equação 10 fornece a energia orbital, ε_i , e as funções peso.

Dada a falta de suporte matemático para resolver as Equações de GHW-HF, são fornecidas às integrais valores ótimos nos pontos que as discretizam. A este procedimento denomina-se discretização e pode ser do tipo Variacional (DI) ou do tipo Integral (DV)⁶.

Tanto na DI quanto na DV os α são otimizados de modo a minimizar a energia, porém na DV o caráter integral do MCG é preservado e tal fato resulta em algumas vantagens da DV sobre a DI que vão desde a construção de melhores funções de onda à redução do tempo computacional.

Na DI os pontos de discretização são igualmente espaçados e, apesar de isso não implicar problema algum quando se utiliza STOs, o mesmo não acontece quando se trabalha com GTOs havendo perda de precisão nos resultados. Este problema foi contornado adotando-se a técnica que ficou conhecida como “troca de rótulos”⁶ para o espaço da coordenada geradora α . Essa troca de rótulos deu às funções peso, para cálculos com funções Gaussianas, a condição necessária para que estas sejam discretizáveis agora em pontos igualmente espaçados.

A DI deixa desejar quando se pretende construir conjuntos de base para átomos mais pesados ou na construção de conjuntos de base de menor dimensão. Isto se deve ao fato de os pontos da malha serem igualmente espaçados. Da necessidade de contornar este problema surgiu a Discretização Integral Polinomial (DIP),^{7a} qual possibilitou a geração de conjuntos de funções base menores, mais flexíveis e que são computacionalmente vantajosas.

Através deste trabalho deseja-se apresentar o conjunto de base p-GCHF o qual foi gerado pelo MCG-HF. Para isso dividimos esta tese em três partes:

- Capítulo 1: Será introduzido o tema Conjunto de Base de forma conceitual dando ênfase às funções do tipo Gaussiana. Temas como contração e funções de polarização também serão levantados e o capítulo se encerrará com a apresentação de alguns dos conjuntos de base mais conhecidos da literatura e as suas respectivas características.
- Capítulo 2: As diversas maneiras de se obter um conjunto de expoentes α é o tema que inicia o segundo capítulo. A evolução histórica do MCG será mostrada de forma breve e em seguida serão discutidos os caminhos e as necessidades matemáticas que possibilitaram chegar-se no que hoje conhecemos como MCG-HF. Será mostrado como os expoentes do conjunto de base p-GCHF foram gerados através do MCG-HF, a etapa de contração e a obtenção das funções de polarização. Resultados de testes atômicos e moleculares também serão apresentados.
- Capítulo 3: O desempenho do conjunto de base p-GCHF frente a algumas propriedades será discutido. A superfície de energia potencial do H_2CO será analisada, assim como também propriedades como frequência vibracional, energia e otimização da geometria, as quais foram calculadas em nível DFT para um conjunto de moléculas. Cálculos com os conjuntos de base de Dunning e de Pople também foram efetuados para fins comparativos.

Encerraremos este trabalho com as nossas conclusões.

Conjuntos de Base

Existem vários métodos que podem ser usados para resolver a equação de Schrödinger eletrônica, tais como, Hartree-Fock (HF), Teoria do Funcional da Densidade (DFT), Teoria da Perturbação, CI e etc.

Dada a complexidade dos cálculos em mecânica quântica, todos estes métodos têm em comum a necessidade fazer uso de aproximações as quais podem ser inerentes ao próprio método ou podem dar-se através da escolha de conjuntos de funções conhecidas denominados conjuntos de base.

Para os métodos HF, CI, Teoria da Perturbação e *coupled cluster*, por exemplo, os conjuntos de base são utilizados para representar os orbitais moleculares (MOs), ϕ_i , os quais são escritos como uma combinação linear de orbitais atômicos,

$$\phi_i = \sum_r^b C_{ri} \chi_r \quad (11)$$

onde C_{ri} são os coeficientes e χ_r são as funções de base. Na DFT os conjuntos de base são utilizados para construir os orbitais denominados Orbitais de Kohn-Sham, ϕ_i^{KS} , de modo que

$$\phi_i^{KS} = \sum_r^b C_{ri} \chi_r. \quad (12)$$

Seria ideal que nas Equações 9 e 10 fossem utilizados um número infinito de funções de base ($b = \infty$), porém tal procedimento é impraticável (até o momento), sendo possível apenas utilizar conjuntos finitos. A quantidade de funções de base deve ser tal que as propriedades (energia, frequência vibracional, momento de dipolo, etc.) possam ser muito bem

descritas com o menor esforço computacional possível (tempo de CPU, número de processadores utilizados, etc.). Por outro lado, sabe-se que a demanda computacional cresce com o número de funções de base em pelo menos M_{base}^4 e não é difícil concluir que a eficiência de um conjunto de base consiste na capacidade de este alcançar resultados de elevada acurácia com o menor número de funções possível³ como esquematizado na Figura 1.

Figura 1- Relação entre acurácia dos resultados e tamanho do conjunto de base. O conjunto de base idealmente deve ser capaz de descrever bem uma propriedade com o menor número de funções possível para que o esforço computacional seja menor.

Os conjuntos de base também devem possuir a capacidade de descrever bem qualquer propriedade utilizando qualquer método (HF, DFT, CI, etc.) e, além disso, estarem disponíveis para todos os átomos ou pelo menos cobrir grande parte da tabela periódica. Infelizmente construir um conjunto de base que supra todas as necessidades inerentes a cada método e a cada propriedade vai além da capacidade computacional disponível atualmente, uma vez que seria necessário um número gigantesco de funções, o que não seria computacionalmente eficiente.

Ao longo dos anos trabalhou-se muito na geração de conjuntos de base buscando suprir todas as necessidades citadas anteriormente e tal esforço resultou numa quantidade imensa de conjuntos de base. Szabo e Ostlund já afirmavam no livro *Modern Quantum Chemistry* de 1989 que “provavelmente existem na literatura tantos conjuntos de base para cálculos poliatômicos quanto químicos quânticos”².

Davidson e Feller⁸ em 1986 apontaram a necessidade de se conhecer os diferentes tipos e a classificações dos conjuntos de base para que os químicos quânticos utilizem o conjunto de base certo pelo motivo certo e, num trabalho de revisão mais recente, Hill⁹ também pautou a importância deste conhecimento prévio, uma vez que, será o conjunto de base (associado ao nível da teoria) que governará a qualidade dos resultados e também (em alguns

casos) o custo computacional. É sobre os diferentes tipos de funções de base que discutiremos nas próximas seções.

1.1 Os Orbitais do Tipo Slater

O critério adotado na primeira vez em que funções matemáticas foram escolhidas para atuarem em cálculos em nível atômico foi usar funções similares às do orbital atômico do hidrogênio.

A solução da Equação de Schrödinger para o átomo de hidrogênio resulta no AO o qual é dado pelo produto de uma função radial (Tabela 1 A) pelos harmônicos esféricos (Tabela 1 B)¹⁰.

Tabela 1- Funções de onda radiais (A) e os harmônicos esféricos (B) de átomos hidrogenóides.^a

(A)				(B)		
<i>n</i>	<i>l</i>	<i>Orbital</i>	<i>R_{nl}(r)</i>	<i>l</i>	<i>m_l</i>	<i>Y_{lm}(θ, φ)</i>
1	0	1s	$(Z/a)^{3/2} 2e^{-\rho}$	0	0	$1/(4\pi)^{1/2}$
2	0	2s	$(Z/a)^{3/2} (1/8)^{1/2} (2 - \rho)e^{-\rho/2}$	1	0	$(3/4\pi)^{1/2} \cos \theta$
	1	2p	$(Z/a)^{3/2} (1/24)^{1/2} \rho e^{-\rho/2}$		± 1	$\mp (3/8\pi)^{1/2} \sin \theta e^{\pm i\phi}$
3	0	3s	$(Z/a)^{3/2} (1/243)^{1/2} (6 - 6\rho + \rho^2)e^{-\rho/2}$	2	0	$(5/16\pi)^{1/2} (3\cos^2 \theta - 1)$
	1	3p	$(Z/a)^{3/2} (1/486)^{1/2} (4 - \rho)\rho e^{-\rho/2}$		± 1	$\mp (15/8\pi)^{1/2} \cos \theta \sin \theta e^{\pm i\phi}$
	2	3d	$(Z/a)^{3/2} (1/2430)^{1/2} \rho^2 e^{-\rho/2}$		± 2	$(15/32\pi)^{1/2} \sin^2 \theta e^{\pm 2i\phi}$

a. A quantidade *Z* é a carga nuclear e $\rho = \frac{Zr}{a_0}$ onde a_0 é o raio de Bohr.

Fonte: Atkins, P. & Friedman, R. *Molecular quantum mechanics* (2005).

John C. Slater sugeriu que funções contendo apenas os harmônicos esféricos e o termo exponencial poderiam ser usadas como funções de base às quais foram denominadas Orbitais do Tipo Slater¹¹ (*Slater Type Orbitals*, STO):

$$\chi_{\xi,n,l,m}(r, \theta, \phi) = N r^{2n-2-l} e^{-\xi r} Y_{lm}(\theta, \phi) \quad (13)$$

onde *r*, *θ* e *φ* são as coordenadas esféricas, *Y_{lm}(θ, φ)* a parte angular, *ξ* é o expoente orbital de Slater, *n*, *l* e *m* são os números quânticos principal, momento angular e magnético, respectivamente. Os STOs apresentam excelente comportamento nas regiões próximas ao núcleo atômico. Devido à sua relação exponencial com a distância elétron-núcleo os STOs satisfazem a condição de *cusp* nuclear¹² e isso faz com que as regiões perto do núcleo sejam reproduzidas adequadamente. Além disso, a longas distâncias de *r* os STOs decaem de maneira similar aos AOs nas regiões mais afastadas do núcleo (Figura 2).

Figura 2- Representação gráfica dos STOs versus a distância em relação ao núcleo. Esta representação é similar à dos orbitais atômicos.

Fonte: Ramachandran, K. I.; Deepa, G. & Namboori, K. *Computational Chemistry and Molecular Modelling*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg. 2008

Apesar de todas as vantagens apresentadas é muito difícil resolver as integrais que surgem ao longo de um cálculo de sistemas multieletrônicos usando os STOs, principalmente quando os orbitais nas integrais estão centrados em três ou quatro diferentes átomos e, como resultado, os cálculos com os STOs nestas condições tornam-se computacionalmente mais caros ou até mesmo impraticáveis. Da necessidade de uma alternativa mais viável para que cálculos de sistemas polieletrônicos pudessem ser efetuados surgiram os Orbitais do Tipo Gaussiano (*Gaussian Type Orbitals*, GTO)

1.2 Os Orbitais do Tipo Gaussiano

Em meados dos anos, 50, S.F. Boys sugeriu em seu trabalho o uso de funções do tipo Gaussiana como alternativa às funções de Slater em cálculos moleculares. Estas funções apresentam a parte exponencial escrita como $e^{-\alpha r^2}$ em vez de $e^{-\xi r}$ e podem ser escritas em termos de coordenadas polares (Equação 8) ou em termos de coordenadas cartesianas (Equação 14):

$$\chi_{\alpha, l_x, l_y, l_z}(x, y, z) = N x^{l_x} y^{l_y} z^{l_z} e^{-\alpha r^2}. \quad (14)$$

Na Equação 14, também chamada de primitiva, N é a constante de normalização, l_x , l_y e l_z são conjuntos de números inteiros maiores ou iguais a zero, α é o expoente orbital positivo, x , y e z são as coordenadas cartesianas com origem no núcleo e r é a distância em relação ao núcleo.

N é a constante de normalização Cartesiana e é definida por:

$$N = \left(\frac{2\alpha}{\pi}\right)^{3/4} \left[\frac{(8\alpha)^{l_x+l_y+l_z} l_x! l_y! l_z!}{(2l_x)!(2l_y)!(2l_z)!} \right]^{1/2}. \quad (15)$$

A soma de l_x , l_y e l_z determina o tipo de orbital de modo que se $l_x + l_y + l_z = 0$ trata-se de um orbital do tipo s , se $l_x + l_y + l_z = 1$ trata-se de um orbital do tipo p e assim por diante.

Uma propriedade de GTOs é que o produto de duas funções Gaussianas (G_1 e G_2) em diferentes centros (centro A e B, por exemplo) equivale à uma única função Gaussiana ($G_1 G_2$) centrada em um ponto entre estes dois centros como pode ser observado na Figura 3¹⁰. Nesta característica encontra-se uma das principais vantagens de se utilizar funções do tipo Gaussiana, uma vez que, integrais de dois elétrons em três ou quatro diferentes centros atômicos são reduzidas a integrais sobre dois diferentes centros o que é mais fácil de ser calculado.

Figura 3- Produto entre duas funções Gaussianas.

Fonte: Atkins, P. & Friedman, R. *Molecular quantum mechanics* (2005)

A dependência em r^2 traz duas consequências principais que colocam os GTOs em posição de inferioridade em relação aos STOs:

1. Na região nuclear GTOs apresentam inclinação zero diferentemente do *cusp* apresentado por STOs. A consequência disso é a pobre representação da região mais próxima ao núcleo (Figura 4[‡]).

[‡] Para plotar a Figura 5: $\chi_{1s}^{GTO} = \left(\frac{2\alpha}{\pi}\right)^{3/4} e^{-\alpha r^2}$ e $\chi_{1s}^{STO} = \left(\frac{\xi}{\pi}\right)^{1/2} e^{-\xi r}$.

2. Os GTOs decaem rapidamente na região distante do núcleo quando comparados aos STOs resultando numa pobre representação do *tail* da função de onda.

As considerações acima indicam que são necessários mais orbitais do tipo gaussiano que orbitais do tipo Slater para que certo nível de acurácia seja alcançado.

Jensen afirma que (a grosso modo) necessita-se que um número três vezes maior de GTO para alcançar a mesma acurácia de STOs (Figura 5)³. Mesmo com a exigência de um número maior de funções, ainda é vantajoso utilizar GTOs dada a facilidade com que as integrais que surgem ao longo dos cálculos são resolvidas.

Figura 4- STO vs GTO. Orbitais gaussianos não apresentam um cusp nuclear.

Adaptado de: Magalhães, A. L. Gaussian-Type Orbitals versus Slater-Type Orbitals: A Comparison. *J. Chem. Educ.* **91**, 2124–2127 (2014).

Figura 5- 1s-STO modelada pela combinação linear de três funções GTOs (STO-3s).

Adaptado de: Jensen, F. Introduction to Computational Chemistry 3ed. p. 191, 2017.

O aumento do número de funções citado acima é mais do que compensado pela facilidade em calcular as integrais usando funções gaussianas. Este é um dos motivos pelos quais, quando a eficiência computacional é o fator determinante para a escolha da base, os GTOs são quase que por unanimidade os orbitais preferidos para o cálculo da estrutura eletrônica molecular³.

As vantagens que se encontra em usar GTOs também serviram de motivação para gerar as funções gaussianas que foram geradas para compor este trabalho. Deste modo, a discussão nas próximas seções se restringe apenas aos conjuntos de funções de base do tipo gaussianas para o cálculo atômico e molecular não relativístico.

1.3 A Qualidade de um Conjunto de Base

Além da escolha do tipo de função (se Slater ou Gaussiana) definir a quantidade de funções que serão usadas também é um fator determinante para a qualidade dos resultados. Podemos acrescentar uma, duas, três ou mais funções para o cálculo da estrutura eletrônica dependendo da necessidade ou da capacidade computacional disponível. Denomina-se a quantidade de funções que contém em um conjunto de *qualidade* do conjunto de base.

A nomenclatura normalmente usada para identificar a qualidade dos conjuntos de base apresenta letras ou números (S=single, D= double, T= triple, 5, 6, etc.) para indicar o número de funções, acompanhadas pela letra Z, que significa Zeta cuja, origem está no fato das funções de Slater (uma das primeiras definições em conjuntos de base) serem rotuladas com a letra grega ζ .

A quantidade mínima possível de funções usadas num cálculo é denominada *Single Zeta* (SZ também conhecida como *Base Mínima*). Nesta categoria apenas uma única função de base é usada para representar cada orbital do sistema. Alguns sistemas para serem bem descritos necessitam de uma quantidade maior de funções de base e para explicar isso usaremos como exemplo o caso da molécula de HCN, ³ representada pela Figura 6.

Figura 6- Molécula de HCN

Na molécula de HCN, a ligação H-C é constituída pelos orbitais s e p_z provenientes do hidrogênio e do carbono, respectivamente. A ligação π entre o carbono e o nitrogênio será constituída pelos orbitais p_x e p_y e apresentarão maior distribuição dos elétrons mais difusos

que a ligação σ de H-C. Por conta disso os expoentes ótimos para os orbitais p do carbono deverão ser menores na direção x que na direção z . Neste caso, um conjunto SZ não será suficiente para descrever adequadamente este sistema. Um conjunto de base com mais funções como é o caso das Double Zeta (DZ) ou Triple Zeta, terá duas ou três vezes (respectivamente) mais funções para representar os orbitais p . Nestes conjuntos os expoentes apresentam valores diferentes de modo que os expoentes mais difusos (de valor pequeno) poderão ser usados para descrever a ligação π de C-N enquanto que os expoentes menos difusos poderão encarregar-se da ligação σ de H-C.

O aumento da qualidade do conjunto de base melhora a acurácia do cálculo, contudo um número maior de funções de base significa que mais expoentes deverão ser otimizados o que elevará o custo computacional.

Tabela 2- Energias de otimização e tempos computacionais do cálculo da molécula de H₂O para 3 diferentes qualidades de conjuntos de base.

Qualidade [§]	Funções por orbital	Energia (Hartree)	$\Delta E = -[E_{5Z} - E_{xZ}]$ ($x=D, T \text{ e } Q$) (mHartree)	Tempo (s)
DZ	2	-76.4206266	52.7284	6s
TZ	3	-76.4598397	13.5153	8s
QZ	4	-76.4696455	3.7095	62s
5Z	5	-76.473355	-	981s

Com os dados da Tabela 2 podemos observar que o conjunto de base de qualidade 5Z diminui a energia do cálculo de otimização da molécula de água em quase 53 mHartree em comparação com o conjunto DZ. Porém, houve o significativo aumento do tempo computacional, o qual saltou de 6s com a DZ para 981s com a 5Z.

Mais tarde iremos discutir outros fatores que ditam a acurácia e o custo do cálculo. Por ora tenhamos em mente que, uma vez que, a escolha da base está associada com o custo computacional, é extremamente vantajoso ter um conjunto de base que forneça os melhores resultados dentro do menor tempo computacional possível.

1.4 A Contração e a adição de Funções de Polarização

Não é uma ideia recente estudar o átomo dividindo-o em duas regiões: o core e a valência.

A química experimental tem como “menina dos olhos” a região de valência, uma vez que, esta é a região onde ocorrem as ligações químicas.

[§] Nestes cálculos foram usados os conjuntos de Dunning cc-pVDZ, cc-pVTZ, cc-pVQZ e cc-pV5Z.

A química teórica, por sua vez, dedica atenção especial à região do core, pois é nela onde grande parte da energia total do átomo está concentrada. Neste contexto, para se obter o melhor valor da energia atômica total mais funções de base deverão ser usadas para “cobrir” a região do core, sendo que apenas algumas funções serão suficientes para descrever a região de valência.

A contração de um conjunto de base é o processo de agrupar os expoentes do conjunto de base de acordo com a importância energética da região atômica (entende-se por região atômica orbital). Este agrupamento é feito através da combinação linear das funções primitivas como escrito na Equação 16:

$$\chi_1(CGTO) = \sum_i^K a_i \chi_i(PGTO), \quad (16)$$

onde CGTO é o rótulo para identificar o conjunto contraído e PGTO identifica as funções primitivas.

Dado um conjunto de base contendo 15 funções primitivas, PGTOs, do tipo s . Estas funções podem ser combinadas linearmente ($\chi_1(CGTO)$) em grupos de 10 funções. As outras 5 funções restantes também podem ser submetidas a uma nova contração fazendo-se a combinação linear de 4 funções e deixando uma função sem ser contraída:

$$\begin{aligned} \chi_1(CGTO) &= \sum_{i=1}^{10} a_i \chi_i(PGTO) \\ \chi_2(CGTO) &= \sum_{i=11}^{14} a_i \chi_i(PGTO) \\ \chi_3(CGTO) &= \chi_{15}(PGTO) \end{aligned} \quad (17)$$

Deste modo, o número de funções de base é reduzido de 15 para apenas 3 e, como consequência, há a diminuição do tempo computacional.

O core é a região que mais se beneficia com a contração, pois o número de funções (inicialmente alto) usadas para representar esta região é drasticamente reduzido pela combinação linear e isso resulta na diminuição dos coeficientes ser otimizados, tornando o cálculo computacionalmente mais barato.

O texto acima nos leva a crer por um instante que o problema do tempo computacional foi resolvido por completo, pois bastaria contrair o conjunto de base e tudo estaria resolvido. Infelizmente, a contração não traz consigo apenas vantagens.

Ao fazer a combinação linear estamos não apenas reduzindo o número de funções, mas também estamos diminuindo o número de parâmetros variacionais, tornando o conjunto de base menos flexível e isso resulta no aumento da energia total do sistema. Neste ponto estamos

diante do que é verdadeiramente o ato de contrair: devemos agrupar os expoentes do conjunto de acordo com a importância energética do orbital, tal que resultem numa quantidade de funções através das quais possamos encontrar os menores valores de energia por meio de cálculos que exijam a menor demanda computacional possível.

Encontrar o equilíbrio entre tempo e energia pode dar-se através de uma das duas formas de contração denominadas *Geral* e *Segmentada*, cujas principais diferenças entre as duas estão dispostas na Tabela 3.

Tabela 3- Principais diferenças entre as contrações Geral e Segmentada.

Contração Segmentada	Contração Geral
Não há repetição de funções primitivas (PGTO) entre o conjunto de funções contraídas χ_i (CGTO).	Todas as funções primitivas (PGTO) entram em todas as funções contraídas χ_i (CGTO)
<p>Estrutura: Para um conjunto de 10 funções</p> $\chi_1(CGTO) = \sum_{i=1}^6 a_i \chi_i(PGTO)$ $\chi_2(CGTO) = \sum_{i=7}^9 a_i \chi_i(PGTO)$ $\chi_3(CGTO) = \chi_{10}(PGTO)$	<p>Estrutura: Para um conjunto de 10 funções</p> $\chi_1(CGTO) = \sum_{i=1}^{10} a_i \chi_i(PGTO)$ $\chi_2(CGTO) = \sum_{i=1}^{10} b_i \chi_i(PGTO)$ $\chi_3(CGTO) = \sum_{i=1}^{10} c_i \chi_i(PGTO)$
Os coeficientes são determinados através da otimização variacional da energia atômica (expoentes e coeficientes são otimizados simultaneamente)	Geralmente os coeficientes são tomados dos <i>Orbitais Atômicos Naturais</i> de cálculos correlacionados (Também podem ser obtidos de coeficientes de Orbital Moleculares HF ou DFT)
Exemplos: 3-21G, 4-31G, 6-31G, etc.	cc-pVDZ, cc-pVTZ, cc-pVQZ, etc.

A contração segmentada é computacionalmente mais eficiente, pois ela permite que integrais que não são tão importantes para o cálculo sejam negligenciadas de maneira mais eficiente que a contração geral.

Para sistemas moleculares maiores, a maioria das integrais são negligenciáveis e podem ser omitidas do cálculo através de técnicas denominadas *integral screening* que, quando aplicadas, utilizam funções de base contraídas. A contração geral impõe que se uma única

função contraída, $\chi_1(CGTO)$ por exemplo, é importante então as integrais sobre todas as funções primitivas, $\sum_{i=1}^{10} a_i \chi_i(PGTO)$, devem ser calculadas. A contração segmentada, por outro lado, funciona de forma mais eficiente, uma vez que, apenas as integrais sobre as funções primitivas que contribuem para uma dada função contraída devem ser calculadas.

Para métodos como HF e DFT, em que o tempo total de CPU é dominado pelo cálculo das integrais sobre as funções de base, a contração segmentada se adequa melhor pelos mesmos motivos apresentados anteriormente. Nos cálculos correlacionados como CCSD(T) a contração geral é frequentemente mais usada já que o cálculo das integrais sobre as funções de base contribui apenas com uma pequena parcela para tempo computacional total.

Na realidade apenas alguns conjuntos de base seguem de fato à risca os princípios das contrações geral ou segmentada. Em funções de base submetidas à contração geral normalmente são deixadas algumas funções (normalmente as mais difusas do conjunto) sem ser contraídas e a contração segmentada frequentemente necessita da duplicação de uma ou mais funções, o que acaba sendo na verdade uma contração geral. Na prática é mais simples classificar a contração de um conjunto de base como geral ou segmentada tomando como critério como a maioria das funções primitivas foram distribuídas entre os conjuntos contraídos.

Até agora restringimo-nos a falar de funções de base dentro de limite do momento angular de cada átomo (funções s e p para a primeira e segunda filas da tabela periódica, por exemplo) e de alguns fatores que possibilitam melhorar a descrição do sistema. Porém é possível melhorar a acurácia dos cálculos moleculares também pela a adição de funções de momento angular maior, as quais são denominadas funções de polarização.

Funções de polarização descrevem a distorção do orbital atômico no ambiente molecular⁸. Para ilustrar isso vamos usar novamente o exemplo da molécula HCN.

A ligação H-C é inicialmente descrita pelo orbital s do H e pelos orbitais s e p_z do C. A ligação entre os dois átomos provoca a distorção da nuvem eletrônica e a distribuição eletrônica nos dois átomos já não será mais a mesma. Se apenas funções do tipo s são usadas para o átomo de H o efeito da distorção da nuvem eletrônica não poderá ser descrito, mas se adicionarmos

funções de base do tipo p ao H a componente p_z poderá também ser usada para melhorar a descrição da ligação H-C³.

Este orbital p adicionado atua como função de polarização do orbital s . De maneira similar, a adição de orbitais d (ou de outra função de momento angular maior) atuarão como funções de polarização para o orbital p do carbono.

O processo é sempre o mesmo: funções de base de momento angular maior atuam como funções de polarização de orbitais de momento angular uma unidade menor como pode ser observado na Figura 4.

Figura 7- Funções de polarização por átomo. As partes escuras indicam as funções que atuam como função de polarização para cada conjunto de átomos.

Polarização por orbital

Átomos

s
H- He

s p
[Li e Be]**
B-Ca

s p d
Sc-La

...

...

** Geralmente as funções de base para o Li e o Be são construídas acrescentando-se ao conjunto funções do tipo p como se estes orbitais fizessem parte naturalmente da constituição destes átomos. Sendo assim, apenas a partir das funções d em diante atuarão como funções de polarização.

1.5 Algumas regras de nomenclatura e exemplos de Conjuntos de Base Gaussianas

O tópico “Conjuntos de Base” da literatura de Química Teórica possui algumas regras de escrita e de vocabulário. Entender um pouco deste assunto é importante, pois facilita tanto na escolha do conjunto de base quanto na compreensão de características particulares de cada conjunto. Dedicaremos esta seção a este assunto, assim como também, à apresentação de alguns conjuntos de base popularmente conhecidos entre os químicos teóricos.

Primeiramente a Tabela Periódica dos elementos é lida de forma diferente quando se trata da identificação dos átomos os quais as funções de base se destinam.

O termo *período* é trocado pela palavra *fila*, de modo que, quando falamos em *primeira fila* estamos nos referindo ao primeiro e ao segundo período da Tabela Periódica como ilustrado na Figura 8.

Figura 8- Leitura da Tabela Periódica em termos de conjunto de base

— Primeira Fila
— Segunda Fila
— Terceira Fila

O número de funções primitivas de um conjunto (quantidade de expoentes s, p, d, etc.), quando citado em um texto ou tabela, deve se ser escrito entre parênteses. Se estamos nos referindo ao número de funções de um conjunto contraído, este deve ser escrito entre colchetes:

Alguns conjuntos base carregam informações no seu próprio nome ou rótulo. Pople possui uma série de conjuntos de base identificados como sendo do tipo *k-nlm* que engloba os

conjuntos 3-21G, 6-31G, 6-311G, etc^{13,14 e 15}. As bases *k-nlm* são conjuntos do tipo *split valence*. A letra *k* antes do traço indica quantas funções primitivas são usadas para representar os orbitais do core. As letras *nlm* depois do traço carregam duas informações:

- Em quantas funções os orbitais de valência foram divididos;
- Quantas funções primitivas foram usadas na representação destes orbitais de valência.

Dois valores (*nl*) indicam que a valência foi separada em duas partes e três valores (*nlm*) indicam que a valência foi separada em 3 partes.

As funções de polarização para este tipo de conjunto de base podem ser identificadas de duas formas:

- Com asteriscos: um asterisco significa que todos os átomos diferentes do hidrogênio serão polarizados (6-311*) e dois asteriscos indicam que todos os átomos incluindo o hidrogênio serão polarizados (6-311**);
- Com o número de funções de polarização que serão adicionados: um conjunto de números (cada número seguido por letras que representam o momento angular) significa que todos os átomos diferentes do hidrogênio serão polarizados (6-311G(2df)) e dois conjuntos de números separados por vírgula indica que todos os átomos incluindo o hidrogênio serão polarizados (6-311G(2df,2pd)).

Seguindo todos estes passos o conjunto de base 6-311G(2df,2pd) deverá ser lido como ilustrado na Tabela 4.

Tabela 4- Descrição do conjunto de base 6-311G(2df,2pd).

6-311G(2df-2pd)			
6	311	2df	2pd
<i>k</i> =6 Seis funções representando o core	<i>nlm</i> =311 Valência triplamente dividida	Funções de polarização para os átomos diferentes do H	Estas funções, quando incluídas, atuarão como funções de polarização para o H

Os conjuntos de base do tipo cc-pVXZ (X=D, T, Q, 5 e 6) de Dunning¹⁶⁻¹⁹ são bastante populares entre os químicos teóricos. O rótulo cc-pVXZ é proveniente do nome *Correlation Consistent Polarized Valence Double/Triple/Quadruple/Quintuple ou Sextuple Zeta*. As bases cc-pVXZ foram otimizados em nível CISD e, por fornecerem resultados de altíssima qualidade, são a primeira opção para cálculos que utilizam este nível da teoria.

As *Polarization Consistent Basis Sets*, pc-x²⁰⁻²³ (x=0,1,2,3 e 4), foram desenvolvidas de maneira similar às cc-pVXZ exceto pelo fato de as primeiras terem sido otimizadas em nível

DFT. O rótulo *pc* vem de *polarization consistent* e a letra *x* dá lugar à números que indicam o nível de polarização:

- *pc-0* → base não polarizada
- *pc-1* → 1 função de polarização
- *pc-2* → 2 funções de polarização
- *pc-3* → 3 funções de polarização
- *pc-4* → 4 funções de polarização

Neste conjunto de base para os átomos da primeira fila, por exemplo, os expoentes *s* e *p* são otimizados em nível atômico através da Teoria do Funcional da Densidade e os expoentes de polarização são selecionados fazendo-se uma média de resultados de cálculos de otimização de um conjunto de moléculas pré-selecionados.

A construção das bases denominadas ANOs (*Natural Orbitals*)^{24,25} teve como ideia principal contrair um grande número de PGTs a um conjunto menor de CGTs usando orbitais naturais de cálculos correlacionados, normalmente CISD, do átomo livre.

A maioria dos conjuntos de base que conhecemos hoje foram de certa forma gerados com a inspiração nas ANOs. Estas bases obtiveram notoriedade, dentre outros fatores importantes, pela redução nos erros de contração (definido pela diferença entre a energia proveniente do cálculo de energia com a base contraída e o conjunto não contraído) em cálculos pós-HF³.

Outro conjunto de base que também alcançou certa posição de destaque na literatura são os conjuntos denominados DEF2^{26,27}. O nome surgiu quando estas bases foram incluídas no programa *TURBO-MOLE*²⁸ onde o prefixo *Def* (default) foi adicionado a alguns conjuntos para evitar confusão entre nomes similares.

As bases do tipo Def2 possuem algumas hierarquias como as Def2-SV, Def2-TZPP, Def2-QZVPP, etc.

As Def2 têm dois tipos de polarização, *P* e *PP*, onde a primeira é direcionada à cálculos DFT e HF e a outra destina-se à cálculos pós-HF.

Mais informações sobre a composição numérica (foram citadas somente as CGTs) e algumas características das bases aqui citadas podem ser encontradas na Tabela 5.

Tabela 5- Um breve exemplo de conjuntos de base citados na literatura para a primeira, segunda e terceira fila da tabela periódica. A composição de cada conjunto é dada em termos da função contraída.

Conjunto de Base	Hidrogênio	Be-Ne	Al-Ar	Característica
Conjunto de base de Pople^{13,14 e 15}		Quantidade de expoentes		
3-21G	2s	3s2p	4s2p	Os expoentes e coeficientes de contração são otimizados variacionalmente em ambiente atômico em nível HF. A contração é do tipo segmentada
6-31G (d, p)	2s1p	3s2p1d	4s3p1d	
6-311G(2df,2pd)	3s2p1d	4s3p2d1f	6s4p2d1f	
ANO^{24,25}		Quantidade de expoentes		
ANO-L	4s3p2d	6s5p3d2f	7s6p4d3f	São geradas através de cálculos de interação de configuração com simples e duplas, CISD usando-se funções primitivas não contraídas. A contração é do tipo geral
ANO-S	4s3p	4s3p2d	5s4p3d	
ANO-RCC	6s4p3d1f	8s7p4d3f2g	9s9p5d3f2g	
Correlation Consistent Basis Set¹⁶⁻¹⁹		Quantidade de expoentes		
cc-pVTZ	3s2p1d	4s3p2d1f	5s4p3d1f	São ajustadas de modo a recuperar a energia de correlação dos elétrons de valência. Os expoentes s e p são otimizados em nível HF para átomos e os expoentes de polarização são otimizados em nível CISD. A contração é do tipo geral.
cc-pVQZ	4s3p2d1f	5s4p3d2f1g	6s5p4d2f1g	
cc-pV5Z	5s4p3d2f1g	6s5p4d3f2g1h	7s6p5d3f2g1h	
Polarization Consistent Basis Set²⁰⁻²³		Quantidade de expoentes		
pc-2	3s2p1d	4s3p2d1f	5s4p2d1f	Desenvolvidas de forma análoga às <i>Correlation Consistent Basis Set</i> , porém a otimização destas bases foi feita em nível DFT.
pc-3	4s4p2d1f	5s4p4d2f1g	6s5p4d2f1g	
pc-4	5s6p3d2f1	6s5p6d3f2g1h	7s6p6d3f2g1h	
DEF2^{26,27}		Quantidade de expoentes		
def2-TZVPP	3s2p1d	5s3p2d1f	5s5p3d1f	Os expoentes e coeficientes foram otimizados (e reotimizados) em nível HF. A contração é do tipo segmentada.
def2-QZVPP	4s3p2d1f	7s4p3d2f1g	9s6p4d2f1g	
def2-TZVPPD	3s3p1d	6s3p3d1f	6s5p4d1f	

Mesmo que o objetivo do pesquisador não seja gerar conjuntos de base, as informações de como a base foi gerada, da sua constituição (nível de contração e quantidade de funções de polarização) e a que ela se destina (nível da teoria) são peças chave para o sucesso dos cálculos.

Após esta visão geral sobre o conjunto de base Gaussianas, podemos agora iniciar uma nova fase desta discussão, que é a apresentação do conjunto de base p-GCHF, o qual é o tema do presente trabalho. No capítulo seguinte veremos como este novo conjunto de base foi gerado, contraído e polarizado, assim como também, os métodos usados em cada uma destas etapas. Antes de entrarmos nestes tópicos será apresentado de forma sucinta, como geralmente a maioria dos conjuntos de base que conhecemos são gerados para que mais tardes possamos discutir em que as bases p-GCHF se difere das demais bases.

A Geração do Conjunto de Base p-GCHF

No capítulo anterior falamos sobre o que são conjuntos de base dando ênfase às funções gaussianas. Aqui nesta seção daremos continuidade à nossa discussão, mas agora a nossa atenção estará voltada no processo de geração de GTOs.

Foi dito de forma bem sucinta no prefácio de apresentação em que consiste a geração de um conjunto de funções de base gaussianas. Vamos agora explorar mais este assunto.

A representação de um Orbital do Tipo Gaussiano é dada para Equação 18:

$$\chi_{anlm}(r, \theta, \phi) = NY_{l,m}(\theta, \phi)r^{2n-2-l}e^{-\alpha r^2}. \quad (18)$$

A geração de um conjunto de base é a escolha e a otimização de um conjunto de funções as quais serão usadas como expoente α numa GTO. Os expoentes α determinam a extensão radial da função. Se α possui valores numéricos grandes teremos então as funções denominadas *tight*, as quais são capazes de descrever a região próxima ao núcleo. Os valores menores de α recebem o nome de funções *difusas*, as quais se encarregam de descrever o comportamento dos orbitais nas regiões mais afastadas do núcleo.

A primeira informação que deve ser pensada quando se gera um conjunto de base é saber a que ela se destina, uma vez que o processo de otimização dos expoentes é completamente dependente desta informação. Alguns conjuntos são gerados com o intuito de reproduzir adequadamente parâmetros geométricos como ângulos e distâncias de ligação. Com

este objetivo em mente, escolhe-se um conjunto de expoentes os quais serão otimizados em relação a esta propriedade.

A maioria dos conjuntos de base conhecidos foram gerados através da minimização da energia do átomo isolado, usando-se os expoentes como parâmetro variacional.

O princípio variacional sugere que se uma função de onda arbitrária for usada para calcular a energia, o valor calculado nunca será menor que o da energia verdadeira.

Digamos que uma função de onda aproximada, Ψ , seja criada para representar o estado eletrônico de um átomo (ou molécula). A energia eletrônica será dada pela Equação 19:

$$\langle E \rangle = \frac{\int \Psi^* \hat{H} \Psi d\tau}{\int \Psi^* \Psi d\tau} = \frac{\langle \Psi^* | \hat{H} | \Psi \rangle}{\langle \Psi^* | \Psi \rangle} \quad (19)$$

De acordo com o teorema variacional, a energia E será sempre maior, ou na melhor das hipóteses, igual a energia exata E_0 . Este princípio é a base da maioria os cálculos modernos de estrutura eletrônica molecular e corresponde a um dos critérios mais utilizados para o desenvolvimento e adaptação de conjuntos de funções de base. Ele sugere que é possível criar qualquer função de onda com qualquer conjunto de base que o melhor conjunto de base e a melhor função de onda serão aqueles que proporcionarem a menor energia para o sistema e, além disso, afirma que quanto menor a energia, maior deve ser a sobreposição da função tentativa com a função exata.

O primeiro a publicar funções de base gaussianas otimizadas para energia atômica foi Huzinaga²⁹ cujo trabalho serviu de inspiração para a construção de outras bases como, por exemplo, as DZ de Dunning (*Dunning-Huzinaga basis sets*) e o conjunto (18s13p) gerado por Partridge³⁰.

O nível da teoria com o qual a base será gerada irá depender se os expoentes serão otimizados na molécula ou no átomo isolado.³¹

Os expoentes para funções que irão descrever orbitais ocupados (funções s para o hidrogênio, funções s e p para os elementos da segunda e terceira fila e assim por diante) podem ser determinados pela minimização da energia em nível HF e DFT no átomo. Já os expoentes de polarização não podem ser otimizados para átomos em nível HF ou DFT, uma vez que, estas funções são orbitais não ocupados e não fazem nenhuma contribuição para a energia. Comumente a otimização de funções de polarização é feita em ambiente molecular ou em nível atômico, porém utilizando uma função de onda correlacionada (geralmente em nível CISD).

Tendo em mente o ambiente (se atômico ou molecular), o nível da teoria e a propriedade a qual a base se destinará, inicia-se uma nova etapa no processo de geração da base que é a

escolha do método matemático para a otimização dos expoentes. Trataremos deste assunto a seguir.

2.1 A Otimização dos Expoentes

Otimização é o termo geral usado para denominar o ato de encontrar o ponto estacionário de uma função que corresponde ao ponto onde a derivada primeira é zero. Na maioria das vezes o ponto estacionário desejado corresponde ao *mínimo*, onde todas as derivadas segundas são positivas.

A otimização pode ser feita em relação a energia da função de onda contendo parâmetros variacionais, como uma função de onda Hartree-Fock ou Multiconfiguracional. Estes parâmetros são tipicamente os coeficientes do orbital molecular, mas também podem ser expoentes de funções de base.

Como dito anteriormente a maioria das funções de base gaussianas foram geradas através de otimização dos expoentes em relação à energia eletrônica. O procedimento muitas vezes é feito ponto a ponto, ou seja, trabalhando com uma variável de cada vez até que a função encontre um mínimo. Este tipo de otimização é também conhecido como otimização via “*força bruta*”.

Comumente estes expoentes são otimizados através de algoritmos de otimização e três deles estão dispostos resumidamente na Tabela 6.^{††}

Uma opção alternativa aos algoritmos de otimização é apenas otimizar alguns expoentes e dele produzir expoentes adicionais usando relações matemáticas.⁹ Quem fez isso foi Ruedenberg³², que ao estudar a tendência de expoentes otimizados de funções de base gaussianas em ambiente atômico observou que tais expoentes poderiam ser representados por uma série geométrica como a Equação 20:

$$\alpha_i(k) = a(k)b(k)^{i-1}. \quad (20)$$

Nesta Equação a e b são parâmetros que podem ser ajustados variacionalmente ou pelo método de mínimos quadrados em relação ao conjunto de base original. A simetria é dada por k e a letra i ($i = 1, 2, 3, \dots$) corresponde ao número de funções de base da série original.

São denominadas *even-tempered* os conjuntos de base definidos em termos da Equação 20. Com esta relação Ruedenberg conseguiu diminuir o tempo de otimização dos expoentes, uma vez que, independentemente do tamanho da base, todo o problema foi resumido em definir

^{††} Para maiores informações sobre os métodos de otimização o leitor é encorajado a consultar as referências ao lado de cada nome na primeira coluna da Tabela 6.

os parâmetros a e b . Se quiséssemos, por exemplo, otimizar os expoentes de um conjunto de funções do tipo s através da Equação 20 bastaria apenas conhecer os valores de a e b e o número de funções contidas no conjunto de base.

Tabela 6- Três das principais técnicas de otimização com suas respectivas características.

Método	Características	Vantagens	Desvantagens
Steepest Descent ³³	Para encontrar o mínimo local de uma função $F(x)$, este método usa um caminho em zig-zag tendo como origem um ponto X_0 arbitrário e dele caminha gradualmente até convergir a um ponto mínimo. Pode ser representado por: $X_{(k+1)} = X_k - \lambda_k g(X_k)$, onde $g(X_k)$ é o gradiente e λ é um escalar positivo.	É fácil de usar e o algoritmo é simples. Sempre diminui o valor da função e isso garante a aproximação do mínimo.	O sucesso do método é inteiramente dependente da escolha do fator de escala inicial, λ (distância entre os pontos). A má escolha de um “chute inicial” leva a uma convergência muito lenta ou até mesmo a não convergência.
Newton-Raphson ³	Dado um ponto de partida, uma aproximação quadrática é construída para a função tentativa que corresponde ao valor da primeira e segunda derivadas neste ponto. É feita a minimização da versão aproximada (função quadrática) em vez da função tentativa original. O minimizador da função tentativa é usado como ponto de partida no próximo passo. O procedimento é repetido iterativamente.	É uma das técnicas de otimização mais rápidas. Fácil de ser convertido a múltiplas dimensões. Pode ser usado para refinar os resultados obtidos através de outras técnicas de otimização.	É extremamente dependente de um bom chute inicial. O método tem grande capacidade de insucesso se o valor do chute inicial não for próximo suficiente da atual raiz da função.
Simplex ^{2,3}	Usa os valores das funções para construir um poliedro irregular o qual se move em direção mínimo. Este método permite a contração ou a expansão do poliedro para melhorar a convergência.	Proporciona significantes melhoras nas primeiras iterações e rapidamente produz resultados bastante satisfatórios.	Indicado para conjuntos com poucos expoentes. Torna-se muito lento para funções multidimensionais.

Quem também colaborou com o desenvolvimento de séries geométricas foi Huzinaga,³⁴ que desenvolveu a série *well-tempered* com o intuito de aumentar a flexibilidade da série *even-tempered*. Para isso, esta série conta com quatro parâmetros variacionais, a, b, γ e δ :

$$\alpha_i(k) = a(k)b(k)^{i-1} \left[1 + \gamma \left(\frac{i}{K} \right)^{\delta(k)} \right] \quad (21)$$

De acordo com as regras para a série *well-tempered* os expoentes são os mesmos para qualquer valor de l e consequentemente as funções $s, p, d, \dots$, têm a mesma parte radial. As séries geométricas serviram de inspiração para a geração do que hoje conhecemos como bases

universais^{35,36}, ou seja, um conjunto de base constituído por funções do tipo s, p, d e etc. aplicáveis a qualquer átomo da tabela periódica.

Após esta noção de como a maioria dos conjuntos de base são obtidos, vamos agora apresentar e discutir como o conjunto de base p-GCHF foi gerado, contraído e polarizado. Iniciaremos com a apresentação do Método da Coordenada Geradora, a forma pela qual suas equações são resolvidas e a geração de conjuntos de base através do Método da Coordenada Geradora Hartree-Fock. Encerraremos este capítulo com os nossos resultados que consistem na apresentação do conjunto de funções primitivas p-GCHF, a etapa de contração, a obtenção de funções de polarização e alguns cálculos da energia eletrônica em nível atômico e molecular.

2.2 O surgimento do Método da Coordenada Geradora: um breve histórico

Citamos anteriormente que a maioria dos cálculos da estrutura eletrônica são resolvidos através de métodos variacionais. O mais conhecido deles é o método de Rayleigh-Ritz (RR) o qual se baseia na combinação linear de funções de base mono ou multieletrônicas, em que os coeficientes de expansão são determinados pela solução de uma equação secular, sendo esta a maneira pela qual as equações Hartree-Fock-Roothaan são resolvidas.³⁷

O Método da Coordenada Geradora representa um avanço em relação ao método RR. Ele nasceu na física nuclear, mas teve várias aplicações em outras áreas como a física atômica e a física da matéria condensada. Novas perspectivas foram alcançadas quando Mohallem apresentou o Método da Coordenada Geradora Hartree-Fock, o qual por mais de duas décadas tem demonstrado ser uma excelente ferramenta capaz de gerar conjuntos de base Gaussianas de alta qualidade. Alguns dos nomes (e uma breve descrição de seus respectivos trabalhos) que contribuíram para o desenvolvimento e evolução do MCG estão citados na Linha do Tempo que se encontra na página seguinte.

2.3 O MCG e o MCG-HF

No MCG a função tentativa tem a forma

$$\psi(x) = \int \Phi_{\alpha}(x, \alpha) f(\alpha) d\alpha \quad (22)$$

onde $\Phi_{\alpha}(x, \alpha)$ é a função geradora, $f(\alpha)$ é a função peso desconhecida, a qual deve ser determinada de modo a minimizar a energia do sistema para cada estado, α é a coordenada geradora e x indica as coordenadas espaciais e de spin.

Linha do Tempo do MCG e MCG-HF

Escrevendo o funcional

$$E(f(\alpha)) = \frac{\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle}, \quad (23)$$

a condição $\frac{\partial E}{\partial f} = 0$, leva à Equação de Griffin-Hill-Wheeler (GHW):

$$\int [K(\alpha, \beta) - ES(\alpha, \beta)] f(\alpha, \beta) d\beta = 0 \quad (24)$$

onde os núcleos $K(\alpha, \beta)$ e $S(\alpha, \beta)$ são respectivamente de energia e de recobrimento os quais são definidos por:

$$K(\alpha, \beta) = \langle \phi(x, \alpha) | \hat{H} | \phi(x, \beta) \rangle \quad (25)$$

$$S(\alpha, \beta) = \langle \phi(x, \alpha) | \phi(x, \beta) \rangle \quad (26)$$

Quando fornecidas as condições adequadas de contorno como, por exemplo, ψ ser quadraticamente integrável, a Equação de GHW define um problema de autovalores, porém esta é uma equação de dois núcleos devido a não ortogonalidade da base e isso a torna muito difícil de ser resolvida. Existem algumas abordagens analíticas para resolver a Equação GHW, porém cedo atentou-se para a impossibilidade de se obter soluções analíticas exatas (salvo alguns casos como átomos hidrogenóides) ou com aproximações acuradas e, por conta disso, recorreu-se às técnicas de discretização (entraremos neste mérito mais adiante).

Com o passar dos anos o Método da Coordenada Geradora foi adquirindo maior abrangência e não demorou muito para que o formalismo Hartree-Fock fosse inserido na Equação de Griffin-Hill-Wheeler, que resultou no que hoje conhecemos como Equação de Griffin-Hill-Wheeler-Hartree-Fock (GHW-HF)⁵. O MCG-HF foi usado na geração de conjuntos de bases universais do tipo Gaussiana e do tipo Slater para vários átomos^{43,52}. Porém, apesar de sua simplicidade, as bases universais obtidas pelo MCG-HF necessitam de muitas funções primitivas para gerar valores de energia eletrônica próximos ao Hartree-Fock numérico.³⁶ Tal fato inviabilizou o uso destes conjuntos de bases universais em cálculos de sistemas moleculares dada a elevada demanda computacional.

O desenvolvimento matemático do MCG-HF inicia escrevendo a parte espacial da função de onda monoelétrica para os i elétrons:

$$\psi_i(1) = \int \phi_i(1, \alpha) f_i(\alpha) d\alpha, \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (27)$$

onde a função geradora, $\phi_i(1, \alpha)$ (um orbital do tipo Slater ou do Tipo Gaussiano) é dependente da coordenada geradora α e $f_i(\alpha)$ é a função peso desconhecida.

A função tentativa é escrita como um determinante de Slater dos orbitais

$$\Psi(1, 2, \dots, 2n) = \{\psi_1(1)\bar{\psi}_1(2)\psi_2(3) \dots \bar{\psi}_n(2n)\} \quad (28)$$

e a minimização do funcional de energia

$$E = \frac{\langle \Psi | H | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \quad (29)$$

em relação às funções peso $f_i(\alpha)$ desconhecidas leva à Equação de Griffin-Hill-Wheeler-Hartree-Fock:

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

onde os ε_i são os autovalores Hartree-Fock.

As integrais de recobrimento, $S(\alpha, \beta)$, e de Fock, $F(\alpha, \beta)$, são dadas por:

$$S(\alpha, \beta) = \langle \phi_i(1, \alpha) | \phi_i(1, \beta) \rangle \quad (31)$$

$$F(\alpha, \beta) = h(\alpha, \beta) + \sum_j^n [2J_j(\alpha, \beta) - K_j(\alpha, \beta)] \quad (32)$$

com $h(\alpha, \beta)$ definido por

$$h(\alpha, \beta) = \langle \phi_i(1, \alpha) | h(1) | \phi_i(1, \beta) \rangle, \quad (33)$$

sendo o operador $h(1)$

$$h(1) = -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \sum_A \frac{Z_A}{r_{1A}} \quad \ddagger \quad (34)$$

Os termos de Coulomb, $J_i(\alpha, \beta)$ e de troca, $K_i(\alpha, \beta)$, são escritos como:

$$J_j(\alpha, \beta) = \int d\alpha' \int d\beta' f_j(\alpha') f_j(\beta') V(\alpha, \alpha'; \beta', \beta) \quad (35)$$

e

$$K_j(\alpha, \beta) = \int d\alpha' \int d\beta' f_j(\alpha') f_j(\beta') V(\alpha, \alpha'; \beta, \beta')$$

$\ddagger$ Z_A é a carga do núcleo A, r_{1A} é a distância do elétron 1 ao núcleo A e $-\frac{1}{2}\nabla_1^2$ é o operador de energia cinética para o elétron 1.

onde $V(\alpha, \alpha'; \beta', \beta)$ e $V(\alpha, \alpha'; \beta, \beta')$ têm a forma:

$$V(\alpha, \alpha'; \beta', \beta) = \left\langle \phi_i(1, \alpha) \phi_j(2, \alpha') \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \phi_j(2, \beta') \phi_i(1, \beta) \right\rangle \quad (36)$$

$$V(\alpha, \alpha'; \beta, \beta') = \left\langle \phi_i(1, \alpha) \phi_j(2, \alpha') \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \phi_i(2, \beta) \phi_j(1, \beta') \right\rangle \quad (37)$$

Assumindo um $f_i(\alpha)$ inicial, assim como também um critério de convergência, a Equação 30 pode ser resolvida por técnicas de discretização.⁵

Deste modo, a forma discretizada da Equação de GHW-HF é dada por:

$$\sum_l^N [F(\alpha_k, \beta_l) - \varepsilon_i S(\alpha_k, \beta_l)] f_i(\beta_l) = 0 \quad (38)$$

As integrais de recobrimento e de Fock são escritas da mesma maneira descrita anteriormente, porém as integrais de Coulomb, $J_j(\alpha_k, \beta_l)$, e de troca, $K_j(\alpha_k, \beta_l)$, são discretizadas de forma similar à Equação 37 e assim temos:

$$J_j(\alpha_k, \beta_l) = \sum_m^N \sum_n^N f_j(\alpha'_m) f_j(\beta'_n) V(\alpha_k, \alpha'_m; \beta'_n, \beta_l) \quad (39)$$

$$K_j(\alpha_k, \beta_l) = \sum_m^N \sum_n^N f_j(\alpha'_m) f_j(\beta'_n) V(\alpha_k, \alpha'_m; \beta_l, \beta'_n) \quad (40)$$

O que possibilitou o uso do MGC-HF (além da escolha adequada da coordenada geradora), foram as técnicas de discretização utilizadas para resolver a complicada Equação de GHW-HF. Este assunto merece destaque e será abordado na próxima seção.

2.3.1 A DI, Troca de Rótulos e a DIP

Como já dito, ainda não há suporte matemático para resolver as Equações de Griffin-Hill-Wheeler-Hartree-Fock e a solução encontrada foi fornecer às integrais valores ótimos nos pontos que as discretizam. Estes pontos nas equações GHW-HF são os valores da coordenada geradora α , os quais para sistemas atômicos são os mesmos expoentes de um GTO.

Uma vez que o processo de discretização é tal que α pode ser ajustado de modo a minimizar a energia total, este processo é denominado Discretização Variacional (DV). Quando este método é aplicado à GHW-HF, este é reduzido ao Método Variacional de Rayleigh-Ritz que, por sua vez, nos conduz às Equações de Roothaan.³⁷

Mais tarde surgiu uma nova técnica de discretização, a qual consiste numa integração numérica cuidadosa preservando o caráter integral da equação. Esta nova discretização, que foi

apresentada por Mohallem, é denominada de Discretização Integral (DI).⁶

Mohallem vinculou o processo de solução da equação de autovalores (Equação 30) à escolha dos parâmetros das funções peso dando ao MGC uma representação contínua de modo a evitar a otimização dos parâmetros α , ou seja, de cada um dos pontos de discretização. Assim, estes pontos de discretização passam a ser determinados com base na escolha de N pontos igualmente espaçados os quais preenchem o intervalo de integração considerando assim os diferentes $f_i(\alpha)$. Paralelo a isso, as Equações GHW-HF são resolvidas tendo o seu caráter integral preservado.

A DI possui algumas vantagens sobre a Discretização Variacional, que são:

- Adequada representação de vários estados excitados em uma única diagonalização (desde que tenha a mesma simetria da função geradora $\phi_i(1, \alpha)$);
- Redução de tempo computacional;
- Proporciona a construção de melhores funções de onda, pois preenche de forma mais efetiva o intervalo de integração evitando assim, a otimização do valor médio de um determinado operador.

Apesar de todas estas vantagens, há um inconveniente a ser resolvido quando se trabalha com funções Gaussianas. GTOs, por serem muito difusas, decaem de maneira extremamente lenta à medida que o valor de α (ou seja, do seu expoente no MGC-HF) cresce e isso prejudica a precisão da integração. A solução para este problema foi encontrada por Mohallem e ficou conhecida como “troca de rótulos”, para o espaço da coordenada geradora α .⁶

Deste modo, quando se trabalha com GTOs temos:

$$\Omega = \frac{\ln \alpha}{A} \quad \text{com } A > 1 \quad (41)$$

$$\Omega_N = \Omega_{min} + (N - 1)\Delta\Omega \quad (42)$$

onde N é o número de pontos de discretização, Ω_{min} é o ponto inicial da malha, $\Delta\Omega$ é o intervalo de integração que define o tamanho da base e A é um fator a ser determinado numericamente cujo valor ótimo encontrado sugerido pela literatura é 6.⁵³

Essa troca de rótulos deu às funções peso, para cálculos com funções Gaussianas, a condição necessária para que estas sejam discretizáveis, e agora em pontos igualmente espaçados em Ω .

Porém ainda há um problema a ser resolvido. O fato de os pontos da malha serem igualmente espaçados faz com que a DI deixe a desejar no que se refere à construção de

conjuntos de base para átomos mais pesados ou na construção de conjuntos de base de menores dimensões.

Desta necessidade surgiu a Discretização Integral Polinomial (DIP)⁷ e nela a expressão 38 passa a ser escrita da seguinte forma:

$$\Omega_k^{(w)} = \frac{1}{A} \ln \alpha_k^{(w)} = \Omega_{min}^{(w)} + \Delta\Omega_1^{(w)}(k-1) + \Delta\Omega_2^{(w)}(k-1)^2 + \Delta\Omega_3^{(w)}(k-1)^3 + \dots + \Delta\Omega_q^{(w)}(k-1)^q \quad (43)$$

$$\alpha_k^{(w)} = \exp A \{ \Omega_{min}^{(w)} + \Delta\Omega_1^{(w)}(k-1) + \Delta\Omega_2^{(w)}(k-1)^2 + \Delta\Omega_3^{(w)}(k-1)^3 + \dots + \Delta\Omega_q^{(w)}(k-1)^q \} \quad (44)$$

onde w são as simetrias (s, p, d, f etc...), q é o grau do polinômio, que na prática varia entre os graus 3 e 4⁷ e k varia de 1 até o número de pontos de discretização. Cada simetria, w , terá um ponto inicial ($\Omega_{min}^{(w)}$) e um conjunto de incrementos ($\Delta\Omega_q^{(w)}$) os quais são determinados variacionalmente através de um conjunto inicial de $\Omega_{min}^{(w)}$ e $\Delta\Omega_q^{(w)}$.

Diferentemente do MCG original os expoentes α dos GTOs agora são gerados numa malha de pontos os quais não são mais igualmente espaçados. Este procedimento não apenas tornou a otimização dos expoentes $\alpha_k^{(w)}$ mais eficiente, mas também possibilitou a geração de conjuntos de base menores e mais flexíveis.

2.4 A geração do conjunto de base p-GCHF

Nesta seção serão apresentados detalhadamente os processos de geração (A), contração (B) e polarização (C) do conjunto de base p-GCHF.

A) Geração dos Expoentes e coeficientes

O código usado para gerar o conjunto de base p-GCHF foi o ATOMSCF, o qual foi modificado por membros do grupo de pesquisa em Química Quântica Computacional do Instituto de Química de São Carlos, IQSC-USP e colaboradores. O programa original é baseado no método analítico Hartree-Fock-Roothaan, no qual os orbitais atômicos são expandidos em funções de base. Pode-se trabalhar tanto com sistemas de camada fechada ou sistemas de camada aberta de simetria s, p, d, f e etc., porém é restrito a uma camada aberta por simetria. Também é possível utilizar variados conjuntos de base além de STOs e GTOs (*Hydrogenic and Oscillating Slater Type Functions* por exemplo) para cálculos em nível atômicos. É um programa extremamente útil para desenvolver novos esquemas de contração e novos conjuntos de base. A modificação feita pelos membros do Grupo de Química Quântica do IQSC-USP relatada acima é referente à inclusão do Método da Coordenada Geradora Hartree-Fock, o esquema de Discretização Integral Polinomial e do Simplex.

O input é simples, fácil de ser escrito. Para cada átomo em que se deseja gerar expoentes e coeficientes, informações como número atômico, carga, número total de simetrias, número de elétrons contidos na camada aberta e quantidade de funções de base que se deseja gerar são algumas das informações que devem ser adicionadas ao input.

É necessário também incluir os coeficientes dos vetores de acoplamento. Vinte linhas do input são destinadas à inclusão destes coeficientes, as quais recebem valor zero quando se trata de átomos de camada fechada. Para os átomos de camada aberta, alguns destes valores são diferentes de zero e, neste trabalho, adotou-se os coeficientes de acoplamento calculados segundo o método de Roothaan-Bagus,⁵⁴ os quais podem ser encontrados no trabalho de Mali e Olive⁵⁵. No Apêndice A é mostrado como os vetores de acoplamento são calculados e inseridos no input.

As últimas linhas do input são destinadas à inclusão dos parâmetros da Discretização Integral Polinomial. Para cada simetria é adicionado o ponto inicial da malha, $\Omega_{\min}$, e o intervalo de integração, $\Delta\Omega_q^{(w)}$. Como aqui neste trabalho adotou-se $q=3$, ou seja, um polinômio de grau 3 o intervalo de integração é formado por $\Delta\Omega_1$, $\Delta\Omega_2$ e $\Delta\Omega_3$. Para determinar os valores dos parâmetros da malha ($\Omega_{\min}$, $\Delta\Omega_1$, $\Delta\Omega_2$ e $\Delta\Omega_3$) foi feito um *fit* polinomial (Apêndice A) de conjuntos de expoentes previamente selecionados.

O primeiro passo dado para escolher os parâmetros da malha foi escolher de qual conjunto de base, dos tantos já publicados na literatura, seriam tomados os expoentes para fazer o *fit* polinomial, e assim, finalmente obtermos os valores de $\Omega_{\min}$, $\Delta\Omega_1$, $\Delta\Omega_2$ e $\Delta\Omega_3$. Para isso, neste trabalho, escolheu-se primeiramente fazer o *fit* polinomial dos expoentes dos conjuntos de base ANO, pc-4 e cc-pV5Z e com a malha resultante gerar, no programa ATOMSCF, conjuntos de expoentes e coeficientes e obter os valores da energia eletrônica as quais foram comparadas com o Hartree-Fock numérico. Em outras palavras, o critério de escolha dos expoentes para gerar os parâmetros da malha estar em sua capacidade de gerar um conjunto de base através do qual os valores de energia eletrônica sejam o mais próximo possível do HF-numérico.

A Tabela 7 contém os valores de energias referente às malhas geradas com cada um dos três conjuntos de expoentes ANO, pc-4 e cc-pV5Z para os átomos Na, Mg, Al, Si, P, S e Cl. Podemos notar que, para a maioria dos átomos, os valores de energia mais próximos do HF-numérico (última coluna) foram obtidos com os conjuntos de expoentes da base cc-pV5Z.

Tabela 7- Valores de energia em nível atômico cujas malhas tiveram como origem os expoentes das bases ANO, pc-4 e cc-pV5Z.

Átomo	ANO	pc-4	cc-pV5Z	HF numérico
Al	-241.8748364	-241.8748554	-241.876406	-241.87671
Cl	-459.4794844	-459.4794293	-459.4797743	-459.48207
Mg	-199.6138583	-199.6139074	-199.6136583	-199.61464
Na	-161.8581976	-161.8581767	-161.8583096	-161.85891
P	-340.7167868	-340.7166162	-340.7170553	-340.71878
Si	-288.8524845	-288.8524983	-288.8528515	-288.85436
S	-397.5025536	-397.5023307	-397.5028851	-397.5049

Esta conclusão é mais visível na Figura 9 que apresenta os valores de ΔE ($\Delta E = E_x - E_{\text{numérico}}$, onde $x = \text{ANO, pc-4 e cc-pV5Z}$). Os menores valores de ΔE para a maioria dos átomos é identificado pela linha cinza o que indica que a energia proveniente da malha gerada com os expoentes da base 5z de Dunning se aproxima mais do valor numérico.

Figura 9- Valores de ΔE em nível atômico cujas malhas tiveram como origem os expoentes das bases ANO, pc-4 e cc-pV5Z.

Com base nestes resultados, escolheu-se os expoentes da base cc-pV5Z como provedores dos elementos da malha, dando assim continuidade ao processo de geração e otimização dos expoentes e coeficientes do conjunto de base p-GCHF. Neste trabalho a técnica escolhida para otimizar os parâmetros da malha foi o método Simplex.

Dentre os resultados que podem ser extraídos do output do programa ATOMSCF estão os expoentes (Figura 10) e os coeficientes (Figura 11) para cada simetria, a energia eletrônica e os valores dos parâmetros da malha (Figura 12). Vale lembrar que os valores de $\Omega_{\min}$, $\Delta\Omega$,

Figura 10- Valores de expoentes para o átomo de Alumínio. Neste exemplo foram geradas 17 funções s e 12 funções p.

0	BASIS FUNCTIONS (PRINCIPAL QUANTUM NUMBER, ORBITAL EXPONENTS)			
	α S		α P	
1.0	583643.62000000	2.0	1287.71908000	
1.0	109277.38400000	2.0	323.11001400	
1.0	24398.23860000	2.0	98.71703410	
1.0	6375.82826000	2.0	35.38240700	
1.0	1914.11934000	2.0	14.33433140	
1.0	647.97759600	2.0	6.32416954	
1.0	242.78053400	2.0	2.92756645	
1.0	98.81774520	2.0	1.37002475	
1.0	42.88718470	2.0	0.62446724	
1.0	19.48031480	2.0	0.26711095	
1.0	9.08959533	2.0	0.10330367	
1.0	4.27639279	2.0	0.03480350	
1.0	1.99112903			
1.0	0.90056343			
1.0	0.38835295			
1.0	0.15672585			
1.0	0.05809793			

Figura 11- Coeficientes gerados para p. Átomo de Alumínio.

1s	2s	3s	2p	3p
0.00001629	-0.00000423	0.00000098	0.00024109	0.00004316
0.00010318	-0.00002683	0.00000620	0.00208127	0.00037603
0.00061266	-0.00015931	0.00003678	0.01269354	0.00228547
0.00291149	-0.00075900	0.00017536	0.05135786	0.00940473
0.01158843	-0.00303754	0.00070149	0.14395008	0.02661794
0.03867414	-0.01031989	0.00238902	0.26922056	0.05139769
0.10688059	-0.02970205	0.00688740	0.34826104	0.06640642
0.23231523	-0.07097172	0.01660943	0.29403232	0.06704658
0.35787140	-0.13358536	0.03166666	0.10151319	-0.01726341
0.30350604	-0.16687558	0.04110793	0.00582038	-0.24588981
0.09152929	-0.03395229	0.00792511	0.00105775	-0.57631500
0.00587055	0.28060736	-0.07737801	-0.00006175	-0.30909407
0.00119106	0.54325778	-0.19417943	0.00000000	0.00000000
0.00010690	0.30726889	-0.23726789	0.00000000	0.00000000
0.00002920	0.01588289	0.07913969	0.00000000	0.00000000
-0.00001103	0.00208175	0.66985877	0.00000000	0.00000000
0.00000135	-0.00049230	0.43075692	0.00000000	0.00000000

Figura 12- Valores iniciais e finais de Ω_{min} , $\Delta\Omega_1$, $\Delta\Omega_2$, $\Delta\Omega_3$ e energia eletrônica. Figura adaptada do output do programa ATOMSCF modificado.

```

*      Otimizacao Simplex      *
*      - Parametros iniciais -  *
*****

s
Omega_min -0.48596665
Delta_Omega_1 0.181511868
Delta_Omega_2 -0.00841567427
Delta_Omega_3 0.000467970531
p
Omega_min -0.51832588
Delta_Omega_1 0.199899191
Delta_Omega_2 -0.0154831958
Delta_Omega_3 0.00111501945

Primeira Energia = -2.4187637386E+02 u.a.
*****
*      - Parametros Finais -  *
*****

no. de iteracoes = 47
s
Omega_min -0.47427086
Delta_Omega_1 0.173509571 Delta_Omega_2 -0.00863270934 Delta_Omega_3 0.000517805736
p
Omega_min -0.55967287
Delta_Omega_1 0.19488982 Delta_Omega_2 -0.0145975462 Delta_Omega_3 0.00103352811
Parametros finais:
0 -0.474270863 3
1 -0.559672871 3
0.173509571 -0.00863270934 0.000517805736
0.19488982 -0.0145975462 0.00103352811
Energia Otimizada = -2.4187641451E+02 u.a.

```

$\Delta\Omega_2$ e $\Delta\Omega_3$ obtidos através do *fit* polinomial servem apenas como ponto de partida. São feitas incontáveis otimizações no programa ATOMSCF até que não haja variação significativa da energia eletrônica.

Foram gerados conjuntos de base para os átomos de Na, Mg, Al, Si, P, S e Cl. Na Tabela 8 estão dispostos o tamanho do conjunto de base p-GCHF gerados para cada átomo assim como também os valores da energia eletrônica. A última coluna contém os valores de ΔE o qual é a diferença entre a energia eletrônica calculada com a base p-GCHF e o Hartree-Fock numérico⁵⁶

Tabela 8- Tamanho do conjunto de base p-GCHF e energias eletrônica.

Átomos	Estado	Tamanho	Energia _(Hartree)	HF _{numérico} (Hartree)	$\Delta E_{(E_p-GCHF-E_{numérico})}$
Na	² S	15s12p	-161.858447	-161.8589116	0.00046459
Mg	¹ S	15s12p	-199.6140794	-199.6146363	0.00055687
Al	² P	18s13p	-241.8764874	-241.8767072	0.00021977
Si	³ P	18s13p	-288.854191	-288.8543624	0.00017136
P	⁴ S	18s13p	-340.7186567	-340.7187808	0.00012406
S	³ P	18s13p	-397.5047145	-397.5048958	0.00018130
Cl	² P	20s15p	-459.4819221	-459.4820721	0.00015003

Nota-se que a energia eletrônica da base p-GCHF na maioria dos casos se distancia do valor numérico em 0.0002 Hartree. Este resultado não se repete para os átomos de Na e Mg cujas distâncias do numérico são respectivamente 0,0005 e 0.00056 (em Hartree). Estes valores poderiam ser melhorados se aumentássemos o número de expoentes principalmente os do tipo s (uma vez que isso implicaria num maior número de expoentes, para cobrir a região do core a qual exerce maior contribuição na energia eletrônica). Porém a otimização chega a tal ponto que mesmo o aumento dos expoentes não traz nenhum benefício energético para o sistema. Esta quantidade de expoentes para o Na e o Mg, ou seja, 15s12p foi escolhida de forma consciente, com o objetivo de que a base permanecesse menor e esta distância do valor numérico fosse compensado com a adição de funções de polarização. Voltaremos a comentar este assunto.

B) A contração do conjunto de base p-GCHF

Na secção 1.4 foi apresentado os tipos de contração de um conjunto de base e as vantagens que este procedimento proporciona para o conjunto de base. Aqui, detalharemos o processo de contração do conjunto de base p-GCHF.

O processo de contração consiste na eliminação de coeficientes e , consequentemente, de expoentes do conjunto de base reagrupando-os em seguida conforme a sequência hierárquica dos orbitais atômicos.

Essa eliminação deve ser tal que não contribua para o significativo aumento da energia eletrônica. Já foi dito anteriormente que o core é a região que mais contribui para a energia eletrônica, sendo assim, devemos ter em mente que se eliminarmos certos expoentes e coeficientes que ocupam a região do core serão grandes as chances de ocorrer o aumento da energia eletrônica.

Figura 13 - Variação da energia devido a eliminação progressiva de expoentes. No exemplo temos um conjunto de base p-GCHF 21s16p para o átomo de sódio.

A Figura 13 representa a variação da energia total (eixo vertical) quando são retirados progressivamente um expoente e o respectivo coeficiente de um orbital. O eixo horizontal representa o posicionamento dos expoentes os quais estão dispostos em ordem decrescente, ou seja, do menos difuso (maiores valores de α) para os mais difusos (menores valores de α).

Segundo o gráfico, ao retirarmos os 5 primeiros expoentes de qualquer um dos orbitais, não há alteração significativa na energia. Porém a partir da posição 6 excluir um expoente significa um grande aumento na energia principalmente se o expoente retirado pertencer ao orbital 1s. Essa diferença chega a ser cerca 2.23% maior da energia da base completa (em vermelho) quando o expoente na posição 11 do orbital 1s é eliminado.

Através da análise da figura 13 podemos ter uma noção da importância energética que cada α exerce sobre a energia de acordo com a sua posição em cada orbital. Com isso em mente, estamos prontos para iniciar o processo de eliminação de algumas funções.

A base p-GCHF foi contraída através do programa CONTRACT, o qual trabalha segundo o modelo de contração propostos por Davidson.⁵⁷ O CONTRACT é um programa simples e exige do operador apenas a indicação da posição (linha) do coeficiente o qual se deseja eliminar em cada etapa de contração. Os passos a seguir mostram como é feita a eliminação dos coeficientes através do CONTRACT.

1) O input

Tomaremos como exemplo a geração de uma base de qualidade 5Z proveniente de um conjunto de expoentes cujo tamanho original é $21s16p$ (Figura 14). Por praticidade mostraremos apenas a contração das funções do tipo s , porém o mesmo procedimento é feito para as funções do tipo p .

Figura 14- Conjunto de 21 expoentes s e seus respectivos coeficientes.

α	1s	2s	3s
1716641.55000000	0.00000278	-0.00000068	0.00000010
316473.09800000	0.00001814	-0.00000443	0.00000067
69211.47750000	0.00011093	-0.00002709	0.00000408
17684.13500000	0.00054557	-0.00013328	0.00002004
5199.17141000	0.00225300	-0.00055148	0.00008302
1732.24494000	0.00789922	-0.00194145	0.00029188
644.15377500	0.02376974	-0.00591181	0.00089118
263.30259300	0.06129012	-0.01562601	0.00235242
116.51619000	0.13300809	-0.03576705	0.00542342
54.97474380	0.23414979	-0.06961046	0.01055204
27.23743380	0.30983703	-0.11252283	0.01744504
13.95646500	0.26019632	-0.13215013	0.02052197
7.28402087	0.10446750	-0.06171925	0.01052322
3.81358716	0.01405956	0.13139565	-0.02393588
1.97261873	0.00164403	0.35101554	-0.06200202
0.99284132	0.00056337	0.44035223	-0.10348450
0.47887702	0.00016212	0.22240087	-0.11613881
0.21799967	0.00000041	0.01679568	-0.08975987
0.09224771	0.00000396	0.00062608	0.33131810
0.03573580	-0.00000219	-0.00006698	0.73101863
0.01248188	0.00000013	0.00010921	0.09936155

A qualidade do conjunto de base é definida antes do processo de contração ser iniciado. Se desejamos gerar um conjunto de base de qualidade 5z, então os 4 últimos expoentes devem ser separados do conjunto para serem usadas como funções primitivas depois que a base já tiver sido contraída:

Figura 15- Definição da qualidade da base. Separação dos 4 expoentes mais difusos para obter-se um conjunto de qualidade 5Z.

α	1s	2s	3s
1716641.55000000	0.00000278	-0.00000068	0.00000010
316473.09800000	0.00001814	-0.00000443	0.00000067
69211.47750000	0.00011093	-0.00002709	0.00000408
17684.13500000	0.00054557	-0.00013328	0.00002004
5199.17141000	0.00225300	-0.00055148	0.00008302
1732.24494000	0.00789922	-0.00194145	0.00029188
644.15377500	0.02376974	-0.00591181	0.00089118
263.30259300	0.06129012	-0.01562601	0.00235242
116.51619000	0.13300809	-0.03576705	0.00542342
54.97474380	0.23414979	-0.06961046	0.01055204
27.23743380	0.30983703	-0.11252283	0.01744504
13.95646500	0.26019632	-0.13215013	0.02052197
7.28402087	0.10446750	-0.06171925	0.01052322
3.81358716	0.01405956	0.13139565	-0.02393588
1.97261873	0.00164403	0.35101554	-0.06200202
0.99284132	0.00056337	0.44035223	-0.10348450
0.47887702	0.00016212	0.22240087	-0.11613881
0.21799967	0.00000041	0.01679568	-0.08975987
0.09224771	0.00000396	0.00062608	0.33131810
0.03573580	-0.00000219	-0.00006698	0.73101863
0.01248188	0.00000013	0.00010921	0.09936155

As demais funções serão usadas para compor o input do programa CONTRACT. O cabeçalho do input é composto pelo número de linhas e pelo número de colunas de coeficientes. A primeira coluna é composta pelos expoentes e as demais colunas pelos coeficientes:

Figura 16- Modelo de input do programa CONTRACT. O número 17 representa a quantidade de linhas e o número 3 a quantidade de colunas de coeficientes.

	colunas			
	↑			
linhas ←	17	3		
	1716641.55000000	0.00000278	-0.00000068	0.00000010
	316473.09800000	0.00001814	-0.00000443	0.00000067
	69211.47750000	0.00011093	-0.00002709	0.00000408
	17684.13500000	0.00054557	-0.00013328	0.00002004
	5199.17141000	0.002253	-0.00055148	0.00008302
	1732.24494000	0.00789922	-0.00194145	0.00029188
	644.15377500	0.02376974	-0.00591181	0.00089118
	263.30259300	0.06129012	-0.01562601	0.00235242
	116.51619000	0.13300809	-0.03576705	0.00542342
	54.97474380	0.23414979	-0.06961046	0.01055204
	27.23743380	0.30983703	-0.11252283	0.01744504
	13.95646500	0.26019632	-0.13215013	0.02052197
	7.28402087	0.1044675	-0.06171925	0.01052322
	3.81358716	0.01405956	0.13139565	-0.0239359
	1.97261873	0.00164403	0.35101554	-0.0620020
	0.99284132	0.00056337	0.44035223	-0.1034845
	0.47887702	0.00016212	0.22240087	-0.1161388

2) O programa CONTRACT

Após o comando para iniciar o CONTRACT o input é copiado na tela da seguinte maneira:

Figura 17- Disposição dos expoentes e coeficientes no terminal. As letras A,B, C e D foram adicionadas aqui apenas para fins didáticos.

n	A	B	C	D
1	1.72E+06	2.78E-06	-6.80E-07	1.00E-07
2	3.16E+05	1.81E-05	-4.43E-06	6.70E-07
3	6.92E+04	1.11E-04	-2.71E-05	4.08E-06
4	1.77E+04	5.46E-04	-1.33E-04	2.00E-05
5	5.20E+03	2.25E-03	-5.51E-04	8.30E-05
6	1.73E+03	7.90E-03	-1.94E-03	2.92E-04
7	6.44E+02	2.38E-02	-5.91E-03	8.91E-04
8	2.63E+02	6.13E-02	-1.56E-02	2.35E-03
9	1.17E+02	1.33E-01	-3.58E-02	5.42E-03
10	5.50E+01	2.34E-01	-6.96E-02	1.06E-02
11	2.72E+01	3.10E-01	-1.13E-01	1.74E-02
12	1.40E+01	2.60E-01	-1.32E-01	2.05E-02
13	7.28E+00	1.04E-01	-6.17E-02	1.05E-02
14	3.81E+00	1.41E-02	1.31E-01	-2.39E-02
15	1.97E+00	1.64E-03	3.51E-01	-6.20E-02
16	9.93E-01	5.63E-04	4.40E-01	-1.03E-01
17	4.79E-01	1.62E-04	2.22E-01	-1.16E-01

Os números no canto esquerdo rotulados pela letra n são para identificar a posição das linhas e apenas para fins didáticos aqui apresentaremos as colunas com os rótulos A, B, C e D.

A contração é realizada em etapas cuja quantidade dependerá do número de colunas de coeficientes. No nosso exemplo, a contração ocorreu em duas etapas.

A etapa 1 elimina os coeficientes das duas últimas colunas, ou seja, colunas C e D. Supondo que queiramos eliminar a linha 4 do nosso exemplo. Primeiramente deve-se dividir o coeficiente que ocupa a quarta posição da coluna C pelo coeficiente que ocupa a quarta posição da coluna B. O mesmo é feito com o quarto coeficiente da coluna D como mostra as Equações 45 e 46:

$$X = C_4/B_4 \quad (45)$$

$$Y = D_4/B_4 \quad (46)$$

Os valores de X e Y serão usados para compor, respectivamente, as novas colunas C_x e D_y de acordo com as Equações 47 e 48.

$$C_x = -(X * B_n - C_n) \quad (47)$$

$$D_y = -(Y * B_n - D_n) \quad (48)$$

Ou seja, nas Equações 47 e 48 todos os elementos da coluna B serão multiplicados pelos fatores X e Y respectivamente e o resultado será subtraído pelo coeficiente da linha correspondente em C (Equação 47) ou D (Equação 48). Assim temos:

Figura 18- Primeira etapa de contração. Eliminação da quarta linha.

n	A	B	C	D	A	B	$C_x = -(X * B_n - C_n)$	$D_y = -(Y * B_n - D_n)$
1	1.72E+06	2.78E-06	-6.80E-07	1.00E-07	1.72E+06	2.78E-06	-8.60E-10	-2.12E-09
2	3.16E+05	1.81E-05	-4.43E-06	6.70E-07	3.16E+05	1.81E-05	1.51E-09	3.68E-09
3	6.92E+04	1.11E-04	-2.71E-05	4.08E-06	6.92E+04	1.11E-04	9.64E-09	5.29E-09
4	1.77E+04	5.46E-04	-1.33E-04	2.00E-05	1.77E+04	5.46E-04	0.00E+00	0.00E+00
5	5.20E+03	2.25E-03	-5.51E-04	8.30E-05	5.20E+03	2.25E-03	-1.08E-06	2.62E-07
6	1.73E+03	7.90E-03	-1.94E-03	2.92E-04	1.73E+03	7.90E-03	-1.17E-05	1.72E-06
7	6.44E+02	2.38E-02	-5.91E-03	8.91E-04	6.44E+02	2.38E-02	-1.05E-04	1.81E-05
8	2.63E+02	6.13E-02	-1.56E-02	2.35E-03	2.63E+02	6.13E-02	-6.53E-04	1.01E-04
9	1.17E+02	1.33E-01	-3.58E-02	5.42E-03	1.17E+02	1.33E-01	-3.27E-03	5.38E-04
10	5.50E+01	2.34E-01	-6.96E-02	1.06E-02	5.50E+01	2.34E-01	-1.24E-02	1.95E-03
11	2.72E+01	3.10E-01	-1.13E-01	1.74E-02	2.72E+01	3.10E-01	-3.68E-02	6.06E-03
12	1.40E+01	2.60E-01	-1.32E-01	2.05E-02	1.40E+01	2.60E-01	-6.86E-02	1.10E-02
13	7.28E+00	1.04E-01	-6.17E-02	1.05E-02	7.28E+00	1.04E-01	-3.62E-02	6.69E-03
14	3.81E+00	1.41E-02	1.31E-01	-2.39E-02	3.81E+00	1.41E-02	1.35E-01	-2.45E-02
15	1.97E+00	1.64E-03	3.51E-01	-6.20E-02	1.97E+00	1.64E-03	3.51E-01	-6.21E-02
16	9.93E-01	5.63E-04	4.40E-01	-1.03E-01	9.93E-01	5.63E-04	4.40E-01	-1.04E-01
17	4.79E-01	1.62E-04	2.22E-01	-1.16E-01	4.79E-01	1.62E-04	2.22E-01	-1.16E-01

$X = C_4/B_4 = -2.44E-01$
 $Y = D_4/B_4 = 3.67E-02$

A linha 4 tanto da coluna C quanto da coluna D foi eliminada, encerrando assim a primeira etapa.

A etapa 2 é realizada em 3 passos, uma vez que, todas as colunas de coeficientes serão manipuladas. Para realizar esta segunda parte da contração deve-se sempre escolher qualquer

linha abaixo da linha escolhida na primeira etapa. Escolhemos eliminar a linha 7 para dar continuidade ao nosso exemplo.

A primeiro passo é a manipulação da coluna D_y gerada na etapa 1. Para isso vamos novamente calcular o fator que aqui será denominado Z :

$$Z = D_{y7}/C_{x7} \quad (49)$$

Em seguida a coluna D_y é recalculada através da Equação 50:

$$D_z = -(Z * C_{xn} - D_{yn}) \quad (50)$$

Assim temos:

Figura 19- Início da segunda etapa. Eliminação da sétima linha e manipulação da coluna D_y .

n	A	B	C_x	$D_z = -(Z * C_{xn} - D_{yn})$
1	1.72E+06	2.78E-06	-8.60E-10	-2.2636E-09
2	3.16E+05	1.81E-05	1.51E-09	3.9374E-09
3	6.92E+04	1.11E-04	9.64E-09	6.9530E-09
4	1.77E+04	5.46E-04	0.00E+00	0.0000E+00
5	5.20E+03	2.25E-03	-1.08E-06	7.5863E-08
6	1.73E+03	7.90E-03	-1.17E-05	-2.9096E-07
7	6.44E+02	2.38E-02	-1.05E-04	-6.0822E-12
8	2.63E+02	6.13E-02	-6.53E-04	-1.1290E-05
9	1.17E+02	1.33E-01	-3.27E-03	-2.5601E-05
10	5.50E+01	2.34E-01	-1.24E-02	-1.8402E-04
11	2.72E+01	3.10E-01	-3.68E-02	-2.7360E-04
12	1.40E+01	2.60E-01	-6.86E-02	-8.3728E-04
13	7.28E+00	1.04E-01	-3.62E-02	4.5716E-04
14	3.81E+00	1.41E-02	1.35E-01	-1.2518E-03
15	1.97E+00	1.64E-03	3.51E-01	-1.5932E-03
16	9.93E-01	5.63E-04	4.40E-01	-2.7709E-02
17	4.79E-01	1.62E-04	2.22E-01	-7.7869E-02

$Z = \frac{D_{y7}}{C_{x7}} = -1.721E-01$

O passo 2 é a manipulação da coluna C_x e da coluna B:

$$J = C_{x17}/D_{z17} \quad (51)$$

$$K = B_{17}/D_{z17} \quad (52)$$

Isso é feito para eliminar a última linha tanto da coluna B quanto da coluna C_x através da Equação 53 e 54:

$$C_J = -(J * D_{zn} - C_{xn}) \quad (53)$$

$$B_k = -(K * D_{zn} - B_n) \quad (54)$$

Figura 20- Segunda etapa. Eliminação das colunas B e Cx.

n	A	$B_k = -(K * D_{zn} - B_n)$	$C_j = -(J * D_{zn} - C_{xn})$	$D_z = -(Z * C_{xn} - D_{yn})$
1	1.72E+06	2.779995E-06	-7.3261379E-09	-2.2636E-09
2	3.16E+05	1.814001E-05	1.2757992E-08	3.9374E-09
3	6.92E+04	1.109300E-04	2.9501574E-08	6.9530E-09
4	1.77E+04	5.455700E-04	0.0000000E+00	0.0000E+00
5	5.20E+03	2.253000E-03	-8.6674971E-07	7.5863E-08
6	1.73E+03	7.899219E-03	-1.2541547E-05	-2.9096E-07
7	6.44E+02	2.376974E-02	-1.0498242E-04	-6.0822E-12
8	2.63E+02	6.129010E-02	-6.8539454E-04	-1.1290E-05
9	1.17E+02	1.330080E-01	-3.3469760E-03	-2.5601E-05
10	5.50E+01	2.341494E-01	-1.2934529E-02	-1.8402E-04
11	2.72E+01	3.098364E-01	-3.7612765E-02	-2.7360E-04
12	1.40E+01	2.601946E-01	-7.0977264E-02	-8.3728E-04
13	7.28E+00	1.044685E-01	-3.4892452E-02	4.5716E-04
14	3.81E+00	1.405695E-02	1.3125453E-01	-1.2518E-03
15	1.97E+00	1.640713E-03	3.4686597E-01	-1.5932E-03
16	9.93E-01	5.05680820E-04	3.6133613E-01	-2.7709E-02
17	4.79E-01	0.000000E+00	0.0000000E+00	-7.7869E-02

$J = C_{x17}/D_{z17} = -2.86E+00$
 $K = B_{17}/D_{z17} = -2.08E-03$

O último passo consiste na eliminação da linha 16 da coluna B_k:

$$R = B_{k16}/C_{j16} \quad (55)$$

$$B_R = -(R * C_{jn} - B_{kn}) \quad (56)$$

Figura 21- Segunda etapa. Eliminação da coluna Bk.

n	A	$B_R = -(R * C_{jn} - B_{kn})$	$C_j = -(J * D_{zn} - C_{xn})$	$D_z = -(Z * C_{xn} - D_{yn})$
1	1.72E+06	2.780006E-06	-7.3261379E-09	-2.2636E-09
2	3.16E+05	1.813999E-05	1.2757992E-08	3.9374E-09
3	6.92E+04	1.109300E-04	2.9501574E-08	6.9530E-09
4	1.77E+04	5.455700E-04	0.0000000E+00	0.0000E+00
5	5.20E+03	2.253001E-03	-8.6674971E-07	7.5863E-08
6	1.73E+03	7.899237E-03	-1.2541547E-05	-2.9096E-07
7	6.44E+02	2.376989E-02	-1.0498242E-04	-6.0822E-12
8	2.63E+02	6.129106E-02	-6.8539454E-04	-1.1290E-05
9	1.17E+02	1.330127E-01	-3.3469760E-03	-2.5601E-05
10	5.50E+01	2.341675E-01	-1.2934529E-02	-1.8402E-04
11	2.72E+01	3.098891E-01	-3.7612765E-02	-2.7360E-04
12	1.40E+01	2.602939E-01	-7.0977264E-02	-8.3728E-04
13	7.28E+00	1.045173E-01	-3.4892452E-02	4.5716E-04
14	3.81E+00	1.387327E-02	1.3125453E-01	-1.2518E-03
15	1.97E+00	1.155283E-03	3.4686597E-01	-1.5932E-03
16	9.93E-01	0.000000E+00	3.6133613E-01	-2.7709E-02
17	4.79E-01	0.000000E+00	0.0000000E+00	-7.7869E-02

$R = B_{k16}/C_{j16} = 1.40E-03$

Com a eliminação dos coeficientes de valor numérico mais baixo chegamos em:

Figura 22- Eliminação dos coeficientes.

α	1s		
1.71664E+06	2.780006E-06		
3.16473E+05	1.813999E-05		
6.92115E+04	1.109300E-04		
1.76841E+04	5.455700E-04		
5.19917E+03	2.253001E-03		
		2s	
1.73225E+03	7.899237E-03	-1.2541547E-05	
6.44154E+02	2.376989E-02	-1.0498242E-04	
2.63303E+02	6.129106E-02	-6.8539454E-04	
1.16516E+02	1.330127E-01	-3.3469760E-03	
			3s
5.49747E+01	2.341675E-01	-1.2934529E-02	-1.8402E-04
2.72374E+01	3.098891E-01	-3.7612765E-02	-2.7360E-04
1.39565E+01	2.602939E-01	-7.0977264E-02	-8.3728E-04
7.28402E+00	1.045173E-01	-3.4892452E-02	4.5716E-04
3.81359E+00	1.387327E-02	1.3125453E-01	-1.2518E-03
1.97262E+00	1.155283E-03	3.4686597E-01	-1.5932E-03
9.92841E-01		3.6133613E-01	-2.7709E-02
4.78877E-01			-7.7869E-02

3) A montagem do conjunto de base

Depois da contração o próximo passo é organizar as funções nos moldes de programas de química computacional de uso geral como, por exemplo o Gaussian. Para isso faremos a segmentação dos elementos do conjunto de base para que o programa entenda quantas funções devem ser considerados em cada fragmento de combinação linear. As 21 funções s foram segmentadas em blocos de 15 funções para representar o orbital 1s, 11 funções que descrevem o orbital 3s e 9 funções para o orbital 3s. As 4 funções primitivas que ficaram de fora da contração (Figura 15) foram incluídas na parte inferior do conjunto (Figura 23).

As funções contidas em cada um dos blocos (15s, 11s e 9s) serão combinadas linearmente em uma única função gaussiana. Assim, temos 3 funções resultante das combinações lineares e mais 4 funções primitivas que não foram contraídas. Portanto, as 21s funções primitivas que tínhamos foram reduzidas a apenas 7s funções. O processo descrito neste exemplo foi repetido com cada um dos conjuntos de base gerados para os átomos Na, Mg, Al, Si, P, S e Cl. Foram deixadas de fora do processo de contração 6 funções primitivas resultando em um conjunto de base de qualidade 7z. O tamanho dos conjuntos de base p-GCHF após a contração pode ser visto na Tabela 9:

Tabela 9- Funções p-GCHF primitivas e contraídas para os átomos Na, Mg, Al, Si, P, S e Cl.

Átomos	Primitivas	Contraídas
Na	15s12p	9s7p
Mg	15s12p	9s7p
Al	18s13p	9s8p
Si	18s13p	9s8p
P	18s13p	9s8p
S	18s13p	9s8p
Cl	20s15p	9s8p

Figura 23- Conjunto de base finalizado.

```

átomo 0
s 15 1.0
1.71664E+06 2.78001E-06
3.16473E+05 1.81400E-05
6.92115E+04 1.10930E-04
1.76841E+04 5.45570E-04
5.19917E+03 2.25300E-03
1.73225E+03 7.89924E-03
6.44154E+02 2.37699E-02
2.63303E+02 6.12911E-02
1.16516E+02 1.33013E-01
5.49747E+01 2.34168E-01
2.72374E+01 3.09889E-01
1.39565E+01 2.60294E-01
7.28402E+00 1.04517E-01
3.81359E+00 1.38733E-02
1.97262E+00 1.15528E-03
s 11 1.0
1.73225E+03 -1.25415E-05
6.44154E+02 -1.04982E-04
2.63303E+02 -6.85395E-04
1.16516E+02 -3.34698E-03
5.49747E+01 -1.29345E-02
2.72374E+01 -3.76128E-02
1.39565E+01 -7.09773E-02
7.28402E+00 -3.48925E-02
3.81359E+00 1.31255E-01
1.97262E+00 3.46866E-01
9.92841E-01 3.61336E-01
s 9 1.0
1.16516E+02 -2.56011E-05
5.49747E+01 -1.84023E-04
2.72374E+01 -2.73596E-04
1.39565E+01 -8.37283E-04
7.28402E+00 4.57158E-04
3.81359E+00 -1.25176E-03
1.97262E+00 -1.59323E-03
9.92841E-01 -2.77091E-02
4.78877E-01 -7.78689E-02
s 1 1.0
0.21799967 1.0
s 1 1.0
0.09224771 1.0
s 1 1.0
0.03573580 1.0
s 1 1.0
0.01248188 1.0
****

```

C) A adição de funções de polarização

Foram propostas duas formas de obtenção de funções de polarização para as bases p-GCHF as quais são denominadas polarização do tipo pinçada e polarização do tipo otimizada. Aqui nesta etapa foram geradas funções de polarização tanto para átomos da segunda fila, assim como também para alguns átomos da primeira fila. Foram obtidos expoentes de polarização para os átomos de H, B, C, N, O, F, Na, Mg, Al, Si, P, S e Cl. Os conjuntos de base p-GCHF para os átomos da primeira fila⁵⁸ (gerados por outro membro do grupo de pesquisa) é de qualidade 5Z e seus expoentes foram obtidos seguindo os mesmos procedimentos de geração e contração descritos anteriormente.

Figura 24- Conjunto de base para o Al. (A) três expoentes o foram escolhidos como função de polarização (em negrito). (B) repetição dos expoentes p como expoentes de polarização d e f (em negrito).

(A)		(B)	
Al 0		Al 0	
s 10 1.0		s 10 1.0	
0.2545875E+07	0.2002485E-05	0.2545875E+07	0.2002485E-05
0.4101530E+06	0.2150549E-04	0.4101530E+06	0.2150549E-04
0.7993728E+05	0.1536086E-03	0.7993728E+05	0.1536086E-03
0.1850382E+05	0.8417600E-03	0.1850382E+05	0.8417600E-03
0.4994549E+04	0.3884870E-02	0.4994549E+04	0.3884870E-02
0.1543361E+04	0.1445681E-01	0.1543361E+04	0.1445681E-01
0.5360306E+03	0.4581785E-01	0.5360306E+03	0.4581785E-01
0.2054358E+03	0.1083070E+00	0.2054358E+03	0.1083070E+00
0.8529850E+02	0.1908434E+00	0.8529850E+02	0.1908434E+00
0.3767030E+02	0.1108153E+00	0.3767030E+02	0.1108153E+00
s 6 1.0		s 6 1.0	
0.1543361E+04	-0.4105745E-04	0.1543361E+04	-0.4105745E-04
0.5360306E+03	-0.2836314E-03	0.5360306E+03	-0.2836314E-03
0.2054358E+03	-0.2635687E-02	0.2054358E+03	-0.2635687E-02
0.8529850E+02	-0.1165820E-01	0.8529850E+02	-0.1165820E-01
0.3767030E+02	-0.4370875E-01	0.3767030E+02	-0.4370875E-01
0.1737254E+02	-0.6116801E-01	0.1737254E+02	-0.6116801E-01
s 4 1.0		s 4 1.0	
0.8529850E+02	0.9912466E-04	0.8529850E+02	0.9912466E-04
0.3767030E+02	0.2277114E-03	0.3767030E+02	0.2277114E-03
0.1737254E+02	0.1477573E-02	0.1737254E+02	0.1477573E-02
0.8213878E+01	-0.9864054E-03	0.8213878E+01	-0.9864054E-03
s 1 1.0		s 1 1.0	
3.90901748	1.0	3.90901748	1.0
s 1 1.0		s 1 1.0	
1.83838085	1.0	1.83838085	1.0
s 1 1.0		s 1 1.0	
0.83881437	1.0	0.83881437	1.0
s 1 1.0		s 1 1.0	
0.36456311	1.0	0.36456311	1.0
s 1 1.0		s 1 1.0	
0.14817333	1.0	0.14817333	1.0
s 1 1.0		s 1 1.0	
0.05529321	1.0	0.05529321	1.0
p 6 1.0		p 6 1.0	
0.2221656E+04	0.1034234E-03	0.2221656E+04	0.1034234E-03
0.4791056E+03	0.1303645E-02	0.4791056E+03	0.1303645E-02
0.1333547E+03	0.8203756E-02	0.1333547E+03	0.8203756E-02
0.4592131E+02	0.3594942E-01	0.4592131E+02	0.3594942E-01
0.1875234E+02	0.6744974E-01	0.1875234E+02	0.6744974E-01
0.8704381E+01	0.1362460E+00	0.8704381E+01	0.1362460E+00
p 3 1.0		p 3 1.0	
0.1875234E+02	-0.5216766E-03	0.1875234E+02	-0.5216766E-03
0.8704381E+01	-0.8895048E-03	0.8704381E+01	-0.8895048E-03
0.4402182E+01	-0.4071342E-02	0.4402182E+01	-0.4071342E-02
p 1 1.0		p 1 1.0	
2.32515511	1.0	2.32515511	1.0
p 1 1.0		p 1 1.0	
1.22940787	1.0	1.22940787	1.0
p 1 1.0		p 1 1.0	
0.62374401	1.0	0.62374401	1.0
p 1 1.0		p 1 1.0	
0.29106460	1.0	0.29106460	1.0
p 1 1.0		p 1 1.0	
0.11974330	1.0	0.11974330	1.0
p 1 1.0		p 1 1.0	
0.04162920	1.0	0.04162920	1.0
****		d 1 1.0	
		0.62374401	1.0
		d 1 1.0	
		0.29106460	1.0
		d 1 1.0	
		0.11974330	1.0
		f 1 1.0	
		0.62374401	1.0
		f 1 1.0	
		0.29106460	1.0

É denominado polarização pinçada o processo de tomar os expoentes mais difusos do conjunto de base e utilizá-los como expoentes de polarização⁵⁹. A Figura 24 A contém o conjunto de base contraído para o alumínio onde em negrito estão destacados os expoentes *p* os quais foram reutilizados como expoentes de polarização do tipo *d* e *f* como pode ser visto na Figura 24 B. A polarização otimizada consiste na utilização do programa POLARIZATION como ferramenta de otimização dos expoentes a qual é feita em nível atômico via cálculo CISD. O critério para a otimização é a energia total obtida através do programa Gaussian09.

Figura 25- Input do programa POLARIZATION (B) para o conjunto de base p-GCHF representado em (A).

(A)		(B)	
átomo 0		%mem=1000mb	
s 7 1.0		#cisd(window=())/gen pop=full	
0.2749832E+05	0.3019341E-03	átomo a partir de base 13s8p	
0.6266516E+04	0.1716156E-02	0	
0.1692115E+04	0.7703310E-02	1	
0.5270786E+03	0.2816678E-01	1	
0.1843827E+03	0.8379109E-01	Xx	
0.7052155E+02	0.1847951E+00	0.0 0.0 0.0	
0.2871035E+02	0.2470388E+00	2	
s 3 1.0		6 5	
0.1843827E+03	-0.6028004E-03	7 3 1 1 1 1	
0.7052155E+02	-0.5813290E-02	3 1 1 1 1	
0.2871035E+02	-0.2852235E-01	0.2749832E+05	0.3019341E-03
s 1.0		0.6266516E+04	0.1716156E-02
5.15521615	1.0	0.1692115E+04	0.7703310E-02
s 1.0		0.5270786E+03	0.2816678E-01
2.15503476	1.0	0.1843827E+03	0.8379109E-01
s 1.0		0.7052155E+02	0.1847951E+00
0.86140513	1.0	0.2871035E+02	0.2470388E+00
s 1.0		0.1843827E+03	-0.6028004E-03
0.32052665	1.0	0.7052155E+02	-0.5813290E-02
p 3 1.0		0.2871035E+02	-0.2852235E-01
72.478232700	0.00803164	5.15521615	1.0
22.592077200	0.04024439	2.15503476	1.0
8.1643996100	0.13064566	0.86140513	1.0
p 1 1.0		0.32052665	1.0
3.23161438	1.0	72.478232700	0.00803164
p 1 1.0		22.592077200	0.04024439
1.32357839	1.0	8.1643996100	0.13064566
p 1 1.0		3.23161438	1.0
0.52993466	1.0	1.32357839	1.0
p 1 1.0		0.52993466	1.0
0.19594996	1.0	0.19594996	1.0
		4	
		0 0 2 1	
		0.2	
		1.32357839	expoente (alfa 1d)
		0.52993466	expoente (alfa 2d)
		1.32357839	expoente (alfa 1f)

O input do POLARIZATION é simples e assim como o ATOMOSCF e está acoplado ao Simplex.

A Figura 25B é a representação o input do programa POLARIZATION para um conjunto de base p-GCHF de um átomo qualquer da segunda fila representado pela Figura 25A.

Os números 0 0 2 1 (quinta linha de baixo para cima) representam nesta ordem os orbitais s, p, d e f e indicam que serão otimizados dois expoentes do tipo *d* e apenas um do tipo *f*. Para o hidrogênio, por exemplo, se quisermos gerar 2 expoentes de polarização do tipo *p* e apenas 1 do tipo *d* esta linha seria rotulada como 0 2 1. Vale ressaltar que a geração de funções de polarização para o hidrogênio e para os metais alcalinos, nas condições aqui apresentadas, dar-se em nível molecular devido a região de valência destes átomos apresentar apenas um elétron.

As três últimas linhas são destinadas aos expoentes que serão otimizados (na Figura 25B os dois primeiros expoentes representam o orbital *d* e o último o orbital *f*). Após vários testes concluiu-se que a melhor forma de obter os expoentes de polarização que servirão de ponto de partida para a otimização é pinça-los do próprio conjunto de base seguindo o mesmo procedimento descrito anteriormente. Os detalhes de cada linha deste input estão dispostos no Apêndice B.

Tabela 10- Energias calculadas com a base p-GCHF polarizados de forma pinçada e otimizada. Os valores de $\Delta E_{\text{Pinçado}}$ e $\Delta E_{\text{Otimizado}}$ são referentes à energia da base cc-pV5Z menos a energia de base pinçada e otimizada respectivamente.

Molécula	Polarização Pinçada	$\Delta E_{\text{Pinçado}}$ (Hartree)	Polarização Otimizada	$\Delta E_{\text{Otimizado}}$	cc-pV5Z
N ₂	-109.56780	-0.01202	-109.57790	-0.00192	-109.57982
F ₂	-199.60880	-0.00199	-199.60890	-0.00189	-199.61079
CO	-113.36280	-0.00671	-113.36770	-0.00181	-113.36951
NO	-129.94710	-0.00784	-129.95310	-0.00184	-129.95494
HF	-100.49770	-0.00237	-100.49900	-0.00107	-100.50007
HCN	-93.46440	-0.00641	-93.46960	-0.00121	-93.47081
CO ₂	-188.67010	-0.01114	-188.67880	-0.00244	-188.68124
NO ₂	-205.15588	-0.02353	-205.17640	-0.00301	-205.17941
BF ₃	-324.72280	-0.01132	-324.73050	-0.00362	-324.73412
Cl ₂	-920.44990	-0.00194	-920.45200	0.00016	-920.45184
Al ₂	-484.81330	-0.01046	-484.81340	-0.01036	-484.82376
S ₂	-796.39814	-0.02134	-796.40750	-0.01198	-796.41948
P ₂	-682.76710	-0.00126	-682.76790	-0.00046	-682.76836
Si ₂	-578.87865	-0.00191	-578.87900	-0.00156	-578.88056
AlCl ₃	-1623.40760	-0.00092	-1623.40980	0.00128	-1623.40852
MgCl ₂	-1120.75270	0.00201	-1120.75310	0.00241	-1120.75069
PCl ₅	-2642.65480	-0.00827	-2642.65950	-0.00357	-2642.66307
SiCl ₄	-2130.70210	-0.00613	-2130.70640	-0.00183	-2130.70823

A escolha de qual dos dois esquemas de obtenção dos expoentes de polarização foi baseada em cálculos moleculares da energia total em nível DFT-B3LYP^{60§§} cujos resultados estão dispostos na Tabela 10.

Tanto para a forma pinçada quanto para a forma otimizada utilizou-se 2p1d expoentes de polarização para o átomo de hidrogênio, 2d1f para os átomos da primeira fila e 3d2f para os átomos da segunda fila (todos estes expoentes de polarização estão dispostos na Tabela B1 do Apêndice B). Os valores de $\Delta E_{\text{pinçada}}$ e $\Delta E_{\text{otimizado}}$ da Tabela 10 referem-se à diferença das energias calculadas com a base cc-pV5Z de Dunning e as versões pinçada e otimizada dos expoentes de polarização da base p-GCHF respectivamente.

Estes resultados podem ser melhor avaliados através do Gráfico 1, o qual é formado pelos valores de delta das energias. A maioria das moléculas obtiveram valores negativos de ΔE , indicando que a base cc-pV5Z obteve as menores energias. Os valores que mais se aproximam de zero no gráfico são aqueles referentes aos $\Delta E_{\text{otimizado}}$, indicando que para a maioria das moléculas a versão otimizada dos expoentes de polarização da base p-GCHF obtiveram valores de energia mais próximos aos da base cc-pV5Z. Em alguns casos a versão otimizada obteve valores de energias menores que os da quintupla zeta de Dunning como no caso das moléculas de Cl_2 , AlCl_3 e MgCl_2 (valores positivos de ΔE). A versão pinçada obteve resultado semelhante apenas com a molécula MgCl_2 .

Gráfico 1- Comparação entre os valores de ΔE pinçada (linha azul) e ΔE otimizado (linha verde). Valores acima de zero indicam energias menores que o conjunto de base cc-pV5Z.

§§ A seção 3.1 desta tese é dedicada à Teoria do Funcional da Densidade.

As energias obtidas com a versão pinçada dos expoentes foram maiores que as da versão otimizada em todos os casos. Em algumas moléculas esta diferença foi mais sutil, como em F₂ e Al₂, em que os valores de energia se distanciam apenas a partir da quarta casa decimal.

Com estes resultados chegamos à conclusão que a os melhores conjuntos de expoentes de polarização que dispomos para compor o conjunto de base p-GCHF são aqueles obtidos de forma otimizada. Não descartamos e nem invalidamos a proposta de pinçar os expoentes de polarização do próprio conjunto de expoentes da base. Como podemos verificar no Gráfico 2 quando comparamos a base p-GCHF pinçada com conjuntos de base menores como o cc-pVTZ e cc-pVQZ de Dunning (através de $\Delta E_{3Z} = E_{cc-pV3Z} - E_{p-GCHFpinçada}$ e $\Delta E_{4Z} = E_{cc-pVQZ} - E_{p-GCHFpinçada}$), notamos que para várias moléculas a base pinçada consegue fornecer os menores valores de energia (valores de ΔE maiores que zero).

Adiante discutiremos mais sobre o desempenho da base p-GCHF frente a outros conjuntos de base. Por enquanto apenas tenhamos em mente que os expoentes de polarização que usaremos daqui por diante foram obtidos de forma otimizada.

Gráfico 2- ΔE referente aos valores de energia obtidos com a base p-GCHF pinçada subtraídas dos valores de energia calculados com a base cc-pVTZ (ΔE_{3Z}) e cc-pVQZ (ΔE_{4Z}).

Outro fato importante envolvendo as funções de polarização está em sabermos que quantidade de expoentes deverá ser incluída ao conjunto de base. Para isso, foram feitas análises da energia eletrônica e dos tempos de CPU os quais foram calculados com a base p-GCHF contendo diferentes quantidades de expoentes de polarização. Os cálculos procederem em nível molecular utilizando mais uma vez a Teoria do Funcional da Densidade com o funcional de troca-correlação B3LYP. Assim como no exemplo anterior, o conjunto de base

cc-pV5Z serviu de modelo para avaliar a performance dos conjuntos p-GCHF em estudo e os resultados deste teste podem ser conferidos na Tabela 11.

Tabela 11- ΔE (Hartree) e tempos de CPU (em segundos) calculados com a base p-GCHF contendo 2d1f, 3d1f, 3d2f e 3d2f1g expoentes de polarização.

B3LYP	Propriedade	p-GCHF				cc-pV5Z (4d3f2g1h)
		2d1f	3d1f	3d2f	3d2f1g	
N₂	ΔE	-0.00190	-0.00190	-0.00181	-0.00128	
D_{∞h}	Tempo (s)	5.0	36	47	84	305.9
F₂	ΔE	-0.00187	-0.00187	-0.00141	-0.00133	
D_{∞h}	Tempo (s)	4.9	36	45	84	243.3
CO	ΔE	-0.00183	-0.00183	-0.00177	-0.00134	
C_{∞v}	Tempo (s)	6.5	48	68	170	501.9
NO	ΔE	-0.00181	-0.00181	-0.00167	-0.00112	
C_{∞v}	Tempo (s)	8.5	62	92	284	714.3
HF	ΔE	-0.00110	-0.00109	-0.00102	-0.00090	
C_{∞v}	Tempo (s)	3.8	29	37	86	182.3
HCN	ΔE	-0.00124	-0.00124	-0.00119	-0.00100	
C_{∞v}	Tempo (s)	10.1	68	113	397	1098.7
CO₂	ΔE	-0.00247	-0.00247	-0.00240	-0.00186	
D_{∞h}	Tempo (s)	19.7	70	116	429	942.7
NO₂	ΔE	-0.00301	-0.00301	-0.00280	-0.00183	
C_{2v}	Tempo (s)	45.1	135	238	909	2113.2
BF₃	ΔE	-0.00358	-0.00358	-0.00315	-0.00254	
D_{3h}	Tempo (s)	87.7	261	518	2103	4424.2
Cl₂	ΔE	-0.00157	-0.00022	0.00017	0.0002	
D_{∞h}	Tempo (s)	69	73	78	144	359.8
Al₂	ΔE	0.0006	0.00083	0.00093	0.00093	
D_{∞h}	Tempo (s)	73	64	65	112	446
P₂	ΔE	-0.00257	-0.00092	-0.00034	-0.00092	
D_{∞h}	Tempo (s)	61	68	73	124	338.4
Si₂	ΔE	-0.00269	-0.00191	-0.00155	-0.00175	
D_{∞h}	Tempo (s)	61	70	71	123	400.1
AlCl₃	ΔE	-0.00377	-0.00013	0.00126	0.00127	
D_{3h}	Tempo (s)	60.6	100	162.4	835.9	1717.2
MgCl₂	ΔE	0.00075	0.00204	0.00244	0.00357	
D_{∞h}	Tempo (s)	55.7	76.6	78.8	255.6	1120.8
PCl₅	ΔE	-0.01074	-0.0046	-0.00193	-0.00145	
D_{3h}	Tempo (s)	195.5	108.9	937.6	4943.1	10120.8
SiCl₄	ΔE	-0.00861	-0.00392	-0.00178	-0.00151	
T_d	Tempo (s)	71.2	63	162.9	2102.7	1903.1

As quantidades de expoentes de polarização da base p-GCHF variam entre 2d1f, 3d1f, 3d2f e 3d2f1g (2p1d para o hidrogênio). Com base nos valores de ΔE ($\Delta E = E_{cc-pV5Z} - E_{p-GCHF}$)^{***} podemos notar que para a maioria dos casos a ordem decrescente de energia é de 2d1f>3d1f>3d2f >3d2f1g. Para a maioria das moléculas a base p-GCHF(3d2f1g) obteve valores de energia mais próximos às 5Z de Dunning. Em algumas moléculas foi possível obter valores de energias menores que os da base cc-pV5Z tanto com p-GCHF(3d2f) quanto com p-GCHF(3d2f1g) (moléculas de Cl₂ e AlCl₃), mas também pudemos identificar casos

^{***} Os valores numéricos das energias estão dispostos na Tabela B2 do Apêndice B.

extraordinários em que todas as opções de expoentes de polarização da base p-GCHF geraram valores de energia menores que a base cc-pV5Z (Al_2 e MgCl_2). Esta afirmação pode ser melhor identificada através do Gráfico 3.

Gráfico 3- Comparação entre os valores de ΔE o qual é a diferença entre os valores de energias calculados com a base cc-pV5Z e as opções 2d1f, 3d1f, 3d2f, 3d2f1g de expoentes de polarização da base p-GCHF.

Como a demanda computacional aumenta com a quantidade de expoentes já era de se esperar que a ordem crescente de tempo computacional fosse de $2d1f < 3d1f < 3d2f < 3d2f1g$ (Gráfico 4). Porém foi observado nas moléculas de Al_2 , PCl_5 e SiCl_4 , valores de tempos computacionais para a p-GCHF(2d1f) sutilmente maiores que para a p-GCHF(3d1f).

Gráfico 4- Tempos computacionais em segundos para as bases p-GCHF2d1f, p-GCHF3d1f, p-GCHF3d2f, p-GCHF3d2f1g e cc-pV5Z.

Apesar de 3d2f1g funções de polarização proporcionarem na maioria dos casos os menores valores de energia, tal fato acaba não sendo totalmente vantajoso em relação ao custo do computacional. Observando as bases p-GCHF(3d2f) e p-GCHF(3d2f1g), nota-se que a adição de uma função de polarização do tipo g na molécula de AlCl_3 , por exemplo, aumenta o tempo computacional em 5 vezes e o decréscimo no valor da energia é observado apenas na quinta casa decimal (Tabela 11). Há casos em que o aumento do tempo computacional é de mais de 10 vezes, sem novamente trazer alguma vantagem em relação à energia (molécula de SiCl_4). Já ao analisarmos as colunas onde encontram-se as bases p-GCHF(3d1f) e p-GCHF(3d2f), constata-se que (principalmente para as moléculas que contém átomos da segunda fila) a adição de uma função f, além de ter sido energeticamente um pouco mais favorável que no caso anterior, não aumentou consideravelmente o tempo de CPU (exceções SiCl_4 e PCl_5).

Os 3d2f expoentes de polarização demonstraram ser a combinação ideal para compor o conjunto de base p-GCHF principalmente para os átomos da segunda fila, uma vez que, dentre as opções consideradas (2d1f, 3d1f e 3d2f1g) consegue fornecer os menores valores de energia com o custo computacional relativamente baixo. Para os átomos da primeira fila constatou-se que apenas 2d1f expoentes de polarização (2p1d para o hidrogênio) são suficientes para gerar bons resultados.

Com a definição das funções de polarização completamos todo o processo de geração dos conjuntos de base p-GCHF, restando agora saber como estas bases se comportam frente à estudos mais elaborados que envolvem a análise de outras propriedades além da energia. É sobre este assunto que trataremos no último capítulo desta tese.

Algumas Aplicações

No capítulo anterior descrevemos como foram geradas e contraídas os conjuntos de base para os átomos da segunda fila (Na, Mg, Al, Si, P, S e Cl) e como foram polarizados os expoentes para os átomos de H, B, C, N, O, F, Na, Mg, Al, Si, P, S e Cl. Deste modo, obtivemos o conjunto de base p-GCHF^{†††} cujas características estão dispostas na Tabela 12:

Tabela 12- Características do conjunto de base p-GCHF para os átomos H, B, C, N, O, F, Na, Mg, Al, Si, P, S e Cl.

Átomos	Estado	Primitivas	Contração	Qualidade	Polarização
H	² S	8s	5s	5Z	2p1d
B	² P	13s8p	6s5p		2d1f
C	³ P				
N	⁴ S				
O	³ P				
F	² P				
Na	² S	15s12p	9s7p	7Z	3d2f
Mg	¹ S				
Al	² P	18s13p	9s8p		
Si	³ P				
P	⁴ S				
S	³ S				
Cl	² P	20s15p	9s8p		

^{†††} Os expoentes e coeficientes que compõe o conjunto de base p-GCHF estão dispostos nos Apêndices C e D.

Agora que temos o conjunto de base p-GCHF pronto, nos resta saber que nível de acurácia este conjunto de base é capaz de fornecer ao descrever um dado sistema.

Quando resolvemos a Equação de Schrödinger eletrônica sob as condições impostas pela Aproximação de Born-Oppenheimer obtemos a energia E , a qual depende da posição dos núcleos fixos. Representado todas as posições nucleares por uma coordenada coletiva R (ângulos de ligação, distância de ligação e ângulo de diedro), temos a energia $E(R)$ dependente das posições fixas dos núcleos. Nestas condições qualquer mudança na posição dos núcleos resultará em diferentes valores de energia, uma vez que, as interações no Hamiltoniano serão diferentes. Temos então uma função E que depende da coordenada coletiva R denominada Curva de Energia Potencial ou Superfície de Energia Potencial (PES-*Potencial Energy Surface*).

Numa situação em que núcleos e elétrons estão em equilíbrio, não há (aproximadamente) forças tentando aproximá-los ou afastá-los. Numa situação de não equilíbrio as forças de atração núcleo-elétron e as repulsões elétron-elétron e núcleo-núcleo não são estáveis. São estas mesmas forças as responsáveis por mover a molécula até que seus átomos estejam numa posição tal que resulte à molécula a menor a energia possível.

O que acabamos de descrever foi a relação entre as forças que as moléculas experimentam de acordo com a posição de seus átomos. Matematicamente temos:

$$F(R) = \frac{\partial E(R)}{\partial R} \quad (57)$$

Figura 26- Curva de energia potencial para uma ligação C-H.

Na estrutura 1 da Figura 26 podemos verificar que a distância entre os átomos de C e H não proporciona uma estrutura molecular estável, dado o aumento de energia resultante das forças repulsivas atuantes. Neste ponto temos uma inclinação diferente de zero, ou seja, a derivada primeira da energia, a Equação 57, é diferente de zero. Já na estrutura 2 a distância entre os dois átomos proporciona à molécula um estado de equilíbrio e é onde a Equação 57 tem valor zero.

A derivada primeira da energia em relação à posição dos núcleos nos dá informações a respeito da inclinação da curva de energia potencial, mas nada nos diz a respeito dos pontos de máximo e de mínimo. Esta informação nos é fornecida com o cálculo da derivada segunda, uma vez que é ela que nos fornece informações sobre a curvatura da função. Se a derivada segunda apresentar valor maior que zero então teremos o ponto mínimo e, da mesma forma, se um valor negativo for encontrado então teremos o ponto máximo.

A análise das frequências vibracionais é baseada na derivada segunda da função $F(R)$ (Equação 57). Se o cálculo de otimização resultar em todos os valores de frequência positivos, então teremos encontrado o ponto mínimo e se um dos valores de frequência for negativo, então teremos encontrado o ponto máximo. Quando estudamos uma reação química através de um cálculo teórico, basicamente o que estamos fazendo é a busca por estes pontos de mínimo e máximo.

Numa reação química, o caminho de menor energia (e o mais provável) que conduz os reagentes a se converterem em produtos é denominado Coordenada Intrínseca de Reação (IRC). Na grande maioria das reações químicas existe uma barreira energética que separa os reagentes dos produtos. Entende-se por energia de ativação a energia mínima necessária para que esta barreira seja ultrapassada e a reação ocorra. O topo desta barreira, o ponto máximo da IRC, é o ponto onde a derivada segunda da energia é negativa em uma direção e positiva em todas as outras direções (diferentemente de um ponto estacionário mínimo, onde as derivadas segundas são todas positivas) e a estrutura correspondente a este ponto é denominada estrutura de transição.

Dentre tantos estudos que podem ser feitos através da química computacional está a determinação da estrutura e energia das moléculas e do estado de transição envolvidos em reações químicas. A superfície de energia potencial é importante pelo fato de nos proporcionar o entendimento e a visualização de como programas de química computacional localizam e caracterizam as estruturas de interesse⁶¹.

Com base nestes conceitos, decidimos avaliar a acurácia do conjunto de base p-GCHF por meio da superfície de energia potencial. Iremos inicialmente estudar individualmente

algumas propriedades que compõe o gráfico da PES, as quais são energia e geometrias de otimização. Em seguida será feito um estudo de caso onde o caminho de reação do formaldeído será analisado. Para fins comparativos também serão feitos cálculos com outros conjuntos de base conhecidos da literatura.

Todas as otimizações ao mínimo local e ao estado de transição foram calculadas pelo método de otimização de Berny⁶² em nível DFT-B3LYP. O código utilizado para execução dos cálculos foi o Gaussian-09⁶³ (em sistema operacional Linux) e para a obtenção da matriz-z das moléculas utilizou-se o programa gráfico GaussView5⁶⁴ (em sistema Windows). Os cálculos deste trabalho foram executados em um computador core i7 de 8 GB de RAM.

Antes de entrarmos no mérito dos resultados, iremos na próxima seção, falar brevemente sobre alguns aspectos que envolvem a DFT (*Density Functional Theory*).

3.1 A Teoria do Funcional da Densidade

Na DFT, como o próprio nome já diz, a principal variável de trabalho é a densidade eletrônica, $\rho(r)$. A densidade eletrônica refere-se à probabilidade de um elétron ser encontrado em uma região particular do átomo ou molécula, sendo o quadrado da função de onda, ψ^2 , o fator que define a distribuição da densidade eletrônica no espaço tridimensional ao redor do núcleo representado pela integral múltipla sobre as coordenadas de spin de todos os elétrons e todas com exceção de uma das variáveis espaciais:

$$\rho(\vec{r}) = N \int \dots \int |\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N)|^2 ds_1 d\vec{x}_2 \dots d\vec{x}_N. \quad (58)$$

onde $\rho(\vec{r})$ determina a probabilidade de encontrar qualquer um dos N elétrons cujo spin é arbitrário dentro do elemento de volume $d\vec{r}_1$ enquanto os outros N-1 elétrons possuem posições e spin (arbitrários) no estado representado por Ψ .

que é uma simples função e quando integrada fornece o número total de elétrons, N:

$$\int d^3r \rho(r) = N. \quad (59)$$

Na DFT, a complicada função de onda de muitos corpos $\psi(r_1, r_n)$ é substituída pela densidade eletrônica, uma quantidade que possui um significado físico real num espaço de coordenadas de apenas três dimensões.

A mecânica quântica convencional faz o seguinte caminho para a obtenção de valores observáveis:

$$V(r) \Rightarrow \hat{H}\psi = E\psi \Rightarrow \psi(r_1 \dots r_n) \Rightarrow \text{observáveis } \rho(r).$$

Primeiro o potencial $V(r)$, que caracteriza o sistema em estudo, é estabelecido. Através de equação de Schrödinger, $V(r)$ determina a função de onda de muitos corpos $\psi(r_1 \dots r_n)$ com a qual as propriedades observáveis como a densidade eletrônica, $\rho(r)$, podem ser calculadas.

A DFT segue um caminho diferente:

$$\rho(r) \Rightarrow \psi(r_1 \dots r_n) \Rightarrow V(r) \Rightarrow \text{observáveis}$$

ou seja, a densidade eletrônica, $\rho(r)$, agora é a responsável por fornecer $\psi(r_1 \dots r_n)$, assim como também $v(r)$, que por sua vez leva a todas as propriedades observáveis.

Porém a ideia de usar a densidade eletrônica como variável principal surgiu antes mesmo da Metodologia Hartree-Fock, com Thomas e Fermi que utilizaram ferramentas estatísticas para promover a aproximação da distribuição dos elétrons em um átomo^{65,66}.

Este passo inicial abriu caminho para que Hohenberg e Kohn estabelecessem os seus dois teoremas, os quais serão abordados com mais detalhes a seguir.

3.1.1 Os Teoremas de Hohenberg-Kohn

Cerca de 40 anos após a divulgação do Modelo de Thomas-Fermi, Hohenberg e Kohn publicaram o artigo que dava as provas de que o uso da densidade eletrônica para a obtenção das propriedades observáveis era de fato plausível⁶⁷.

O primeiro teorema afirma que o potencial externo V_{ext} é um funcional único da densidade eletrônica. Além disso, todas as propriedades seriam também funcionais de $\rho(r)$.

Vamos ver o que acontece ao tentamos provar que dois potenciais diferentes, $\hat{V}$ e $\hat{V}'$, dão origem a uma mesma densidade eletrônica.

Considere que $\rho(r)$ a densidade eletrônica para o estado fundamental não degenerado de um sistema qualquer de N elétrons. Comentamos anteriormente que $\rho(r)$ determina N (Equação 59) e de acordo com o teorema de Hohenberg e Kohn ela também determinará o potencial $V(r)$ e, portanto, todas as propriedades do sistema estudado.

Imaginemos agora que dois potenciais, $\hat{V}$ e $\hat{V}'$, diferentes entre si com estados fundamentais ψ e ψ' , resultando na mesma densidade. Têm-se dois Hamiltonianos, $\hat{H}$ e $\hat{H}'$ ^{†††}, que fornecem a mesma densidade, porém operam respectivamente sobre funções de ondas diferentes, ψ e ψ' . Fazendo ψ' autofunção de $\hat{H}$:

$$E_0 < \langle \psi' | \hat{H} | \psi' \rangle = \langle \psi' | \hat{H}' | \psi' \rangle + \langle \psi' | \hat{H} - \hat{H}' | \psi' \rangle = \quad (60)$$

^{†††} Com $\hat{H} = \hat{H}' + (\hat{H} - \hat{H}')$ e $\hat{H}' = \hat{H} - (\hat{H} - \hat{H}')$.

$$E'_0 + \int d^3r \rho(r)[V(r) - V'(r)],$$

onde E_0 e E'_0 são respectivamente as energias do estado fundamental para $\hat{H}$ e $\hat{H}'$. Fazendo agora ψ autofunção de $\hat{H}'$:

$$E'_0 < \langle \psi | \hat{H}' | \psi \rangle = \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle + \langle \psi | \hat{H}' - \hat{H} | \psi \rangle = \quad (61)$$

$$E_0 + \int d^3r \rho(r)[V'(r) - V(r)].$$

Somando E_0 e E'_0 chegamos em

$$E_0 + E'_0 < E'_0 + E_0, \quad (62)$$

o que é um absurdo.

Como foi mostrado, afirmar que dois V_{ext} diferentes resultam em uma mesma densidade é um ultraje e assim, temos a prova de que a densidade eletrônica do estado fundamental é específica de um único potencial externo.

Uma vez que a energia do estado fundamental é um funcional da densidade eletrônica do estado fundamental, podemos afirmar que:

$$E_0[\rho_0] = \underbrace{T[\rho_0] + E_{ee}[\rho_0]}_{F_{HK}[\rho_0]} + E_{Ne}[\rho_0] \quad (63)$$

sendo E_{Ne} o potencial referente à atração núcleos-elétron, E_{ee} o potencial referente à repulsão elétron-elétron e $T[\rho_0]$ a energia cinética. Temos então que:

$$E_{Ne}[\rho_0] = \int \rho_0(r) V_{Ne} dr \quad (64)$$

$$E_0[\rho_0] = \int \rho_0(r) V_{Ne} dr + F_{HK}[\rho_0] \quad (65)$$

O Segundo Teorema de Hohenberg-Kohn, afirma que $F_{HK}[\rho_0]$ (também conhecido como funcional universal), o funcional que proporciona a energia do estado fundamental do sistema, fornece a energia mais baixa se e somente se a densidade de partida for a verdadeira densidade do estado fundamental ρ_0 . O que acabamos de descrever nada mais é do que o Princípio Variacional.

A prova deste teorema nos conduz à conclusão de que todas as propriedades observáveis são funcionais da densidade sendo esta, a única quantidade necessária para calcular as propriedades do sistema de interesse.

Os dois teoremas de Hohenberg-Kohn fornecem a explicação que estava faltando para dar o passo inicial para o progresso da DFT. O problema é que todas essas afirmações não dizem nada a respeito de como o funcional, que proporciona a energia do estado fundamental, deve ser construído. Eles apenas são a prova de que a relação entre a densidade ρ_0 e a energia

do estado fundamental de fato existem. As respostas para estas questões foram dadas quando Kohn e Sham apresentaram o conjunto de equações que viabilizaram a obtenção das propriedades observáveis usando a DFT.

3.1.2 As Equações de Kohn-Sham

Kohn e Sham entenderam que a energia cinética, que era descrita de forma simples no modelo de Thomas-Fermi, deveria ser tratada de forma mais precisa. Deste modo, a proposta de introduzir orbitais monoelétrônicos na DFT e usá-los para descrever de forma eficaz o termo da energia cinética de um sistema de referência de elétrons não interagentes (o qual possui a mesma densidade que o sistema real interagente) resultou em

$$T_S = -\frac{1}{2} \sum_i^N \langle \varphi_i | \nabla^2 | \varphi_i \rangle \quad (66)$$

onde T_S é a energia cinética do sistema de referência de i elétrons não interagentes.

Kohn e Sham introduziram a seguinte separação do funcional universal, $F[\rho]$ ⁶⁸ (o $F_{HK}[\rho_0]$ do teorema de Hohenberg-Kohn):

$$F[\rho(\vec{r})] = T_S[\rho(\vec{r})] + J[\rho(\vec{r})] + E_{XC}[\rho(\vec{r})] \quad (67)$$

onde E_{XC} é a energia de troca-correlação escrita como:

$$E_{XC}[\rho] \equiv (T[\rho] - T_S[\rho]) + (E_{ee}[\rho] - J[\rho])^{\text{§§§}} = T_C[\rho] + E_{ncl}[\rho]. \quad (68)$$

$T[\rho]$ é a energia cinética verdadeira e $T_C[\rho]$ é a parte residual da verdadeira energia cinética que não é coberta por $T_S[\rho]$. O funcional E_{XC} contém não apenas os efeitos não clássicos da correção de auto-interação, a troca-correlação, que são as contribuições para a energia potencial do sistema, mas também uma porção pertencente à energia cinética. E outras palavras E_{XC} é a representação de todos os termos desconhecidos na Equação 67.

O funcional $E[\rho]$ passa a ser escrito como:

$$E[\rho(\vec{r})] = T_S[\rho] + J[\rho] + E_{XC}[\rho] + E_{Ne}[\rho]. \quad (69)$$

Agora chegamos num ponto onde precisamos saber como definir o potencial V_s que forneça um determinate de Slater, o qual seja caracterizado pela mesma densidade do nosso sistema real. Assim, para um sistema de referência de elétrons que não interagem, o Hamiltoniano deve conter um potencial efetivo, V_{ef} de modo que:

^{§§§} Da Equação (63) temos o termo $F_{HK}[\rho_0] = T[\rho_0] + E_{ee}[\rho_0]$, onde $E_{ee}[\rho_0] = J[\rho] + E_{ncl}[\rho]$, onde $J[\rho]$ representa as interações clássicas de Coulomb e $E_{ncl}[\rho]$ é o termo referente às contribuições não clássicas da interação elétron-elétron.

$$H^{KS} = -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{ef}. \quad (70)$$

A função de onda para elétrons não interagentes é então escrita como um Determinante de Slater e os orbitais de Kohn-Sham (KS), φ_i^{KS} , são obtidos a partir da equação de um elétron

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{ef}\right)\varphi_i^{KS} = \varepsilon_i\varphi_i^{KS}. \quad (71)$$

Para fazer a conexão entre o sistema de referência e o sistema real, escolhe-se o potencial efetivo, V_{ef} , cuja densidade eletrônica resultante seja igual à densidade eletrônica do estado fundamental:

$$\rho_s(r) = \sum_i^N |\varphi_i^{KS}(r)|^2 = \rho_0(r) \quad (72)$$

O potencial V_{ef} é encontrado minimizando a Equação 69. Assim chegamos em:

$$V_{ef}(\vec{r}) = \int \frac{\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_2 + V_{xc}(\vec{r}_1) - \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{1A}} \quad (73)$$

o termo $V_{xc}(\vec{r}_1)$ é o potencial devido à energia de troca-correlação E_{xc} . Porém, não sabemos como expressar E_{xc} e consequentemente, não temos nenhum indício quanto à forma explícita de V_{xc} . Assim, V_{xc} é simplesmente definido como:

$$V_{xc}(r) = \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho(r)}. \quad (74)$$

chegamos finalmente ao conjunto de equações denominadas Equações de Kohn-Sham, o qual é composto pelas Equações 71, 72, 73 e 74.

Podemos observar que V_{ef} depende de $\rho(r)$ e, portanto, as equações de Kohn-Sham devem ser resolvidas de forma autoconsistente como mostra o processo iterativo da Figura 27:

Figura 27- Procedimento iterativo para resolver as equações de Kohn-Sham.

3.1.3 Os Funcionais de troca-correlação

Com as Equações 72 e 73 podemos observar que recai sobre o funcional E_{xc} a responsabilidade de descrever todos os efeitos de muitos corpos. Quanto mais eficientes forem estas aproximações melhores resultados serão obtidos através de cálculos DFT.

Várias classes de funcionais foram criadas ao longo dos anos e a mais simples delas é denominada LDA (do inglês *Local Density Approximation*). Esta aproximação tem como base o gás homogêneo de elétrons e, tanto o termo que representa a energia de troca quanto o termo que representa a energia de correlação, são usados localmente para aproximar o $E_{xc}^{LDA}[\rho]$ do sistema em estudo. No LDA o funcional depende da densidade na coordenada onde o funcional é calculado como:

$$E_{xc} = \int \rho(r) \epsilon_{xc}[\rho] dr. \quad (75)$$

Apesar da surpreendente coerência dos resultados o funcional LDA ainda deixa a desejar de predição de algumas propriedades. Na procura da tão sonhada precisão química buscou-se melhorar o funcional LDA, considerando agora o gradiente da densidade na mesma coordenada. Assim surgiu a classe de funcionais GGA (Equação 76), os quais apresentam resultados melhores que os funcionais LDA principalmente na descrição da energia do estado fundamental e geometrias moleculares. Desta forma,

$$E_{xc}^{GGA} = \int e_{xc}[\rho(r), \nabla \rho(r)] dr. \quad (76)$$

Como a precisão química desejada ainda não pôde ser alcançada com os funcionais GGA, outra classe de funcionais foi desenvolvida. Estes novos funcionais, denominados Funcionais Híbridos, mesclam frações do termo de troca do Método Hartree-Fock com frações

do termo de troca da DFT. A Equação (77) mostra as partes do funcional híbrido mais utilizado pelos químicos, o B3LYP⁶⁰.

$$E_{xc}^{B3LYP} = E_x^{LDA} + a_0(E_x^{HF} - E_x^{LDA}) + a_x(E_x^{GGA} - E_x^{LDA}) + E_c^{LDA} + a_c(E_c^{GGA} - E_c^{LDA}) \quad (77)$$

Na Equação (77) os termos E_x^{LDA} , E_x^{HF} e E_x^{GGA} são as respectivas energias de troca LDA, Hartree-Fock e GGA e os termos E_c^{LDA} e E_c^{GGA} são as respectivas energias de correlação LDA e GGA. Os termos a_0 , a_x e a_c são os coeficientes semiempíricos a serem determinados por um ajuste apropriado para os dados experimentais⁶⁰.

Nas diversas áreas que comportam as engenharias e ciências, a Teoria do Funcional da Densidade tem se tornado cada vez mais popular. Apesar de todo este sucesso, a DFT também carrega consigo erros que acabem por comprometer a predição de algumas propriedades.

Como dito anteriormente, a forma do termo de troca-correlação permanece desconhecida e se apoia em aproximações, muitas vezes oriundas de parâmetros semiempíricos. De forma paradoxal é atribuído ao termo de troca-correlação os acertos e as falhas da Teoria do Funcional da Densidade⁶⁹. Por um lado, a simplicidade que envolve as aproximações deste termo permite resolver notavelmente uma ampla gama de problemas em química e física, porém as limitações e os erros dos cálculos em nível DFT decorrem das deficiências presentes nos termos de troca-correlação que atualmente temos disponíveis.

Os erros que envolvem a DFT não chegam a comprometer a predição da estrutura e das propriedades da matéria de forma gravíssima, porém são limitações que devem ser pontuadas para que se trabalhe nas devidas correções e finalmente se consiga melhorar cada vez mais a teoria.

Não iremos aqui ampliar ou explorar o assunto que envolvem as limitações da DFT, porém achamos por bem que o leitor tenha esta noção (ainda que aqui tenha sido apresentada de forma rasa) antes de chegarmos nas seções onde encontram-se os nossos resultados.

3.2 A Energia total e otimização da estrutura molecular

Ao resolvermos a Equação de Schrödinger considerando os núcleos fixos,⁷⁰ obtemos como resultado a energia e a função de onda dependentes destes núcleos fixos. A função de onda eletrônica encontrada é aquela que fornece a menor energia. Ao desenharmos uma molécula em programas de interface gráfica como, por exemplo o GaussView, a estrutura que usamos como ponto de partida em geral não é a estrutura correta e necessita passar pelo processo de otimização. Otimizar uma molécula é encontrar a posição do núcleo, ou seja, a geometria molecular que resulte na menor energia possível. A otimização leva a molécula ao

que na PES denominamos de pontos estacionários, que podem ser tanto o mínimo quanto o estado de transição. Se o que estamos buscando é o mínimo, então o processo de otimização é denominado minimização da energia ou apenas minimização.

Nesta seção concentraremos a nossa atenção à minimização da energia, nas distâncias de ligação, nos ângulos de ligação e no quão acurados podem ser os resultados provenientes do conjunto de base p-GCHF em comparação com os de outras bases. O tempo computacional também será analisado.

A Tabela 13 contém os resultados do cálculo da minimização da energia (em Hartree) e do tempo computacional (em segundos) para 19 moléculas. Dados experimentais de distância de ligação, ângulo de ligação e de diedro foram utilizados na geometria de partida⁷¹. Todas as moléculas foram otimizadas com o respectivo grupo pontual, exatamente como na Tabela 13. Os conjuntos de base utilizados para fins comparativos foram o 6-311G(3df,3pd) de Pople, cc-pVTZ, cc-pVQZ e cc-pV5Z de Dunning.

Os valores de energia da base p-GCHF para as moléculas formadas apenas com os átomos da primeira fila são equivalentes aos obtidos com a base cc-pV5Z, porém quando comparamos os tempos computacionais notamos que os valores da base gerada pelo MCG estão entre os menores sendo mais próximos aos da base de Pople e da cc-pVTZ de Dunning.

Já para as moléculas constituídas por átomos da segunda fila as relações de equidade para a energia se mantêm praticamente as mesmas observadas anteriormente com exceção das moléculas de Cl₂, Al₂, AlCl₃ e MgCl₂, em que os valores de energia da base p-GCHF foram menores que os da cc-pV5Z. Em relação ao tempo computacional, a base p-GCHF apresentou valores mais altos que as bases 6-311G(3df, 3pd) e cc-pVTZ, mas também ainda muito baixos em comparação com os tempos de otimização das cc-pV5Z.

Tabela 13- Resultado da minimização da energia para algumas moléculas. Os valores da energia estão em Hartree e os tempo de CPU em segundos.

B3LYP	Propriedade	6-311G (3df,3pd)	cc-pVTZ (2d1f)	cc-pVQZ (3d2f1g)	p-GCHF	cc-pV5Z (4d3f2g1h)	$\frac{T_{cc-pV5Z}}{T_{p-GCHF}}$
N₂ D _{∞h}	Energia	-109,56455	-109,56843	-109,57698	-109,57791	-109,57982	61
	Tempo	4,3	3,8	31,2	5,0	245,9	
F₂ D _{∞h}	Energia	-199,57306	-199,58636	-199,60487	-199,60892	-199,61079	50
	Tempo	4,3	3,8	31,6	4,9	243,3	
CO C _{∞v}	Energia	-113,35420	-113,35725	-113,36676	-113,36768	-113,36951	77
	Tempo	5,5	4,7	57,3	6,5	501,9	
NO C _{∞v}	Energia	-129,93552	-129,94052	-129,95141	-129,95313	-129,95494	84
	Tempo	7,2	6,1	84,7	8,5	714,3	
HF C _{∞v}	Energia	-100,48045	-100,48357	-100,49578	-100,49897	-100,50007	48
	Tempo	2,7	3,3	12,2	3,8	182,3	
HCN C _{∞v}	Energia	-93,45809	-93,46137	-93,46863	-93,46957	-93,47081	109
	Tempo	9	7,0	113,0	10,1	1098,7	
CO₂ D _{∞h}	Energia	-188,65573	-188,66057	-188,67662	-188,67877	-188,68124	48
	Tempo	10,3	5,5	106,2	19,7	942,7	
NO₂ C _{2v}	Energia	-205,14873	-205,15595	-205,17387	-205,17640	-205,17941	47
	Tempo	35,8	16,5	232,0	45,1	2113,2	
BF₃ D _{3h}	Energia	-324,68545	-324,69636	-324,72549	-324,73053	-324,73412	50
	Tempo	65,8	50,8	496,1	87,7	4424,2	
CH₃COCH₃ C _{2v}	Energia	-193,22871	-193,23316	-193,24927	-193,25105	-193,25430	67
	Tempo	65,8	141,8	1684,0	334,0	22510,8	
Cl₂ D _{∞h}	Energia	-920,42254	-920,43525	-920,44435	-920,45204	-920,45184	11
	Tempo	6,4	6,0	54,0	33,8	359,8	
Al₂ D _{∞h}	Energia	-484,80749	-484,81385	-484,82115	-484,82469	-484,82376	12
	Tempo	8,1	8,1	68,5	36,9	446,0	
S₂ D _{∞h}	Energia	-796,39554	-796,40195	-796,41102	-796,41879	-796,41948	12
	Tempo	6,1	6,0	53,6	28,2	347,0	
P₂ D _{∞h}	Energia	-682,74684	-682,75321	-682,76080	-682,76794	-682,76836	12
	Tempo	6,1	6,0	51,1	27,6	338,4	
Si₂ D _{∞h}	Energia	-578,86511	-578,86828	-578,87444	-578,87901	-578,88056	12
	Tempo	6,4	6,3	60,1	32,3	400,1	
AlCl₃ D _{3h}	Energia	-1623,36107	-1623,37756	-1623,39624	-1623,40978	-1623,40852	11
	Tempo	54,5	35,5	354,0	162,4	1717,2	
MgCl₂ D _{∞h}	Energia	-1120,71810	-1120,73185	-1120,74174	-1120,75313	-1120,75069	14
	Tempo	24,0	5,1	100,2	78,8	1120,8	
PCl₅ D _{3h}	Energia	-2642,58572	-2642,60928	-2642,63817	-2642,66114	-2642,66307	11
	Tempo	217,7	172,6	1369,4	937,6	10313,6	
SiCl₄ T _d	Energia	-2130,64587	-2130,66578	-2130,68895	-2130,70645	-2130,70823	12
	Tempo	47,6	44,7	238,4	163,0	1903,1	

Esta relação diferente nos tempos computacionais da base p-GCHF para as moléculas constituídas por átomos da segunda fila já era um tanto quanto esperada. Na DFT o tempo computacional aumenta segundo a relação M_{bases}^4 e, uma vez que o número de expoentes da base p-GCHF para os átomos da segunda fila é maior, espera-se que os tempos computacionais tendam a se afastar dos valores das bases com menor número de expoentes e se aproximar das bases com maior número de expoentes.

Apesar do exposto acima, a base p-GCHF apresenta tempos de CPU inferiores aos da base cc-pVQZ e menores ainda aos da cc-pV5Z. A última coluna da Tabela 13 é composta pela fração de tempo computacional, $\left(\frac{T_{cc-pV5Z}}{T_{p-GCHF}}\right)$, entre os conjuntos de base cc-pV5Z e p-GCHF e podemos notar que o tempo da p-GCHF chega a ser até 109 vezes menor (para a molécula HCN) que o da base 5Z de Dunning.

Com base nos resultados apresentados acima, podemos concluir que a base p-GCHF, de modo geral, é competitiva em energia com a cc-pV5Z, porém apresenta tempos de otimização menores até mesmo que a base cc-pVQZ.

Otimizar a geometria ao ponto estacionário mínimo não é algo tão trivial e, em geral, leva-se pelo menos 10 ciclos de cálculo para encontrar a geometria que corresponda à menor energia. A maioria dos códigos de otimização da geometria fazem esta busca calculando a primeira e a segunda derivada da energia em relação aos parâmetros geométricos. Para moléculas diatômicas, as derivadas são calculadas em relação às distâncias de ligação, porém à medida que o número de átomos aumenta outros parâmetros geométricos como os ângulos de ligação e ângulo de diedro são considerados. Esta complexidade requer que as derivadas sejam desenvolvidas de forma especial e que nos leva a escrevê-las em forma de matriz.

A matriz da derivada primeira da energia, E , em relação às q_n geometrias**** é a matriz denominada gradiente:

$$g_i = \begin{pmatrix} \left(\frac{\partial E}{\partial q_1}\right)_i \\ \left(\frac{\partial E}{\partial q_2}\right)_i \\ \vdots \\ \left(\frac{\partial E}{\partial q_n}\right)_i \end{pmatrix} \quad (78)$$

**** Geralmente utiliza-se coordenadas cartesianas x, y e z então para cada m átomos têm-se $n=3m$ parâmetros geométricos

A matriz da derivada segunda, a matriz constante de força, é denominada matriz Hessiana e é uma matriz $n \times n$ (n parâmetros geométricos) escrita como:

$$H = \begin{pmatrix} \frac{\partial^2 E}{\partial q_1 \partial q_1} & \cdots & \frac{\partial^2 E}{\partial q_1 \partial q_n} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial^2 E}{\partial q_n \partial q_1} & \cdots & \frac{\partial^2 E}{\partial q_n \partial q_n} \end{pmatrix} \quad (79)$$

As geometrias iniciais também são escritas em forma de matriz de modo que:

$$q_i = \begin{pmatrix} q_{1i} \\ q_{2i} \\ \vdots \\ q_{ni} \end{pmatrix} \quad (80)$$

e para encontrar a geometria final q_o precisamos resolver:

$$q_o = q_i - H^{-1} g_i \quad (81)$$

Através da Equação 81 podemos concluir que o sucesso de um processo otimização depende de boas geometrias iniciais⁶¹. Aqui estabelecemos como as melhores geometrias iniciais valores de distâncias e de ângulos de ligação obtidos experimentalmente.

Nas Tabelas 14 e 15 estão dispostos os valores de ângulos e de distâncias de ligação respectivamente calculados em nível DFT-B3LYP.

Tabela 14- Comparação entre os ângulos de ligação calculados com as bases 6-311G(3df,3pd), cc-pVTZ, cc-pVQZ, p-GCHF e cc-pV5Z e os valores obtidos experimentalmente.

B3LYP	Ângulo	6-311G (3df,3pd)	cc-pVTZ (2d1f)	cc-pVQZ (3d2f1g)	p-GCHF	cc-pV5Z (4d3f2g1h)	Experimental
NO2	/O-N-O/	134.4	134.4	134.4	134.4	134.4	134.1
BF3	/F-B-F/	120.0	120.0	120.0	120.0	120.0	120.0
C ₃ H ₆ O	/C-C-C/	116.5	116.5	116.5	116.5	116.6	116.4
	/H-C-C/	109.9	110.0	110.1	110.2	110.1	110.3
	/C-C-O/	121.7	121.7	121.7	121.8	121.7	121.8
AlCl ₃	/Cl-Al-Cl/	120.0	120.0	120.0	120.0	120.0	120.0
PCl ₅	/Cl-P-Cl/	120.0	120.0	120.0	120.0	120.0	120.0
SiCl ₄	/Cl-Si-Cl/	109.5	109.5	109.5	109.5	109.5	109.5
Desvio médio absoluto		0,1	0,1	0,2	0,2	0,1	-

Nas moléculas constituídas por átomos da primeira fila nota-se que os valores de distâncias de ligação são sutilmente subestimados, mas para as moléculas constituídas por átomos da segunda fila observa-se a tênue superestimação da maioria dos valores.

Tabela 15- Comparação entre os valores de distâncias de ligação em Å calculados com as bases 6-311G(3df,3pd), cc-pVTZ, cc-pVQZ, p-GCHF e cc-pV5Z e os valores experimentais.

B3LYP	Distância (Å)	6-311G (3df,3pd)	cc-pVTZ (2d1f)	cc-pVQZ (3d2f1g)	p-GCHF	cc-pV5Z (4d3f2g1h)	Experimental ⁷¹
N ₂ D _{∞h}	N≡N	1,091	1,091	1,090	1,090	1,090	1,098
F ₂ D _{∞h}	F-F	1,392	1,398	1,397	1,396	1,396	1,412
CO C _{∞v}	C≡O	1,124	1,126	1,124	1,125	1,124	1,128
NO C _{∞v}	N=O	1,145	1,146	1,144	1,145	1,144	1,154
HF C _{∞v}	H-F	0,919	0,922	0,921	0,923	0,922	0,917
HCN C _{∞v}	C≡N	1,145	1,146	1,145	1,146	1,145	1,156
	H-C	1,066	1,065	1,065	1,066	1,065	1,064
CO ₂ D _{∞h}	C=O	1,159	1,160	1,159	1,159	1,159	1,162
NO ₂ C _{2v}	N=O	1,191	1,192	1,190	1,191	1,190	1,193
BF ₃ D _{3h}	B-F	1,311	1,314	1,313	1,314	1,313	1,307
C ₃ H ₆ O C _{2v}	C-C	1,515	1,514	1,514	1,514	1,512	1,515
	C=O	1,206	1,209	1,192	1,209	1,208	1,215
	C-H	1,086	1,087	1,081	1,086	1,086	1,086
Cl ₂ D _{∞h}	Cl-Cl	2,011	2,024	2,017	2,017	2,011	1,988
Al ₂ D _{∞h}	Al-Al	3,060	3,060	3,051	3,055	3,049	2,701
S ₂ D _{∞h}	S=S	1,903	1,915	1,909	1,907	1,903	2,246
P ₂ D _{∞h}	P≡P	1,889	1,895	1,890	1,891	1,888	1,893
Si ₂ D _{∞h}	Si=Si	2,058	2,064	2,058	2,059	2,057	2,246
AlCl ₃ D _{3h}	Al-Cl	2,076	2,085	2,080	2,079	2,077	2,063
MgCl ₂ D _{∞h}	Mg-Cl	2,177	2,180	2,179	2,177	2,174	2,179
PCl ₅ D _{3h}		a 2,152 b 2,042	a 2,165 b 2,058	a 2,160 b 2,051	a 2,160 b 2,051	a 2,155 b 2,045	a 2,124 b 2,020
SiCl ₄ T _d	Si-Cl	2,033	2,044	2,038	2,038	2,035	2,019
Desvio médio absoluto		0,2	0,1	0,1	0,1	0,2	-

A base p-GCHF não se distingue das demais ao descrever as geometrias de otimização, ou seja, se para uma dada molécula as demais bases apresentaram valores subestimados de ângulos de ligação, a base p-GCHF segue a mesma tendência também apresentando ângulos subestimados. Observa-se o mesmo comportamento em relação às distâncias de ligação.

Os valores de desvio médio absoluto mostraram que os ângulos e distâncias de ligação calculados com a base p-GCHF se distanciam do valor experimental na mesma proporção que a base cc-pVQZ, ou seja, 0,2 para ângulos e 0,1 para distâncias de ligação.

Estamos cientes que este distanciamento dos valores experimentais também depende do nível da teoria e, especificamente na DFT, do funcional de troca e correlação utilizado. Fazendo uma comparação de performance entre as bases, o que podemos concluir pela análise das Tabelas 14 e 15 é que a base gerada através do MCG é capaz de descrever as geometrias moleculares de forma competitiva às bases de Dunning, principalmente à base cc-pVQZ.

3.3 Frequência Vibracional

O cálculo de frequência vibracional representa a curvatura da PES. Como dito anteriormente, se a derivada segunda da energia apresenta todos os valores positivos teremos encontrado o mínimo. Porém se dentre os valores de frequência um deles for um número imaginário, então o ponto estacionário encontrado terá sido o estado de transição. O que se busca através deste tipo de cálculo é encontrar os modos normais de vibração. A quantidade de modos normais para uma molécula com n átomos é dada por $3n-6$, para moléculas não lineares, e $3n-5$, para moléculas lineares.

O modo normal de uma molécula diatômica (apenas um único modo normal), por exemplo, é dado por:

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \left(\frac{k}{\mu} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (82)$$

onde $\tilde{\nu}$ é o número de onda, c é a velocidade da luz, k é a constante de força e μ é a massa reduzida.

A constante de força k representa a rigidez da molécula em relação a um modo vibracional. Assim, quanto maior o valor da constante de força, maior será a dificuldade da molécula em contrair-se ou esticar-se sob um determinado modo vibracional.

Se o que estamos buscando são os modos normais e estes são dependentes das constantes de força, é plausível pensar que encontremos tais resultados através da matriz Hessiana. Isso de fato é verdade, porém o que se faz é a diagonalização (Equação 83) da matriz

Hessiana, a qual fornece a direção em que os átomos estão se movendo assim como também as constantes de força. Então,

$$H = PkP^{-1}. \quad (83)$$

A diagonalização da Matriz Hessiana de uma molécula triatômica como, por exemplo, H₂O é dada por:

$$\underbrace{\begin{pmatrix} \frac{\partial^2 E}{\partial q_1 q_1} & \frac{\partial^2 E}{\partial q_1 q_2} & \dots & \frac{\partial^2 E}{\partial q_2 q_9} \\ \frac{\partial^2 E}{\partial q_2 q_1} & \frac{\partial^2 E}{\partial q_2 q_2} & \dots & \frac{\partial^2 E}{\partial q_2 q_9} \\ \vdots & \vdots & \dots & \vdots \\ \frac{\partial^2 E}{\partial q_9 q_1} & \frac{\partial^2 E}{\partial q_9 q_2} & \dots & \frac{\partial^2 E}{\partial q_9 q_9} \end{pmatrix}}_{\mathbf{H}} = \underbrace{\begin{pmatrix} q_{11} & q_{12} & \dots & q_{19} \\ q_{21} & q_{22} & \dots & q_{29} \\ \vdots & \vdots & \dots & \vdots \\ q_{91} & q_{92} & \dots & q_{99} \end{pmatrix}}_{\mathbf{P}} \underbrace{\begin{pmatrix} k_1 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & k_2 & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \dots & \vdots \\ 0 & 0 & \dots & k_9 \end{pmatrix}}_{\mathbf{k}} P^{-1} \quad (84)$$

Cada átomo da molécula de H₂O possui 3 coordenadas cartesianas (x , y e z), o que resultará na matriz $\mathbf{H}$ 9x9, como escrita na Equação 84. A matriz $\mathbf{k}$ é composta pelas constantes de força dos *vetores direção* da vibração, os quais estão dispostos na matriz $\mathbf{P}$. A matriz $\mathbf{P}$ e a matriz $\mathbf{k}$ são, respectivamente, o autovetor e o autovalor resultantes da diagonalização da matriz Hessiana. No nosso exemplo, cada bloco de 3 colunas da matriz $\mathbf{P}$ com o valor correspondente da diagonal principal da matriz $\mathbf{k}$ representa uma forma de movimento. Sendo assim, as 3 primeiras colunas da matriz $\mathbf{P}$ e os valores $\mathbf{k}_1$, $\mathbf{k}_2$ e $\mathbf{k}_3$ são referentes aos movimentos translacional, as 3 colunas subsequentes de $\mathbf{P}$ e as constantes de força $\mathbf{k}_4$, $\mathbf{k}_5$ e $\mathbf{k}_6$ governam o movimento rotacional e as 3 últimas colunas com os equivalentes valores de $\mathbf{k}$ são respectivamente os vetores direção e as constantes de força do movimento vibracional. As frequências vibracionais são obtidas ao considerarmos os efeitos das massas dos átomos sobre as constantes de força.

A Tabela 16 é constituída pelos valores das frequências vibracionais escalonadas relativas ao ponto estacionário mínimo, calculados em nível DFT-B3LYP em função dos conjuntos de base 6-311G(3df,3pd), cc-pVTZ, cc-pVQZ, p-GCHF e cc-pV5Z. Cada um dos valores de frequências vibracionais escalonadas apresentados na Tabela 16 foi multiplicado pelo fator de escala c calculado para cada conjunto de base através da Equação 85:

$$c = \sum (v_i * \omega_i) / \sum (\omega_i^2), \quad (85)$$

onde v_i é a frequência obtida experimentalmente e ω_i é o valor da frequência obtida através de cálculos quânticos computacionais. Usa-se normalmente frequências vibracionais escalonadas

(cujo valor do fator de escala c é normalmente entre 0,8 e 1,0) com o objetivo de aproximar o valor teórico dos resultados experimentais, dados os desvios referentes à anarmonicidade e pelas aproximações intrínsecas de cada nível de teoria (HF, DFT, etc...) e do conjunto de base usado.⁷² Os valores do fator de escala, c , referentes a cada conjunto de base encontram-se no cabeçalho da Tabela 16.

Tabela 16- Frequências vibracionais e frequências vibracionais escalonadas (em cm^{-1}) obtidas em nível DFT-B3LYP em função dos conjuntos de base 6-311G3df3pd, cc-pVTZ, cc-pVQZ, p-GCHF, cc-pV5Z. Valores experimentais estão dispostos na última coluna.

Molécula	Simetria	6-311- G(3df3pd)	cc- pVTZ (2d1f)	cc- pVQZ (3d2f1g)	p-GCHF	cc-pV5Z (4d3f2g1h)	Exp. ⁷¹
		Fator de escala <i>c</i>					
		0.970	0.949	0.947	0.974	0.974	
N₂ D_{∞h}	Σ _g	2378	2324	2383	2382	2384	2359
F₂ D_{∞h}	Σ _g	1016	996	1018	1018	1018	917
CO C_{∞v}	Σ	2156	2098	2156	2154	2155	2170
NO C_{∞v}	Σ	1929	1875	1923	1920	1922	1904
HF C_{∞v}	Σ	4016	3878	3978	3976	3974	4138
HCN C_{∞v}	Σ	3347	4127	3349	3352	3350	3312
	Σ	2140	2088	2144	2143	2143	2089
	Π	726	723	741	746	738	712
	Σ _g	1335	1300	1336	1335	1335	1333
CO₂ D_{∞h}	Σ _u	2354	2291	2345	2341	2341	2349
NO₂ C_{2v}	Π _u	658	638	657	659	657	667
	A ₁	1360	1325	1357	1354	1356	1318
	A ₁	746	727	748	748	749	750
	B ₂	1662	1610	1651	1648	1649	1618
	A ₁ '	863	841	862	863	861	888
BF₃ D_{3h}	A ₂ "	667	648	667	665	666	691
	E'	1416	1371	1407	1407	1403	1449
	E'	462	450	463	462	462	480

Continuação da Tabela 16

Molécula	Simetria	6-311- G(3df3pd)	cc-pVTZ (2d1f)	cc-pVQZ (3d2f1g)	p-GCHF	cc-pV5Z (4d3f2g1h)	Exp.
		Fator de escala <i>c</i>					
		0.970	0.949	0.947	0.974	0.974	
Acetona C _{2v}	A2	43	23	39	23	34	77
	B1	132	127	131	127	129	125
	A1	368	359	371	369	371	385
	B1	476	465	478	478	478	484
	B2	523	508	523	522	523	530
	A1	758	741	762	762	762	777
	A2	860	839	862	862	863	877
	B2	859	840	863	863	864	891
	A1	1055	1029	1057	1056	1057	1066
	B1	1087	1063	1091	1091	1092	1091
	B2	1198	1170	1202	1201	1202	1216
	A1	1347	1316	1351	1351	1352	1364
	B2	1348	1316	1351	1351	1352	1364
	B2	1418	1385	1422	1423	1423	1410
	A2	1422	1391	1427	1428	1428	1426
	A1	1427	1395	1432	1433	1433	1435
	B1	1443	1412	1449	1450	1450	1454
	A1	1753	1702	1742	1738	1738	1731
	B2	2937	2870	2944	2946	2945	2937
	A1	2944	2877	2951	2953	2952	2937
	A2	2988	2920	2995	2997	2996	2963
	B1	2995	2927	3003	3004	3003	2972
	B2	3047	2978	3054	3056	3055	3019
	A1	3048	2979	3055	3057	3056	3019

Continuação da Tabela 16

Molécula	Simetria	6-311- G(3df3pd)	cc-pVTZ (2d1f)	cc-pVQZ (3d2f1g)	p-GCHF	cc-pV5Z (4d3f2g1h)	Exp.
		Fator de escala <i>c</i>					
		0.970	0.949	0.947	0.974	0.974	
Cl ₂ D _{∞h}	Σ _g	522	510	525	524	527	560
Al ₂ D _{∞h}	Σ _g	204	200	206	206	207	286
S ₂ D _{∞h}	Σ _g	691	670	690	691	694	726
P ₂ D _{∞h}	Σ _g	786	764	786	785	788	781
Si ₂ D _{∞h}	Σ _g	583	569	585	584	585	511
AlCl ₃ D _{3h}	A ₁ '	370	359	369	369	369	375
	A ₂ "	196	192	197	197	197	183
	E'	596	579	595	594	595	595
MgCl ₂ D _{∞h}	E'	140	136	142	142	142	150
	Σ _g	309	303	310	311	312	320
	Σ _u	594	583	596	596	598	595
	Π _u	105	103	106	103	106	110
	A ₁ '	367	351	363	363	365	395
PCl ₅ D _{3h}	A ₁ '	259	249	258	257	259	370
	A ₂ "	418	413	419	418	419	465
	A ₂ "	260	255	261	261	261	299
	E'	536	518	534	533	538	592
	E'	286	274	283	283	285	273
SiCl ₄ T _d	E'	84	82	86	86	87	100
	E"	249	238	246	246	248	261
	A ₁	398	385	396	396	398	424
	E	139	134	139	139	140	150
	T ₂	583	568	582	581	584	621
	T ₂	212	203	210	210	211	221

Através dos valores da Tabela 16 notamos que, de modo geral, os valores de frequência vibracionais escalonadas da base p-GCHF são próximos aos dos conjuntos de base de Dunning cc-pVQZ e cc-pV5Z. Na maioria dos casos estes 3 conjuntos de base possuem tendências similares seja em subestimar (molécula de CO) ou em superestimar (molécula N₂) os valores experimentais. Um caso extraordinário foi observado na molécula de acetona na qual o menor modo vibracional (rotulado na Tabela 16 por 1, simetria A₂) foi descrito pobremente pela base p-GCHF apresentando frequência de 23 cm⁻¹ a qual é muito menor que o respectivo valor experimental de 77 cm⁻¹.

Também foi percebido na Tabela 16 que em algumas moléculas como, por exemplo, PCl_5 e SiCl_4 , a base p-GCHF apresenta valores de frequências vibracionais quase idênticos aos obtidos com a base cc-pVQZ.

Se há similaridade e/ou proximidade entre as frequências vibracionais da base p-GCHF e das QZ e 5Z de Dunning, o mesmo não pode ser dito em relação os tempos computacionais dos referidos conjuntos de base. Esta afirmação pode ser conferida na Tabela 17, a qual é composta por valores de tempos computacionais, em segundos, referentes aos cálculos de frequência da Tabela 16. Nota-se que a ordem crescente de tempo computacional é 6-311G(3df,3pd) < cc-pVTZ < p-GCHF < cc-pVQZ < cc-pV5Z.

Na molécula de acetona, a qual exige maior demanda computacional, o tempo de CPU da base p-GCHF chega a ser aproximadamente 15 vezes menor que o da base cc-pVQZ, e este número aumenta para 280 quando a comparação é feita com a base cc-pV5Z.

Tabela 17- Tempos computacionais (em segundos) dos cálculos de frequência vibracional cujos valores estão dispostos na Tabela 16.

Molécula	6-311-G(3df3pd)	cc-pVTZ	cc-pVQZ	p-GCHF	cc-pV5Z
N_2	5.6	4.5	59.0	6.6	3742.4
F_2	5.5	4.5	59.1	6.5	3742.4
CO	7.3	5.8	82.8	9.0	7254.6
NO	9.9	8.0	118.5	12.4	8115.2
HF	4.0	3.2	18.1	4.2	2813.0
HCN	14.3	10.6	153.0	16.8	23047.3
CO_2	18.1	13.2	193.8	33.1	33873.2
NO_2	37.9	23.0	297.6	66.3	46754.2
BF_3	50.9	34.7	374.9	62.6	100080.0
$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$	1504.3	905.0	24445.1	1654.0	464950.0
Cl_2	8.5	7.2	90.4	64.6	2115.0
Al_2	8.1	6.9	86.9	56.5	1911.9
S_2	8.3	7.2	93.0	62.5	2126.5
P_2	8.3	7.2	91.5	61.4	2064.3
Si_2	8.4	7.2	92.3	62.6	2141.4
AlCl_3	94.3	69.7	596.8	419.4	8524.3
MgCl_2	37.3	20.9	263.3	151.7	4228.9
PCl_5	490.3	338.2	3304.5	2396.6	94273.7
SiCl_4	236.0	147.6	1343.9	975.6	36317.1

Com base no exposto acima, podemos concluir que em cálculos de frequências vibracionais em nível DFT-B3LYP, a base p-GCHF é competitiva (apresenta valores e/ou tendências de subestimação e de superestimação similares) com as bases cc-pVQZ e cc-pV5Z, porém com tempos computacionais mais baixos.

Observando de forma mais cuidadosa os tempos de CPU, tanto dos cálculos de otimização da geometria quanto os de frequência vibracional, é possível identificar que a analogia presente entre os tempos computacionais da base p-GCHF com as demais bases aqui apresentadas depende da fila na tabela periódica (se primeira fila ou segunda fila) a qual um átomo é pertencente. Nas moléculas compostas por átomos da primeira fila a base p-GCHF apresenta tempos de CPU cuja relação de similaridade concorda mais com as bases 6-311G(3df,3pd) e cc-pVTZ. Já nas moléculas compostas por átomos da segunda fila, os tempos de CPU da p-GCHF se distancia da base de Pople e da cc-pVTZ tendendo a concordar mais (ainda que apresente tempos muito menores) com a base cc-pVQZ. A explicação disso pode ser dada ao compararmos as quantidades de funções que cada conjunto dispõe num cálculo.

Já comentamos aqui em vários momentos que o tempo computacional aumenta em M_{base}^4 , ou seja, o tempo computacional está diretamente relacionado com a quantidade de funções de base utilizada num cálculo atômico ou molecular. Na Tabela 18 podemos observar a quantidade de funções cartesianas (s, p_x , p_y , p_z , etc.) que cada conjunto de base utiliza num cálculo de acordo com a posição dos átomos na tabela periódica.

Nota-se que, para o Hidrogênio e para os átomos da primeira fila, a quantidade de funções cartesianas da base p-GCHF (16 funções) é mais próxima às bases 6-311G(3df,3pd) e cc-pVTZ (17 e 14 funções, respectivamente). Este quadro muda quando passamos para a segunda fila em que a quantidade de funções cartesianas da base p-GCHF aumenta (59 para os átomos de Na e Mg e 62 para os demais átomos) estando assim mais próxima à cc-pVQZ (64 funções cartesianas). Sendo assim, a concordância entre os tempos de CPU que notamos entre a base p-GCHF com as demais bases possui embasamento na quantidade de funções cartesianas que cada conjunto de base dispõe nos cálculos e isso, por sua vez, dependerá da quantidade e da especificidade dos orbitais que cada átomo possui, os quais determinam em qual linha da tabela periódica os átomos que compõe a molécula em estudo são pertencentes.

Tabela 18- Quantidade de funções cartesianas que cada conjunto de base dispõe nos cálculos de acordo com a posição dos átomos na tabela periódica.

Base	Hidrogênio	Número de funções Cartesianas	Primeira fila	Número de funções Cartesianas	Segunda fila	Número de funções Cartesianas
cc-pVTZ	3s2p1d	14	4s3p2d1f	30	5s4p3d1f	39
cc-pVQZ	4s3p2d1f	30	5s4p3d2f1g	55	6s5p4d2f1g	64
cc-pV5Z	5s4p3d2f1g	55	6s5p4d3f2g1h	91	7s6p5d3f2g1h	100
6-311G(3df,3pd)	3s3p1d	17	4s3p3d1f	35	6s5p3d1f	49
p-GCHF	5s2p1d	16	6s5p2d1f	38	Na, Mg 9s7p3d2f Al-Cl 9s8p3d2f	59 62

3.4 O Estado de Transição

O cálculo de estado de transição, ET, será avaliado através de um estudo de caso onde será explorado o PES do formaldeído. Aqui estudaremos a dissociação da molécula de H_2CO através da reação $H_2CO \rightarrow H_2 + CO$ em nível DFT-B3LYP.

As geometrias iniciais dos pontos estacionários mínimos foram extraídas de dados experimentais,⁷² os quais estão dispostas na Estrutura 1:

Estrutura 1- Simetrias, ângulos e distâncias de ligação das moléculas envolvidas na reação de formação do formaldeído.

Uma das formas de localizar a estrutura de transição é utilizar como geometria de partida uma estrutura que seja próxima ao estado de transição verdadeiro. Na reação de dissociação que estamos propondo, os dois átomos de H devem separar-se do átomo de carbono e a distância de ligação entre C e O deve tornar-se um tanto menor. Para alcançarmos este objetivo o ângulo de ligação do H_2CO , $\theta/H_B-C-O/$, foi reduzido à 94,27 e as distâncias de ligação entre os átomos de C-H foram aumentadas para 1,36 para o H_A e 1,67 para o H_B . A estrutura de transição alcançada através da nossa geometria de partida foi calculada através do algoritmo de Berny⁶² e resultou na estrutura da Figura 28:

Figura 28- Estrutura de transição encontrada.

Figura desenhada através do programa GaussView05.

Esta estrutura de transição possui a simetria C_s , a mesma encontrada do trabalho de Leila e colaboradores⁷³.

O código utilizado para efetuar os cálculos que serão aqui utilizados foi o pacote Gaussian 09. Este programa oferece outros métodos (além do algoritmo de Berny) de otimização ao estado de transição como o STQN⁷⁴, assim como também, dispõe de comandos para melhorar as constantes de força para cálculos de otimização da geometria⁷⁵. Porém neste trabalho, optamos por não fazer uso de nenhum destes recursos oferecidos pelo programa Gaussian 09.

Foram calculados os pontos mínimos e o estado de transição em nível DFT-B3LYP com os conjuntos de base p-GCHF, cc-pVTZ e cc-pVQZ. Para assegurar que a estrutura de transição fornecida de fato liga o reagente, H_2CO aos produtos, CO e H_2 foi calculada a coordenada intrínseca de reação, IRC,^{76,77} o qual mostrou que tal reação segue o caminho mostrado na Figura 29:

Figura desenhada através do programa GaussView05.

Os valores das energias, geometrias de equilíbrio e tempos de CPU de cada um dos pontos estacionários da Figura 29 estão dispostos respectivamente nas Tabelas 18, 19 e 20.

Na Tabela 18 também constam os valores das energias corrigidas através da inclusão da energia do ponto zero (*zero point energy* - ZPE). A ZPE é a energia vibracional que uma molécula possui mesmo estando no zero absoluto (0 K), uma vez que, a esta temperatura as vibrações moleculares ainda persistem. Assim como nos valores de frequência vibracionais, é recomendável que energia do ponto zero também seja multiplicada por um fator de escala, que pode ser o mesmo calculado para as frequências vibracionais⁶¹.

Os dados da Tabela 19 comprovam que, com exceção da molécula de H₂, os menores valores de energia foram obtidos através do conjunto de base p-GCHF. Os ângulos e as distâncias de ligação (Tabela 20) calculados com a base p-GCHF para pontos estacionários têm a leve tendência subestimar os valores experimentais. Em comparação com os outros conjuntos de base não foram notadas diferenças significativas que nos permita concluir definitivamente com qual dos dois conjuntos de base de Dunning a p-GCHF é competitiva no que concerne às geometrias de otimização. Em relação ao custo computacional (Tabela 21), a base p-GCHF apresenta tempos de otimização da geometria aproximadamente duas vezes maiores que a base cc-pVTZ, porém 5 vezes menores que a base cc-pVQZ.

Tabela 19- Energias e ZPE (em Hartree) calculadas em nível DFT-B3LYP com os conjuntos de base cc-pVTZ, p-GCHF e cc-pVQZ.

Estrutura	Propriedade	cc-pVTZ	p-GCHF	cc-pVQZ
		Fatores de Escala		
		0.95	0.97	0.97
H ₂ CO	Energia	-114.54941	-114.56014	-114.55967
	ZPE _{escalonado}	0.02520	0.02566	0.02572
	Energia+ZPE	-114.52421	-114.53448	-114.53395
ET	Energia	-114.41525	-114.42619	-114.42543
	ZPE	0.01852	0.01845	0.01848
	Energia+ZPE	-114.39673	-114.40775	-114.40695
H ₂	Energia	-1.18000	-1.17979	-1.17058
	ZPE _{escalonado}	0.00957	0.00972	0.00993
	Energia+ZPE	-1.17043	-1.17006	-1.17058
CO	Energia	-113.35725	-113.36768	-113.36676
	ZPE _{escalonado}	0.00479	0.00489	0.00489
	Energia+ZPE	-113.35247	-113.36280	-113.36187

Tabela 20- Distâncias de ligação (em Å) e ângulos de ligação (em graus) calculados para a reação de dissociação do formaldeído.

Estrutura	Propriedade	cc-pVTZ	p-GCHF	cc-pVQZ	Exp
H ₂ CO	C-H	1,107	1,106	1,106	1,111
	C-O	1,199	1,198	1,198	1,205
	$\theta(\text{H-C-O})$	122,131	122,029	122,056	121,9
	$\theta(\text{H-C-H})$	115,739	116,052	115,887	116,133
ET	C1-H2	1,092	1,095	1,093	
	C1-H3	1,693	1,694	1,689	
	C1-O4	1,158	1,157	1,156	
	H2-H3	1,316	1,3137	1,313	
	$\theta(\text{H}_A\text{-C-O})$	164,145	163,717	163,934	
	$\theta(\text{C-H}_A\text{-H}_B)$	88,811	88,896	88,698	
H ₂	H-H	0,741	0,744	0,736	0,741
CO	C-O	1,126	1,125	1,124	1,128

Tabela 21- Tempos computacionais em segundos da geometria de otimização da reação de dissociação do formaldeído.

Caminho da reação	cc-pVTZ	p-GCHF (s)	cc-pVQZ
H ₂ CO	40	65	198
ET	52	87	656
H ₂	6	3	18
CO	13	26	68

As frequências vibracionais das moléculas envolvidas na reação de dissociação do formaldeído estão dispostas na Tabela 22. Todas as frequências vibracionais dos pontos estacionários mínimos foram multiplicadas pelos fatores de escala calculados segundo a Equação 85.

Os valores de frequência os quais são acompanhados pelo índice *i* indicam a presença de frequências imaginárias. As frequências imaginárias apresentadas aqui são perfeitamente compatíveis com a coordenada de reação, isto é, a animação do modo vibracional negativo da estrutura de transição (proporcionada pelo programa GaussView5) corresponde ao movimento de saída dos dois átomos de hidrogênio da molécula de formaldeído ao mesmo tempo em que a distância da ligação H-H diminui para a formação do hidrogênio molecular.

Tabela 22- Frequências vibracionais escalonadas (em cm^{-1}) obtidas em nível DFT-B3LYP em função dos conjuntos de base 6-311G(3df3pd), cc-pVTZ, p-GCHF e cc-pVQZ.

Estrutura	Simetria	cc-pVTZ	p-GCHF	cc-pVQZ	Exp. ⁷¹
		0.95	0.97	0.97	
H_2CO	B1	1143	1166	1167	1167
	B2	1205	1226	1231	1249
	A1	1460	1485	1489	1500
	A1	1733	1762	1766	1746
	A1	2734	2784	2792	2782
	B2	2785	2838	2845	2843
Tempo		47s	82s	197.7s	
ET	A'	1859 <i>i</i>	1857 <i>i</i>	1858 <i>i</i>	
	A'	787	782	786	
	A''	927	934	929	
	A'	1321	1317	1317	
	A'	1924	1924	1926	
	A'	3172	3140	3153	
Tempo		68.0 s	87s	2143.7s	
H_2	Σ_g	4202	4268	4359	4401
Tempo		14.s	3 s	18 s	
CO	Σ	2101	2145	2147	2170
Tempo		23s	26s	68.2s	

De acordo com a Tabela 22, a base gerada pelo MCG apresentou valores de frequências vibracionais próximas às cc-pVQZ e, mais uma vez, apresentando tempos de CPU substancialmente menores, como já comentado na seção 3.3. Um olhar cuidadoso nos valores de frequência da estrutura de transição nos mostra que os resultados da base p-GCHF oscilam, algumas vezes apresentando similaridades com a cc-pVTZ outras vezes tendendo às quadruple zeta de Dunning.

O cálculo das constantes de força depende muito tempo principalmente quando o que se busca é encontrar a estrutura de transição. Tal fato pode ser comprovado se compararmos os tempos da molécula de formaldeído otimizada ao mínimo com os tempos da estrutura de transição da Tabela 22.

Ainda analisando a Tabela 22, nota-se que o custo do cálculo de frequência vibracional do formaldeído e da estrutura de transição realizado com a base p-GCHF aumentou em apenas 5 segundos. Fazendo a mesma comparação com as bases de Dunning, notamos que esta diferença é de 21 segundos para a base cc-pVTZ e de 1946.7s para a base cc-pVQZ.

Várias razões podem ser atribuídas a este resultado, que vão desde a melhor adaptação do conjunto de base p-GCHF à estrutura de transição inicialmente proposta ou até mesmo a combinação nível da teoria/conjunto de base ser mais conveniente. De qualquer modo, este

resultado deve ser melhor investigado sob outras condições (outras moléculas e nível de teoria), pois se de fato o conjunto de base p-GCHF for capaz de encontrar estados de transição sob o mesmo custo computacional de uma otimização ao mínimo, isso trará muitas vantagens principalmente àqueles que trabalham com moléculas de tamanho considerável.

Conclusão

Foi apresentado o conjunto de base p-GCHF gerado pelo Método da Coordenada Geradora. O resultado foi um conjunto de base contraído, segundo modelo de contração de Davidson, e polarizado através da inserção de expoentes de maior momento angular, os quais foram otimizados via CISD.

Cálculos de otimização da geometria e frequências vibracionais mostraram que o conjunto de base p-GCHF é competitivo em energia com os conjuntos de base cc-pVQZ e cc-pV5Z. Estes cálculos ainda revelaram que, para as moléculas constituídas por átomos da primeira fila a base p-GCHF apresenta tempos computacionais que se aproximam da base 6-311G(3df,3pd) de Pople e cc-pVTZ de Dunning. Porém ao trabalharmos com moléculas da segunda fila, esta relação muda e os tempos de CPU da base gerada pelo MCG demonstram inclinação à base cc-pVQZ. Este comportamento é atribuído ao fato de a quantidade de funções cartesianas que a base p-GCHF possui para a primeira fila assemelha-se às quantidades que as bases 6-311G(3df,3pd) de Pople e cc-pVTZ disponibilizam num cálculo. Raciocínio semelhante é usado para a segunda fila da tabela periódica. Vale ressaltar que esta inclinação dos tempos de CPU beira a sutileza e a base p-GCHF é capaz de performar com um custo computacional mais baixo que a quadruple zeta de Dunning.

O estudo da dissociação do formaldeído revelou que as vantagens da base gerada pelo MCG sobre as bases Dunning utilizadas se mantêm tanto em energia quanto (e principalmente) em custo computacional.

No geral podemos afirmar que a capacidade do conjunto de base p-GCHF em descrever um dado sistema em nível DFT-B3LYP é competitiva com os conjuntos de base de cc-pVQZ e cc-pV5Z de Dunning, porém traz consigo o benefício da economia de tempo computacional. Este fato traz grandes vantagens, principalmente quando se trabalha com moléculas de tamanho considerável, como em sistemas biológicos.

Sendo a p-GCHF um conjunto de base novo, torna-se válido estudá-lo sob outros níveis da teoria e diferentes sistemas, pois assim ter-se-á mais clareza e compreensão dos limites, das vantagens e das desvantagens que um cálculo efetuado com tal conjunto de base estará sujeito.

Referências Bibliográficas

1. ATKINS, P., DE PAULA, J. FRIEDMAN, R. **Quanta, matéria e mudança: uma abordagem molecular para a físico-química**. Rio de Janeiro: LTC, 2011.
2. SZABO, A., OSTLUND, N. S. **Modern quantum chemistry: introduction to advanced electronic structure theory**. New York: Dover, 1996.
3. JENSEN, F. **Introduction to computational chemistry**. Chichester: Wiley & Sons, Ltd, 2017.
4. GRIFFIN, J. J., WHEELER, J. A. Collective Motions in Nuclei by the Method of Generator Coordinates. **Phys. Rev**, v. 108, p. 311–327, 1957.
5. MOHALLEM, J. R., DREIZLER, R. M. & TRSIC, M. A Griffin-Hill-Wheeler version of the Hartree-Fock equations. **Int. J. Quantum Chem**, v 30, p. 45–55, 1986.
6. MOHALLEM, J. R. A further study on the discretization of the Griffin-Hill-Wheeler equation. **Zeitschrift Fur Phys. D-Atoms Mol. Clust.** v. 3, p. 339–344, 1986.
7. BARBOSA, R. C. & DA SILVA, A. B. F. A new proposal for the discretization of the Griffin—Wheeler—Hartree—Fock equations. **Mol. Phys.** v. 101, p. 1073–1077, 2003.
8. DAVIDSON, E. R. & FELLER, D. Basis set selection for molecular calculations. **Chem. Rev.** v. 86, p. 681–696, 1986.
9. HILL, J. G. Gaussian basis sets for molecular applications. **Int. J. Quantum Chem.** v. 113, p. 21–34, 2013.
10. ATKINS, P., FRIEDMAN, R. **Molecular Quantum Mechanics**. Oxford: Oxford University Press, 2006.
11. Slater, J. C. Atomic Shielding Constants. *Phys. Rev.* **36**, 57–64 (1930).
12. FERNÁNDEZ RICO, J., LÓPEZ, R., EMA, I. & RAMÍREZ, G. Nuclear cusp conditions and their fulfillment in molecular calculations with Slater basis sets. **Int. J. Quantum Chem.** v. 114, p. 1393–1400, 2014.
13. BINKLEY, J. S., POPLÉ, J. A. & HEHRE, W. J. **Self-consistent molecular orbital methods. 21. Small split-valence basis sets for first-row elements**. *Am. Chem. Soc.* v. 102, p. 939–947, 1979.
14. HEHRE, W. J., DITCHFIELD, R. & POPLÉ, J. A. self—consistent molecular orbital methods. xii. further extensions of gaussian—type basis sets for use in molecular orbital studies of organic molecules. **J. Chem. Phys.** v. 56, p. 2257–2261, 1972.
15. KRISHNAN, R., BINKLEY, J. S., SEEGER, R. & POPLÉ, J. A. Self-consistent molecular orbital methods. XX. A basis set for correlated wave functions. **J. Chem. Phys.** v. 72, p. 650–654, 1980.
16. 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, p. 1007–1023, 1989.
17. 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, p. 1358–1371, 1993.

18. KENDALL, R. A., JR., T. H. D. & HARRISON, R. J. Electron affinities of the first-row atoms revisited. systematic basis sets and wave functions. **J. Chem. Phys.** v. 96, p. 6796–6806, 1992.
19. PETERSON, K. A., WOON, D. E. & JR., T. H. D. Benchmark calculations with correlated molecular wave functions. IV. The classical barrier height of the $\text{H}+\text{H}_2\rightarrow\text{H}_2+\text{H}$ reaction. **J. Chem. Phys.** v. 100, p. 7410–7415, 1994.
20. JENSEN, F. Polarization consistent basis sets: Principles. **J. Chem. Phys.** v. 115, 9113–9125, 2001.
21. JENSEN, F. Polarization consistent basis sets. II. Estimating the Kohn–Sham basis set limit. **J. Chem. Phys.** v. 116, p. 7372–7379, 2002.
22. JENSEN, F. Polarization consistent basis sets. III. The importance of diffuse functions. **J. Chem. Phys.** v. 117, p. 9234–9240, 2002.
23. JENSEN, F. Polarization consistent basis sets. 4: the elements He, Li, Be, B, Ne, Na, Mg, Al, and Ar. *J. Phys. Chem. A.* v. 111, p. 11198–204, 2007.
24. ALMLÖF, J. & TAYLOR, P. R. General contraction of Gaussian basis sets. II. Atomic natural orbitals and the calculation of atomic and molecular properties. **J. Chem. Phys.** v. 92, p. 551–560, 1990.
25. ALMLÖF, J. & TAYLOR, P. R. Atomic natural orbital (ANO) basis sets for quantum chemical calculations. **Adv. Quantum Chem.** v. 22, p. 301–373, 1991.
26. WEIGEND, F. & AHLRICHS, R. Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: Design and assessment of accuracy. **Phys. Chem. Chem. Phys.** v. 7, p. 3297–3305, 2005.
27. WEIGEND, F. & BALDES, A. Segmented contracted basis sets for one- and two-component Dirac–Fock effective core potentials. **J. Chem. Phys.** v. 133, p. 174102, 2010.
28. AHLRICHS, R., BÄR, M., HÄSER, M., HORN, H. & KÖLMEL, C. Electronic structure calculations on workstation computers: The program system turbomole. *Chem. Phys. Lett.* v. 162, p. 165–169, 1989.
29. HUZINAGA, S. Gaussian-Type Functions for Polyatomic Systems. I. **J. Chem. Phys.** v. 42, p. 1293–1302, 1965.
30. PARTRIDGE, H. Near Hartree–Fock quality GTO basis sets for the first- and third-row atoms. **J. Chem. Phys.** v. 90, p. 1043–1047, 1989.
31. MORGONS, N. H. & CUSTÓDIO, R. Funções de Base: O ajuste variacional. **ChemKeys.** p. 1–17, 2001.
32. BARDO, R. D. & RUEDENBERG, K. Even-tempered atomic orbitals. VI. Optimal orbital exponents and optimal contractions of Gaussian primitives for hydrogen, carbon, and oxygen in molecules. **J. Chem. Phys.** v. 60, p. 918–931, 1974.
33. MEZA, J. C. Steepest descent. **Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Stat.** v. 2, p. 719–722, 2010.
34. HUZINAGA, S. & KLOBUKOWSKI, M. Well-tempered GTF basis sets for the atoms K through Xe. *Chem. Phys. Lett.* v. 120, p. 509–512, 1985.

35. JORGE, F. E., DE CASTRO, E. V. R. & DA SILVA, A. B. F. Accurate universal Gaussian basis set for hydrogen through lanthanum generated with the generator coordinate Hartree-Fock method. **Chem. Phys.** v. 216, p. 317–321, 1997.
36. DE CASTRO, E. V. R. & JORGE, F. E. Accurate universal Gaussian basis set for all atoms of the periodic table. **J. Chem. Phys.** v. 108, p. 5225–5229, 1998.
37. ROOHTAAN, C. C. J. New developments in molecular orbital theory. **Rev. Mod. Phys.** v. 23, p. 69–89, 1951.
38. JORGE, F. E. & DE CASTRO, E. V. R. Improved generator coordinate Hartree–Fock method: application to first-row atoms. **Chem. Phys. Lett.** v. 302, p. 454–460, 1999.
39. DE CASTRO, E. V. R., JORGE, F. E. & PINHEIRO, J. C. Accurate Gaussian basis sets for second-row atoms and ions generated with the improved generator coordinate Hartree–Fock method. **Chem. Phys.** v. 243, p. 1–7, 1999.
40. HILL, D. L. & WHEELER, J. A. Nuclear Constitution and the Interpretation of Fission Phenomena. **Phys. Rev.** v. 89, p. 1102–1145, 1953.
41. WONG, C. W. The generator-coordinate theory as a flexible formulation of the many-body Schrödinger equation. **Nucl. Physics, Sect. A**, v. 147, p. 545–562, 1970.
42. LASKOWSKI, B., DIAMOND, J., WALEH, A. & HUDSON, B. The generator coordinate method for molecular wavefunctions: A moment method and a simple intrinsic function. **J. Chem. Phys.** v. 69, p. 5222–5230, 1978.
43. DA SILVA, A. B. F., DA COSTA, H. F. M. & TRSIC, M. Universal gaussian and Slater-type bases for atoms H to Xe based on the generator coordinate Hartree-Fock method. **Mol. Phys.** v. 68, p. 433–445, 1989.
44. CHATTOPADHYAY, P., DREIZLER, R. M. & TRSIC, M. Application of the generator coordinate method to one- and two-electron atoms in an electric field. **J. Phys. B At. Mol. Phys.** v. 14, p. 3849–3855, 1981.
45. WINKLER, P. & PORTER, R. N. Correlated wavefunctions, energies, and one-electron radial densities for S states of the He atom. **J. Chem. Phys.** v. 61, p. 2038–2046, 1974.
46. LATHOUWERS, L., VAN LEUVEN, P. & BOUTEN, M. Quantum theory and molecular spectra. **Chem. Phys. Lett.** v. 52, p. 439–441, 1977.
47. LATHOUWERS, L. Generator-coordinate theory of molecular spectra. **Phys. Rev. A** v. 18, p. 2150–2158, 1978.
48. DEUMENS, E., LATHOUWERS, L. & VAN LEUVEN, P. On the theory of non-adiabatic effects in molecules. **Chem. Phys. Lett.** v. 112, p. 341–345, 1984.
49. LATHOUWERS, L. The generator coordinate representation in an natural state formalism. **Ann. Phys. (N. Y.)** v. 102, p. 347–370, 1976.
50. TOSTES, J. G. R. & PIZA, A. F. R. DE T. Nonadiabatic generator-coordinate calculation of H₂⁺. **Phys. Rev. A** v. 28, p. 538–543, 1983.
51. MOHALLEM, J. R. & TRSIC, M. A universal Gaussian basis set for atoms Li through Ne based on a generator coordinate version of the Hartree–Fock equations. **J. Chem. Phys.** v. 86, p. 5043–5044, 1987.

52. JORGE, F. E., DE CASTRO, E. V. R. & DA SILVA, A. B. F. A universal Gaussian basis set for atoms cerium through lawrencium generated with the generator coordinate Hartree-Fock method. **J. Comput. Chem.** v. 18, p. 1565–1569, 1997.
53. CUSTODIO, R., GIORDAN, M., MORGON, N. H. & GODDARD, J. D. Application of an optimization technique to the discretized version of the Griffin-Hill-Wheeler-Hartree-Fock equations. **Int. J. Quantum Chem.** v. 42, p. 411–423, 1992.
54. Roothaan, C. C. J. & Bagus, P. S. in *Methods in computational physics*. New York: Academic Press, v. 2, p. 47–94, 1963.
55. MALLI, G. L. & OLIVE, J. P. Vector coupling coefficients for atomic self-consistent-field (SCF) calculations. **J. Chem. Phys.** v. 43, p. 861–862, 1965.
56. BUNGE, C. F., BARRIENTOS, J. A., BUNGE, A. V. & COGORDAN, J. A. Hartree-Fock and Roothaan-Hartree-Fock energies for the ground states of He through Xe. **Phys. Rev. A** v. 46, p. 3691-3696, 1992.
57. DAVIDSON, E. R. Comment on "Comment on Dunning's correlation-consistent basis sets". **Chem. Phys. Lett.** v. 260 p. 514-518, 1996.
58. COMAR Junior, M. **Geração de conjuntos de base gaussianos contraídos e polarizados para átomos da primeira fila da tabela periódica para aplicação em cálculos ab initio de propriedades atômicas e moleculares**. 2005. Tese (Doutorado em Físico-Química) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2005.
59. SADLEJ, A. J. Medium-size polarized basis sets for high-level correlated calculations of molecular electric properties. **Collect. Czechoslov. Chem. Commun.** v. 53, p. 1995-2016, 1988.
60. BECKE, A. D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. **J. Chem. Phys.** v. 98, p. 5648, 1993.
61. LEWARS, E. G. The Concept of the potential energy surface. In: *Computational chemistry: introduction to the theory and applications of molecular and quantum mechanics*. New York: Springer, 2016. v. 2, p. 9-49.
62. LI, X. & FRISCH, M. J. Energy-represented direct inversion in the iterative subspace within a hybrid geometry optimization method. **J. Chem. Theory Comput.** v. 2, p. 835-839, 2006.
63. GAUSSIAN 09, Revision A.02, M. J. FRISCH, G. W. TRUCKS, H. B. SCHLEGEL, G. E. SCUSERIA, M. A. ROBB, J. R. CHEESEMAN, G. SCALMANI, V. BARONE, G. A. PETERSSON, H. NAKATSUJI, X. LI, M. CARICATO, A. MARENICH, J. BLOINO, B. G. JANESKO, R. GOMPERTS, B. MENNUCCI, H. P. HRATCHIAN, J. V. ORTIZ, A. F. IZMAYLOV, J. L. SONNENBERG, D. WILLIAMS-YOUNG, F. DING, F. LIPPARINI, F. EGIDI, J. GOINGS, B. PENG, A. PETRONE, T. HENDERSON, D. RANASINGHE, V. G. ZAKRZEWSKI, J. GAO, N. REGA, G. ZHENG, W. LIANG, M. HADA, M. EHARA, K. TOYOTA, R. FUKUDA, J. HASEGAWA, M. ISHIDA, T. NAKAJIMA, Y. HONDA, O. KITAO, H. NAKAI, T. VREVEN, K. THROSELL, J. A. MONTGOMERY, JR., J. E. PERALTA, F. OGLIARO, M. BEARPARK, J. J. HEYD, E. BROTHERS, K. N. KUDIN, V. N. STAROVEROV, T. KEITH, R. KOBAYASHI, J. NORMAND, K. RAGHAVACHARI, A. RENDELL, J. C. BURANT, S. S. IYENGAR, J. TOMASI, M.

- COSSI, J. M. MILLAM, M. KLENE, C. ADAMO, R. CAMMI, J. W. OCHTERSKI, R. L. MARTIN, K. MOROKUMA, O. FARKAS, J. B. FORESMAN, AND D. J. FOX, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2016.
64. GAUSSVIEW, Version 6, Dennington, ROY; KEITH, TODD A.; MILLAM, JOHN M. Semichem Inc., Shawnee Mission, KS, 2016.
 65. THOMAS, L. H. The calculation of atomic fields. **Proc. Camb. Philos. Soc.** v. 23, p. 542-548, 1927.
 66. E. FERMI. Un metodo statistico per la determinazione di alcune proprietà dell'atomo. **Rend. Accad. Naz. Lincei.** v. 6, p. 602-607, 1927.
 67. HOHENBERG, P. Inhomogeneous electron gas. **Phys. Rev.** v. 136, p. B864–B871, 1964.
 68. KOHN, W. & SHAM, L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. **Phys. Rev.** v. 140, p. A1133–A1138, 1965.
 69. COHEN, A. J., MORI-SÁNCHEZ, P. & YANG, W. Insights into current limitations of density functional theory. **Science.** v. 321, 792-794, 2008.
 70. BORN, M. & OPPENHEIMER, R. Zur quantentheorie der molekeln. **Ann. Phys.** v 20, p. 457- 484, 1927.
 71. LIDE, D. R. CRC Handbook of chemistry and physics. Ohio: Chemical Rubber Company. 84th ed, 2003-2004.
 72. JOHNSON III, R. D. NIST Computational Chemistry Comparison and Benchmark Database. NIST Stand. Ref. Database Number 101, 2015.
 73. DE A. MARTINS, L. M. M., ARBILLA, G. & DA SILVA, E. C. Unimolecular decomposition of formaldehyde: $\text{H}_2\text{CO} \rightarrow \text{H}_2 + \text{CO}$. Part I: Ab initio reaction path and variational transition state rate constants. **J. Phys. Chem. A** v. 102, p. 10805–10812, 1998.
 74. PENG, C. & BERNHARD SCHLEGEL, H. Combining Synchronous Transit and Quasi-Newton Methods to Find Transition States. **Isr. J. Chem.** 1993.
 75. Expanding the limits of computational chemistry. Disponível em: <<http://gaussian.com/opt/>>. Acesso em: 9th January 2018
 76. HRATCHIAN, H. P. & SCHLEGEL, H. B. Finding minima, transition states, and following reaction pathways on ab initio potential energy surfaces. In: Theory and Applications of Computational Chemistry. p. 195-249, 2005.
 77. FUKUI, K. The path of chemical reactions - The IRC approach. **Acc. Chem. Res.** v. 14, p 363–368, 1981.

Input do programa ATOMSCF modificado para o Alumínio

95

Input do programa ATOMSCF

ALUMINIO
input para o MCGHF

As duas primeiras linhas são dedicadas ao título

13.0 → Número atômico

2 → Número total de simetrias

3,1, → Número total de camadas fechadas por simetrias (as simetrias sempre estão dispostas em ordem o primeiro número representa a simetria *s* e o segundo número representa a simetria *p* e assim por diante)

0,1, → Número de elétrons na camada aberta para cada simetria (neste exemplo o primeiro número representa a simetria *s* e o segundo número representa a simetria *p*)

1,0,0,1,0,0 → Estes números são *flags* e na ordem a qual estão dispostos possuem significado específico:

- 1- Para indicar funções gaussianas;
- 0- Nenhuma função será contraída;
- 0- O programa calcula os orbitais HF e a energia;
- 1- Diagonalização do tipo Jacobi;
- 0- O programa executará apenas um cálculo SCF;
- 0- O programa não calculará a energia de correlação.

0 → carga

17,12 } Número de conjuntos de base que serão gerados por simetria. Neste caso teremos 17 funções *s* e 12 funções *p*.

0
0
-1.6666666666666666
0.1333333333333333
0
0
0
0
0
0
0
0
0
0
0
0
0
0
0
0
0
0
0

20 linhas destinadas aos vetores de acoplamento.

3.E-05 } Critério de convergência e passo do Simplex
0.35

0 -0.48596652 3 } $\Omega_{\min}$: as *flags* 0 e 1 representam as simetrias do tipo *s* e *p* respectivamente.
1 -0.518325883 3

0.181511868 -0.00841567427 0.000467970531 } $\Delta\Omega_1$, $\Delta\Omega_2$ e $\Delta\Omega_3$. A linha de cima contém os valores de $\Delta\Omega$ para a simetria *s* e a linha de baixo destina-se aos valores de $\Delta\Omega$ para a simetria *p*
0.199899191 -0.0154831958 0.00111501945

Inclusão dos vetores de Acoplamento

Vetores de acoplamento para o Alumínio

1) Distribuição eletrônica:

2) Identificar o termo espectroscópico de acordo com as Regras de Hund:

3) Identificar os valores dos coeficientes dos vetores de acoplamento nas tabelas contidas na referência 55:

Tabela A 1- Coeficientes dos vetores de acoplamento para átomos de camada aberta. Simetria p.

Simetria	Termo Espectroscópico	VCC3	VCC4
P	ST	β_{pp0}	β_{pp2}
1	2P	$-5/3$	$2/15$
2	1D	$-2/3$	$13/75$
2	3P	$-2/3$	$-1/15$
2	1S	$-2/2$	$8/15$
3	2D	$-1/3$	$2/75$
3	2P	$-1/3$	$2/15$
3	4S	$-1/3$	$-2/15$

Adaptado de: Malli, G. L. & Olive, J. P. Vector Coupling Coefficients for Atomic Self-Consistent-Field (SCF) Calculations. *J. Chem. Phys.* **43**, 861–862 (1965).

4) Identificar a posição dos coeficientes e adicioná-los ao input:

No programa ATOMSCF os 20 coeficientes de acoplamento são designados da seguinte maneira:

VCC*1	β_{ss0}	VCC11	α_{pd2}
VCC2	β_{sp1}	VCC12	β_{ff0}
VCC3	β_{pp0}	VCC13	β_{ff2}
VCC4	β_{pp2}	VCC14	β_{ff4}
VCC5	β_{sd2}	VCC15	β_{ff6}
VCC6	β_{pd1}	VCC16	β_{df1}
VCC7	β_{pd3}	VCC17	β_{df3}
VCC8	β_{dd0}	VCC18	β_{df5}
VCC9	β_{dd2}	VCC19	α_{df2}
VCC10	β_{dd4}	VCC20	α_{df4}

*vector coupling coefficient

ALUMINIO
input para o PMCGHF

```

...
VCC1 0
VCC2 0
VCC3 -1.6666666666666666
VCC4 0.13333333333333333
VCC5 0
VCC6 0
VCC7 0
VCC8 0
VCC9 0
VCC10 0
VCC11 0
VCC12 0
VCC13 0
VCC14 0
VCC15 0
VCC16 0
VCC17 0
VCC18 0
VCC19 0
VCC20 0
...

```

Fit Polinomial

Encontrando os valores iniciais de $\Omega_{\min}$, $\Delta\Omega_1$, $\Delta\Omega_2$ e $\Delta\Omega_3$

Deseja-se obter os valores de $\Omega_{\min}$, $\Delta\Omega_1$, $\Delta\Omega_2$ e $\Delta\Omega_3$ da equação polinomial

$$\Omega_k^{(w)} = \frac{1}{A} \ln \alpha_k^{(w)} = \Omega_{\min}^{(w)} + \Delta\Omega_1^w (k-1) + \Delta\Omega_2^{(w)} (k-1)^2 + \Delta\Omega_3^{(w)} (k-1)^3.$$

- 1) Para cada w simetria escolhe-se um conjunto de expoentes α para ser usado como conjunto tentativa;
- 2) Resolve-se a equação $\Omega = \frac{\ln \alpha}{6}$ para encontrar os valores de Ω ;

X		Y
$k-1$	α	$\Omega = \ln \alpha / 6$
0	0.04672	-0.5106
1	0.1088	-0.3697
2	0.2447	-0.2346
3	0.7334	-0.0517
4	1.4760	0.06489
5	2.9810	0.18204
6	6.0520	0.30006
7	13.2600	0.43079
8	27.1900	0.55047
9	56.3200	0.67184
10	119.8000	0.79764
11	263.5000	0.92901
...	...	...

- 3) Faz-se o fit polinomial (em programas como o Origin, por exemplo) entre os $k-1$ expoentes do eixo X versus os valores de Ω do eixo Y.
- 4) Obtém-se a equação

$$Y = -0.53131 + 0.17658 X - 0.00831 X^2 + 3.85001E-4 X^3$$

$$\Omega_k^{(w)} = \frac{1}{A} \ln \alpha_k^{(w)} = \Omega_{\min}^{(w)} + \Delta\Omega_1^w (k-1) + \Delta\Omega_2^{(w)} (k-1)^2 + \Delta\Omega_3^{(w)} (k-1)^3$$

Parâmetro	Valor
$\Omega_{\min}$	-0.53131
$\Delta\Omega_1$	0.17658
$\Delta\Omega_2$	-0.00831
$\Delta\Omega_3$	3.85E-04

APÊNDICE B- Input do programa POLARIZATION

átomo 0	%mem=1000mb	
s 7 1.0	#cisd(window=())/gen pop=full	
0.2749832E+05 0.3019341E-03	átomo a partir de base 13s8p	
0.6266516E+04 0.1716156E-02	0 Carga	
0.1692115E+04 0.7703310E-02	1 Multiplicidade	
0.5270786E+03 0.2816678E-01	1 número de átomos	
0.1843827E+03 0.8379109E-01	Xx símbolo	
0.7052155E+02 0.1847951E+00	0.0 0.0 0.0 coordenadas cartesianas	
0.2871035E+02 0.2470388E+00	2 número de simetrias do átomo no estado fundamental (s,p neste caso)	
s 3 1.0	6 5 Número de contrações por simetria, incluindo as primitivas não contraídas 6s5p neste exemplo	
0.1843827E+03 -0.6028004E-03	7 3 1 1 1 1 Graus de contração para as funções s	
0.7052155E+02 -0.5813290E-02	3 1 1 1 1 Graus de contração para as funções p	
0.2871035E+02 -0.2852235E-01		
s 1.0	0.2749832E+05 0.3019341E-03	s 7 1.0
5.15521615 1.0	0.6266516E+04 0.1716156E-02	
s 1.0	0.1692115E+04 0.7703310E-02	
2.15503476 1.0	0.5270786E+03 0.2816678E-01	
s 1.0	0.1843827E+03 0.8379109E-01	
0.86140513 1.0	0.7052155E+02 0.1847951E+00	s 3 1.0
s 1.0	0.2871035E+02 0.2470388E+00	
0.32052665 1.0	0.1843827E+03 -0.6028004E-03	
p 3 1.0	0.7052155E+02 -0.5813290E-02	
72.478232700 0.00803164	0.2871035E+02 -0.2852235E-01	
22.592077200 0.04024439	5.15521615 1.0	p 3 1.0
8.1643996100 0.13064566	2.15503476 1.0	
p 1 1.0	0.86140513 1.0	
3.23161438 1.0	0.32052665 1.0	
p 1 1.0	72.478232700 0.00803164	
1.32357839 1.0	22.592077200 0.04024439	
p 1 1.0	8.1643996100 0.13064566	
0.52993466 1.0	3.23161438 1.0	
p 1 1.0	1.32357839 1.0	
0.19594996 1.0	0.52993466 1.0	
	0.19594996 1.0	
	4 Número total de simetrias incluindo as de polarização. Neste caso s, p, d e f	
	0 0 2 1 número de funções de polarização por simetria. Os dois zeros referem-se a s e p que não serão otimizados	
	0.2 Passo do simplex	
	1.32357839 expoente (alfa 1d)	chute inicial pinçados dos expoentes p
	0.52993466 expoente (alfa 2d)	
	1.32357839 expoente (alfa 1f)	

Tabela B 1- Expoentes de polarização obtidos de forma pinçada e otimizada.

	Polarização Pinçada			Polarização Otimizada		
	H	B	C	H	B	C
1° fila 2d1f (2p1d para o H)	p 1 1.0 0.51157776 1.0	d 1 1.0 0.29802521 1.0	d 1 1.0 0.50428583 1.0	p 1 1.0 1.41899439 1.0	d 1 1.0 0.803154224 1.0	d 1 1.0 1.35660321 1.0
	p 1 1.0 0.19624888 1.0	d 1 1.0 0.11908198 1.0	d 1 1.0 0.19918316 1.0	p 1 1.0 0.354964861 1.0	d 1 1.0 0.230384549 1.0	d 1 1.0 0.372277767 1.0
	d 1 1.0 0.51157776 1.0	f 1 1.0 0.29802521 1.0	F 1 1.0 0.50428583 1.0	d 1 1.0 0.83081166 1.0	f 1 1.0 0.502322885 1.0	f 1 1.0 0.772411173 1.0
	N	O	F	N	O	F
	d 1 1.0 .61521659 1.0	d 1 1.0 0.86050071 1.0	d 1 1.0 1.02287486 1.0	d 1 1.0 2.0017294 1.0	d 1 1.0 2.71463263 1.0	d 1 1.0 3.579921050 1.0
	d 1 1.0 .24835296 1.0	d 1 1.0 0.35132324 1.0	d 1 1.0 0.39669045 1.0	d 1 1.0 0.54136819 1.0	d 1 1.0 0.74224431 1.0	d 1 1.0 0.976444699 1.0
	f 1 1.0 .61521659 1.0	f 1 1.0 0.86050071 1.0	f 1 1.0 1.02287486 1.0	f 1 1.0 1.09623778 1.0	f 1 1.0 1.42695614 1.0	f 1 1.0 1.927660810 1.0
	Na	Mg	Al	Na	Mg	Al
	d 1 1.0 1,13364101 1.0	d 1 1.0 0,78550827 1.0	d 1 1.0 0,62374401 1.0	d 1 1.0 1,09182426 1.0	d 1 1.0 0,93164675 1.0	d 1 1.0 0,88907890 1.0
	d 1 1.0 0,51541269 1.0	d 1 1.0 0,37495307 1.0	d 1 1.0 0,29106460 1.0	d 1 1.0 0,58473090 1.0	d 1 1.0 0,28107661 1.0	d 1 1.0 0,28100674 1.0
2° fila 3d2f	d 1 1.0 0,21816293 1.0	d 1 1.0 0,17484018 1.0	d 1 1.0 0,11974330 1.0	d 1 1.0 0,19314880 1.0	d 1 1.0 0,09435411 1.0	d 1 1.0 0,10171794 1.0
	f 1 1.0 1,13364101 1.0	f 1 1.0 0,78550827 1.0	f 1 1.0 0,62374401 1.0	f 1 1.0 1,13137657 1.0	f 1 1.0 0,33384082 1.0	f 1 1.0 0,41491630 1.0
	f 1 1.0 0,51541269 1.0	f 1 1.0 0,37495307 1.0	f 1 1.0 0,29106460 1.0	f 1 1.0 0,58384676 1.0	f 1 1.0 0,13418637 1.0	f 1 1.0 0,17622436 1.0
	Si	P	S	Si	P	S
	d 1 1.0 0,68934022 1.0	d 1 1.0 0,86628276 1.0	d 1 1.0 0,54078706 1.0	d 1 1.0 0,97964414 1.0	d 1 1.0 1,17119463 1.0	d 1 1.0 1,64734169 1.0
	d 1 1.0 0,32727056 1.0	d 1 1.0 0,40037918 1.0	d 1 1.0 0,23674818 1.0	d 1 1.0 0,29780768 1.0	d 1 1.0 0,39317382 1.0	d 1 1.0 0,55615765 1.0
	d 1 1.0 0,14240869 1.0	d 1 1.0 0,17419884 1.0	d 1 1.0 0,09056172 1.0	d 1 1.0 0,10786827 1.0	d 1 1.0 0,14807885 1.0	d 1 1.0 0,20853328 1.0
	f 1 1.0 0,68934022 1.0	f 1 1.0 0,86628276 1.0	f 1 1.0 0,54078706 1.0	f 1 1.0 0,56199980 1.0	f 1 1.0 0,63482418 1.0	f 1 1.0 0,81923732 1.0
	f 1 1.0 0,32727056 1.0	f 1 1.0 0,40037918 1.0	f 1 1.0 0,23674818 1.0	f 1 1.0 0,19864975 1.0	f 1 1.0 0,23594634 1.0	f 1 1.0 0,31017036 1.0
	Cl			Cl		
	d 1 1.0 0,80012263 1.0			d 1 1.0 1,84249742 1.0		
	d 1 1.0 0,39117545 1.0			d 1 1.0 0,66773398 1.0		
	d 1 1.0 0,17932067 1.0			d 1 1.0 0,25460691 1.0		
	f 1 1.0 0,80012263 1.0			f 1 1.0 1,05772972 1.0		
	f 1 1.0 0,39117545 1.0			f 1 1.0 0,41652987 1.0		

Tabela B 2- Energias e tempos computacionais usados para compor os resultados da Tabela 11.

B3LYP	Propriedade	2d1f	3d1f	3d2f	3d2f1g	cc-pV5Z (4d3f2g1h)
N₂ D _{∞h}	Energia	-109.57791	-109.57791	-109.57801	-109.57854	-109.57982
	Tempo de CPU	5.0 s	36s	47s	1min32.0s	4 min 5.9 s
F₂ D _{∞h}	Energia	-199.60892	-199.60892	-199.60939	-199.60947	-199.61079
	Tempo de CPU	4.9 s	36s	45s	1min24.0s	4 min 3.3 s
CO C _{∞v}	Energia	-113.36768	-113.36768	-113.36773	-113.36817	-113.36951
	Tempo de CPU	6.5 s	48s	1min8.0s	2min50s	8 min 21.9 s
NO C _{∞v}	Energia	-129.95313	-129.95313	-129.95326	-129.95381	-129.95494
	Tempo de CPU	8.5 s	1 min 2.0s	1min32.0 s	4min44.0s	11 min 54.3 s
HF C _{∞v}	Energia	-100.49897	-100.49898	-100.49904	-100.49917	-100.50007
	Tempo de CPU	3.8 s	29.0s	37s	1min26s	3 min 2.3 s
HCN C _{∞v}	Energia	-93.46957	-93.46957	-93.46963	-93.46981	-93.47081
	Tempo de CPU	10.1 s	1min8.0s	1min53.0s	6min37.0s	18 min18.7 s
CO₂ D _{∞h}	Energia	-188.67877	-188.67877	-188.67884	-188.67938	-188.68124
	Tempo de CPU	19.7 s	1min10.0s	1 min 56.0 s	7min9.0s	15 min 42.7 s
NO₂ C _{2v}	Energia	-205.17640	-205.17640	-205.17661	-205.17758	-205.17941
	Tempo de CPU	45.1 s	2min15.0s	3min 58.0s	15min9.0s	35 min 13.2 s
BF₃ D _{3h}	Energia	-324.73053	-324.73053	-324.73097	-324.73157	-324.73412
	Tempo de CPU	1 min 27.7 s	4min 21.0s	8min38.0 s	35min3.0s	1h13min44.2s
Cl₂ D _{∞h}	Energia	-920.45027	-920.45162	-920.45201	-920.45204	-920.45184
	Tempo de CPU	1 min 9.0 s	1 min 13.0 s	1 min 18.0 s	2 min 24.0 s	5 min 59.8 s
Al₂ D _{∞h}	Energia	-484.82436	-484.82459	-484.82469	-484.82469	-484.82376
	Tempo de CPU	1 min 13.0 s	1 min 4.0 s	1 min 5.0s	1 min 52.0 s	7 min 26.0
P₂ D _{∞h}	Energia	-682.76579	-682.7674	-682.76802	-682.7674	-682.76836
	Tempo de CPU	1 min 1.0 s	1 min 8.0 s	1 min 13.0	2 min 4.0	5 min 38.4
Si₂ D _{∞h}	Energia	-578.87787	-578.87865	-578.87901	-578.87881	-578.88056
	Tempo de CPU	1 min 1.0 s	1 min 10.0 s	1 min 11.0 s	2 min 3.0 s	6 min 40.1
AlCl₃ D _{3h}	Energia	-1623.40475	-1623.40839	-1623.40978	-1623.40979	-1623.40852
	Tempo de CPU	1 min 0.6 s	1 min40.0s	2 min 42.4s	13 min 55.9 s	28 min 37.2s
MgCl₂ D _{∞h}	Energia	-1120.75144	-1120.75273	-1120.75313	-1120.75426	-1120.75069
	Tempo de CPU	55.7 s	1 min 16.6 s	1 min 18.8s	4 min 15.6 s	18min40.8s
PCl₅ D _{3h}	Energia	-2642.65233	-2642.65847	-2642.66114	-2642.66162	-2642.66307
	Tempo de CPU	3 min 15.5 s	1 min 48.9 s	15 min 37.6 s	1 h 22 min 23.1 s	2h48min40.8s
SiCl₄ T _d	Energia	-2130.69962	-2130.70431	-2130.70645	-2130.70672	-2130.70823
	Tempo de CPU	1 min 11.2 s	1 min 3.0 s	2min 42.9s	35 min 2.7 s	31 min 43.1s

APÊNDICE C

Conjuntos de Base p-GCHF de qualidade 5Z para os átomos de H, B, C, N, O e F

H 0		
s 4 1.0		
0.3308342E+03	0.3173500E-03	
0.6242917E+02	0.1922030E-02	
0.1484650E+02	0.1010263E-01	
0.4255026E+01	0.4028047E-01	
s 1 1.0		
1.40541330	1.0	
s 1 1.0		
0.51157776	1.0	
s 1 1.0		
0.19624888	1.0	
s 1 1.0		
0.07587047	1.0	
p 1 1.0		
1.41899439	1.0	
p 1 1.0		
0.354964861	1.0	
d 1 1.0		
0.83081166	1.0	

B 0		
s 8 1.0		
0.2963368E+05	0.6325723E-04	
0.4836871E+04	0.4832876E-03	
0.1038442E+04	0.2729272E-02	
0.2932504E+03	0.1089986E-01	
0.9801330E+02	0.3599670E-01	
0.3599506E+02	0.1008751E+00	
0.1392611E+02	0.2158413E+00	
0.5676043E+01	0.2659000E+00	
s 5 1.0		
0.9801330E+02	0.1078677E-03	
0.3599506E+02	0.1006028E-02	
0.1392611E+02	0.6465071E-02	
0.5676043E+01	0.2820968E-01	
0.2460468E+01	0.7621946E-01	
s 1 1.0		
1.11698337	1.0	
s 1 1.0		
0.47947906	1.0	
s 1 1.0		
0.19461962	1.0	
s 1 1.0		
0.07469605	1.0	
p 4 1.0		
55.58795653	0.00090945	

	17.93395588	0.00451143
	6.03880519	0.02120740
	2.12229366	0.07822216
p 1	1.0	
	0.77846568	1.0
p 1	1.0	
	0.29802521	1.0
p 1	1.0	
	0.11908198	1.0
p 1	1.0	
	0.04966137	1.0
d 1	1.0	
	0.803154224	1.0
d 1	1.0	
	0.230384549	1.0
f 1	1.0	
	0.502322885	1.0

C	0	
S	8 1.00	
	0.4277367E+05	0.6339796E-04
	0.7054809E+04	0.4799749E-03
	0.1508823E+04	0.2749696E-02
	0.4184427E+03	0.1140956E-01
	0.1351118E+03	0.3988582E-01
	0.4782079E+02	0.1154555E+00
	0.1790121E+02	0.2495145E+00
	0.7087460E+01	0.2760255E+00
S	5 1.00	
	0.1351118E+03	0.1073315E-03
	0.4782079E+02	0.1446915E-02
	0.1790121E+02	0.9179265E-02
	0.7087460E+01	0.4269328E-01
	0.2967845E+01	0.8550392E-01
s 1	1.0	
	1.16355749	1.0
s 1	1.0	
	0.58297240	1.0
S	1 1.00	
	0.26549972	1.0
s 1	1.0	
	0.10990972	1.0
p	4 1.00	
	88.16708612	9.017E-4
	29.28954878	0.00429343
	10.07286019	0.02092206
	3.58613688	0.07895054
p 1	1.0	
	1.32170596	1.0
p 1	1.0	
	.50428583	1.0

P	1	1.00	
		.19918316	1.0
p	1	1.0	
		.08144462	1.0
d	1	1.0	
		1.35660321	1.0
d	1	1.0	
		0.372277767	1.0
f	1	1.0	
		0.772411173	1.0

N	0		
s	8	1.0	
		0.6859730E+05	0.5172736E-04
		0.1144297E+05	0.3852528E-03
		0.2457001E+04	0.2216373E-02
		0.6790570E+03	0.9221870E-02
		0.2221687E+03	0.3139730E-01
		0.8001633E+02	0.9149207E-01
		0.3088252E+02	0.1950537E+00
		0.1277277E+02	0.2512571E+00
s	5	1.0	
		0.2221687E+03	0.1274657E-03
		0.8001633E+02	0.9647322E-03
		0.3088252E+02	0.6853421E-02
		0.1277277E+02	0.2811075E-01
		0.5481483E+01	0.8243486E-01
s	1	1.0	
		2.29130198	1.0
s	1	1.0	
		0.93782168	1.0
s	1	1.0	
		0.37584771	1.0
s	1	1.0	
		0.14748819	1.0
p	4	1.0	
		115.55546874	0.00108145
		36.94101445	0.00560505
		12.37347622	0.02789136
		4.34249408	0.10482340
p	1	1.0	
		1.59680300	1.0
p	1	1.0	
		0.61521659	1.0
p	1	1.0	
		0.24835296	1.0
p	1	1.0	
		0.10504496	1.0
d	1	1.0	
		2.0017294	1.0
d	1	1.0	

0.54136819	1.0
f 1 1.0	
1.09623778	1.0

O 0	
s 8 1.0	
0.6850184E+05	0.7206133E-04
0.1194538E+05	0.4969131E-03
0.2631352E+04	0.2878288E-02
0.7068710E+03	0.1266227E-01
0.2235548E+03	0.4403076E-01
0.8035470E+02	0.1192782E+00
0.3169001E+02	0.2342465E+00
0.1323787E+02	0.2562697E+00
s 5 1.0	
0.2235548E+03	-0.1735174E-03
0.8035470E+02	-0.1818311E-02
0.3169001E+02	-0.1056895E-01
0.1323787E+02	-0.4405121E-01
0.5654559E+01	-0.8776029E-01
s 1 1.0	
2.38432337	1.0
s 1 1.0	
0.95811564	1.0
s 1 1.0	
0.35420739	1.0
s 1 1.0	
0.11630137	1.0
p 4 1.0	
185.52355500	9.5072E-4
45.86124925	0.00753132
14.16232486	0.03689666
5.13966757	0.11836468
p 1 1.0	
2.06213585	1.0
p 1 1.0	
0.86050071	1.0
p 1 1.0	
0.35132324	1.0
p 1 1.0	
0.13202439	1.0
d 1 1.0	
2.71463263	1.0
d 1 1.0	
0.74224431	1.0
f 1 1.0	
1.42695614	1.0

F 0	
s 8 1.0	
0.1253180E+06	0.4639304E-04

0.2060601E+05	0.3518620E-03
0.4429130E+04	0.1991471E-02
0.1244477E+04	0.8106540E-02
0.4101958E+03	0.2777441E-01
0.1476485E+03	0.8237795E-01
0.5651170E+02	0.1838542E+00
0.2299955E+02	0.2437778E+00
s 5 1.0	
0.4101958E+03	-0.1041103E-03
0.1476485E+03	-0.8781763E-03
0.5651170E+02	-0.6465249E-02
0.2299955E+02	-0.2881137E-01
0.9774116E+01	-0.8271995E-01
s 1 1.0	
4.12431288	1.0
s 1 1.0	
1.68042062	1.0
s 1 1.0	
0.66111449	1.0
s 1 1.0	
0.25114679	1.0
p 4 1.0	
182.02787318	0.00128395
60.85271201	0.00609615
20.95653229	0.03065703
7.43457836	0.11610178
p 1 1.0	
2.71700667	1.0
p 1 1.0	
1.02287486	1.0
p 1 1.0	
0.39669045	1.0
p 1 1.0	
0.15848145	1.0
d 1 1.0	
3.579921050	1.0
d 1 1.0	
0.976444699	1.0
f 1 1.0	
1.927660810	1.0

APÊNDICE D

Conjuntos de Base p-GCHF de qualidade 7Z para os átomos de Na, Mg, Al, Si, P, S e Cl

Na 0

s 7 1.0

0.1370968E+06	0.6442853E-04
0.2655769E+05	0.3467107E-03
0.6186464E+04	0.2155760E-02
0.1690294E+04	0.8337790E-02
0.5283570E+03	0.3575156E-01
0.1842963E+03	0.8218155E-01
0.6996929E+02	0.2372402E+00

s 5 1.0

0.1690294E+04	0.2243565E-03
0.5283570E+03	-0.1735553E-03
0.1842963E+03	0.3711987E-02
0.6996929E+02	-0.3423335E-02
0.2820190E+02	0.4780458E-01

s 4 1.0

0.1842963E+03	0.4708859E-04
0.6996929E+02	0.5972432E-04
0.2820190E+02	0.8206794E-03
0.1177084E+02	0.8172735E-03

s 1 1.0

4.96218750	1.0
------------	-----

s 1 1.0

2.06088249	1.0
------------	-----

s 1 1.0

0.82248115	1.0
------------	-----

s 1 1.0

0.30765891	1.0
------------	-----

s 1 1.0

0.10521121	1.0
------------	-----

s 1 1.0

0.03208349	1.0
------------	-----

p 6 1.0		
	0.2138178E+04	0.4328000E-04
	0.6807653E+03	0.2346800E-03
	0.2464558E+03	0.1239740E-02
	0.9922470E+02	0.5034270E-02
	0.4345007E+02	0.1666517E-01
	0.2023961E+02	0.4631321E-01

p 1 1.0		
	9.80856715	1.0

p 1 1.0		
	4.83672812	1.0

p 1 1.0		
	2.37351165	1.0

p 1 1.0		
	1.13364101	1.0

p 1 1.0		
	0.51541269	1.0

p 1 1.0		
	0.21816293	1.0

d 1 1.0		
	1.09182426	1.0

d 1 1.0		
	0.584730897	1.0

d 1 1.0		
	0.193148896	1.0

f 1 1.0		
	1.13137657	1.0

f 1 1.0		
	0.583846756	1.0

Mg 0

s 7 1.0		
	0.1617662E+06	0.6360224E-04
	0.3206673E+05	0.3664672E-03

	0.7570299E+04	0.2074230E-02
	0.2080302E+04	0.8789140E-02
	0.6503658E+03	0.3257083E-01
	0.2260842E+03	0.8415968E-01
	0.8541362E+02	0.1585532E+00
s 5 1.0		
	0.2080302E+04	-0.1541284E-04
	0.6503658E+03	-0.4511490E-04
	0.2260842E+03	-0.6589229E-03
	0.8541362E+02	-0.2503799E-02
	0.3427612E+02	-0.1094697E-01
s 4 1.0		
	0.2260842E+03	0.3150887E-04
	0.8541362E+02	0.2442839E-03
	0.3427612E+02	0.1130060E-02
	0.1427995E+02	0.2974782E-02
s 1 1.0		
	6.03664852	1.0
s 1 1.0		
	2.53082448	1.0
s 1 1.0		
	1.02846233	1.0
s 1 1.0		
	0.39594799	1.0
s 1 1.0		
	0.14114792	1.0
s 1 1.0		
	0.04553659	1.0
p 5 1.0		
	0.7188740E+03	0.3274100E-03
	0.2451277E+03	0.1934240E-02
	0.9172747E+02	0.8879400E-02
	0.3712424E+02	0.3236502E-01
	0.1601588E+02	0.9352776E-01

p 1 1.0		
	7.25876541	1.0
p 1 1.0		
	3.40625804	1.0
p 1 1.0		
	1.63109376	1.0
p 1 1.0		
	0.78550827	1.0
p 1 1.0		
	0.37495307	1.0
p 1 1.0		
	0.17484018	1.0
d 1 1.0		
	0.931646755	1.0
d 1 1.0		
	0.28107661	1.0
d 1 1.0		
	0.0943541977	1.0
f 1 1.0		
	0.333840821	1.0
f 1 1.0		
	0.134186367	1.0

Al 0		
s 10 1.0		
	0.2545875E+07	0.2002485E-05
	0.4101530E+06	0.2150549E-04
	0.7993728E+05	0.1536086E-03
	0.1850382E+05	0.8417600E-03
	0.4994549E+04	0.3884870E-02
	0.1543361E+04	0.1445681E-01
	0.5360306E+03	0.4581785E-01
	0.2054358E+03	0.1083070E+00
	0.8529850E+02	0.1908434E+00

	0.3767030E+02	0.1108153E+00
s 6 1.0		
	0.1543361E+04	-0.4105745E-04
	0.5360306E+03	-0.2836314E-03
	0.2054358E+03	-0.2635687E-02
	0.8529850E+02	-0.1165820E-01
	0.3767030E+02	-0.4370875E-01
	0.1737254E+02	-0.6116801E-01
s 4 1.0		
	0.8529850E+02	0.9912466E-04
	0.3767030E+02	0.2277114E-03
	0.1737254E+02	0.1477573E-02
	0.8213878E+01	-0.9864054E-03
s 1 1.0		
	3.90901748	1.0
s 1 1.0		
	1.83838085	1.0
s 1 1.0		
	0.83881437	1.0
s 1 1.0		
	0.36456311	1.0
s 1 1.0		
	0.14817333	1.0
s 1 1.0		
	0.05529321	1.0
p 6 1.0		
	0.2221656E+04	0.1034234E-03
	0.4791056E+03	0.1303645E-02
	0.1333547E+03	0.8203756E-02
	0.4592131E+02	0.3594942E-01
	0.1875234E+02	0.6744974E-01
	0.8704381E+01	0.1362460E+00
p 3 1.0		
	0.1875234E+02	-0.5216766E-03

	0.8704381E+01	-0.8895048E-03
	0.4402182E+01	-0.4071342E-02
p 1	1.0	
	2.32515511	1.0
p 1	1.0	
	1.22940787	1.0
p 1	1.0	
	0.62374401	1.0
p 1	1.0	
	0.29106460	1.0
p 1	1.0	
	0.11974330	1.0
p 1	1.0	
	0.04162920	1.0
d 1	1.0	
	0.889078903	1.0
d 1	1.0	
	0.281006741	1.0
d 1	1.0	
	0.101717936	1.0
f 1	1.0	
	0.414916298	1.0
f 1	1.0	
	0.176224365	1.0

Si	0	
s 10	1.0	
	0.7143202E+06	0.1633552E-04
	0.1423194E+06	0.8705522E-04
	0.3336316E+05	0.4921341E-03
	0.9058851E+04	0.2204770E-02
	0.2804488E+04	0.8457510E-02
	0.9744958E+03	0.2629126E-01
	0.3741311E+03	0.6707160E-01

	0.1562271E+03	0.1139539E+00
	0.6984727E+02	0.9620584E-01
	0.3291351E+02	-0.1397293E+00
s 7 1.0		
	0.2804488E+04	-0.4681528E-05
	0.9744958E+03	-0.1602222E-03
	0.3741311E+03	-0.1038003E-02
	0.1562271E+03	-0.6333114E-02
	0.6984727E+02	-0.2189089E-01
	0.3291351E+02	-0.5255652E-01
	0.1609171E+02	-0.2364386E-01
s 5 1.0		
	0.1562271E+03	-0.1266937E-04
	0.6984727E+02	0.4175153E-04
	0.3291351E+02	0.2973784E-03
	0.1609171E+02	0.1256452E-02
	0.8035347E+01	-0.1840957E-02
s 1 1.0		
	4.03416200	1.0
s 1 1.0		
	2.00456238	1.0
s 1 1.0		
	0.97045371	1.0
s 1 1.0		
	0.45059931	1.0
s 1 1.0		
	0.19753231	1.0
s 1 1.0		
	0.08048021	1.0
p 6 1.0		
	0.2290912E+04	0.1381968E-03
	0.5575846E+03	0.1317044E-02
	0.1663116E+03	0.8054759E-02
	0.5886081E+02	0.3249050E-01

	0.2393345E+02	0.6793096E-01
	0.1082536E+02	0.8733102E-01
p 3 1.0		
	0.2393345E+02	-0.4391745E-03
	0.1082536E+02	-0.1692494E-02
	0.5273767E+01	-0.4303293E-02
p 1 1.0		
	2.67931413	1.0
p 1 1.0		
	1.37446446	1.0
p 1 1.0		
	0.68934022	1.0
p 1 1.0		
	0.32727056	1.0
p 1 1.0		
	0.14240869	1.0
p 1 1.0		
	0.05499273	1.0
d 1 1.0		
	0.97964414	1.0
d 1 1.0		
	0.297807679	1.0
d 1 1.0		
	0.107868274	1.0
f 1 1.0		
	0.561999803	1.0
f 1 1.0		
	0.198649753	1.0

P 0		
s 10 1.0		
	0.9262659E+06	0.1272179E-04
	0.1951874E+06	0.6624560E-04
	0.4765239E+05	0.3629980E-03

	0.1328932E+05	0.1578900E-02
	0.4174210E+04	0.6128680E-02
	0.1456021E+04	0.1933267E-01
	0.5560980E+03	0.5425340E-01
	0.2292944E+03	0.1078939E+00
	0.1006381E+03	0.1615061E+00
	0.4635821E+02	0.6115892E-03
s 6 1.0		
	0.1456021E+04	-0.1255638E-03
	0.5560980E+03	-0.5670197E-03
	0.2292944E+03	-0.4523457E-02
	0.1006381E+03	-0.1599564E-01
	0.4635821E+02	-0.5380219E-01
	0.2209807E+02	-0.4942879E-01
s 5 1.0		
	0.2292944E+03	-0.3492358E-04
	0.1006381E+03	0.2940961E-04
	0.4635821E+02	0.2555523E-04
	0.2209807E+02	0.1520548E-02
	0.1074766E+02	-0.1232743E-02
s 1 1.0		
	5.25864625	1.0
s 1 1.0		
	2.55212797	1.0
s 1 1.0		
	1.21134504	1.0
s 1 1.0		
	0.55441958	1.0
s 1 1.0		
	0.24125863	1.0
s 1 1.0		
	0.09841677	1.0
p 6 1.0		
	0.3736314E+04	0.6939740E-04

	0.9612032E+03	0.5972235E-03
	0.2917867E+03	0.3873090E-02
	0.1019277E+03	0.1748461E-01
	0.3995711E+02	0.4756233E-01
	0.1714228E+02	0.6420530E-01
p 4 1.0		
	0.1019277E+03	-0.2171078E-04
	0.3995711E+02	-0.3245068E-03
	0.1714228E+02	-0.1809482E-02
	0.7848999E+01	-0.5070522E-02
p 1 1.0		
	3.74049640	1.0
p 1 1.0		
	1.80930443	1.0
p 1 1.0		
	0.86628276	1.0
p 1 1.0		
	0.40037918	1.0
p 1 1.0		
	0.17419884	1.0
p 1 1.0		
	0.06957916	1.0
d 1 1.0		
	1.17119463	1.0
d 1 1.0		
	0.393173817	1.0
d 1 1.0		
	0.148078849	1.0
f 1 1.0		
	0.63482418	1.0
f 1 1.0		
	0.235946343	1.0

```

S 0
s 10 1.0
    0.1691437E+07      0.6702497E-05
    0.3489173E+06      0.3784754E-04
    0.8292252E+05      0.2218138E-03
    0.2240663E+05      0.1008950E-02
    0.6793686E+04      0.4146429E-02
    0.2281025E+04      0.1399779E-01
    0.8369917E+03      0.4294935E-01
    0.3312451E+03      0.9812530E-01
    0.1395359E+03      0.1796077E+00
    0.6174489E+02      0.9202609E-01
s 7 1.0
    0.6793686E+04      0.3955853E-05
    0.2281025E+04      -0.5813238E-04
    0.8369917E+03      -0.3620891E-03
    0.3312451E+03      -0.3321269E-02
    0.1395359E+03      -0.1511699E-01
    0.6174489E+02      -0.5965754E-01
    0.2832474E+02      -0.9820292E-01
s 5 1.0
    0.3312451E+03      -0.8028954E-04
    0.1395359E+03      -0.2273390E-03
    0.6174489E+02      -0.1159805E-02
    0.2832474E+02      -0.4302790E-03
    0.1329386E+02      -0.7868441E-03
s 1 1.0
    6.29981264         1.0
s 1 1.0
    2.97485729         1.0
s 1 1.0
    1.38145724         1.0
s 1 1.0
    0.62260465         1.0

```

s 1 1.0		
	0.26875817	1.0
s 1 1.0		
	0.10966200	1.0
p 6 1.0		
	0.4710680E+04	0.6696302E-04
	0.1014892E+04	0.7922159E-03
	0.2777730E+03	0.5740240E-02
	0.9303360E+02	0.2567171E-01
	0.3672959E+02	0.6010408E-01
	0.1646513E+02	0.7503098E-01
p 4 1.0		
	0.9303360E+02	-0.4691408E-04
	0.3672959E+02	-0.6492905E-03
	0.1646513E+02	-0.2629402E-02
	0.8072970E+01	-0.6439642E-02
p 1 1.0		
	4.17029844	1.0
p 1 1.0		
	2.18631611	1.0
p 1 1.0		
	1.12051378	1.0
p 1 1.0		
	0.54078706	1.0
p 1 1.0		
	0.23674818	1.0
p 1 1.0		
	0.09056172	1.0
d 1 1.0		
	1.64734169	1.0
d 1 1.0		
	0.556157655	1.0
d 1 1.0		
	0.208533285	1.0

```

f 1 1.0
  0.819237322      1.0
f 1 1.0
  0.310170358      1.0
****
Cl 0
s 12 1.0
  0.5056009E+07    -0.2029651E-06
  0.1075509E+07     0.1081171E-04
  0.2613588E+06     0.6115840E-04
  0.7174829E+05     0.2719700E-03
  0.2200250E+05     0.1116961E-02
  0.7453375E+04     0.3739412E-02
  0.2757967E+04     0.1205688E-01
  0.1102339E+04     0.2859425E-01
  0.4706145E+03     0.6569682E-01
  0.2122142E+03     0.5475885E-01
  0.9994870E+02     -0.2461237E-01
  0.4861922E+02     -0.5351394E+00
s 9 1.0
  0.2200250E+05     0.1387492E-05
  0.7453375E+04     -0.5084559E-05
  0.2757967E+04     0.5827268E-06
  0.1102339E+04     -0.2586041E-03
  0.4706145E+03     -0.8879656E-03
  0.2122142E+03     -0.6132987E-02
  0.9994870E+02     -0.1635996E-01
  0.4861922E+02     -0.4513035E-01
  0.2415469E+02     -0.1142071E-01
s 6 1.0
  0.4706145E+03     0.2769529E-04
  0.2122142E+03     0.4533757E-04
  0.9994870E+02     0.4654046E-03
  0.4861922E+02     0.1149294E-02

```

	0.2415469E+02	0.3224297E-02
	0.1211971E+02	-0.4133925E-02
s 1 1.0		
	6.07316556	1.0
s 1 1.0		
	3.00541428	1.0
s 1 1.0		
	1.45242812	1.0
s 1 1.0		
	0.67782974	1.0
s 1 1.0		
	0.30207644	1.0
s 1 1.0		
	0.12712119	1.0
p 8 1.0		
	0.7990193E+04	0.2943455E-04
	0.2185107E+04	0.2240571E-03
	0.6946005E+03	0.1437188E-02
	0.2516878E+03	0.6844950E-02
	0.1019464E+03	0.2396194E-01
	0.4526703E+02	0.5997733E-01
	0.2160780E+02	0.9958317E-01
	0.1087366E+02	0.1097738E+00
p 5 1.0		
	0.1019464E+03	-0.6046455E-04
	0.4526703E+02	-0.5282800E-03
	0.2160780E+02	-0.2389362E-02
	0.1087366E+02	-0.5844593E-02
	0.5657112E+01	-0.1204547E-01
p 1 1.0		
	2.98391211	1.0
p 1 1.0		
	1.56483061	1.0
p 1 1.0		

	0.80012263	1.0
p 1	1.0	
	0.39117545	1.0
p 1	1.0	
	0.17932067	1.0
p 1	1.0	
	0.07558763	1.0
d 1	1.0	
	1.84249742	1.0
d 1	1.0	
	0.667733983	1.0
d 1	1.0	
	0.254606906	1.0
f 1	1.0	
	1.05772972	1.0
f 1	1.0	
	0.416529867	1.0