Régis Tadeu Santiago

Novas parametrizações de funcionais híbridos para uso
em cálculos relativísticos

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

Área de concentração: Físico-Química

Orientador: Prof. Dr. Roberto Luiz A. Haiduke

Exemplar revisado

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

São Carlos

2014

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Assinatura: Régis Tadeu Santiago
Data: 18/08/2014

Ficha Catalográfica elaborada pela Seção de Referência e Atendimento ao Usuário do SBI/IQSC

Santiago, Regis Tadeu

Novas parametrizações de funcionais híbridos para uso em cálculos relativísticos. / Regis Tadeu Santiago. – São Carlos, 2014.
66 f.

Dissertação (Mestrado em Físico-Química) – Instituto de Química de São Carlos / Universidade de São Carlos, 2014.
Edição revisada

Orientador: Prof. Dr. Roberto Luiz Andrade Haiduke

1. Teoria do Funcional de Densidade. 2. Gradiente de campo elétrico. 3. Momento de quadrupolo nuclear. 4. Efeitos relativísticos. I. Título.

*Referências Bibliográficas
conferidas pelo SBI/IQSC*

Aos meus pais, Maria das Graças e José Pereira,
por viverem comigo este sonho.

AGRADECIMENTOS

A Deus, pelo dom da vida, por todas as oportunidades concedidas e por iluminar meus caminhos em mais uma etapa.

Ao meu orientador, professor Dr. Roberto Haiduke, pela oportunidade de realização deste trabalho, por toda a dedicação e pelas inúmeras contribuições para o meu crescimento científico e pessoal.

Aos meus pais, pela compreensão e carinho.

À minha namorada Aline, por todo amor, paciência e companheirismo.

Aos amigos de laboratório: Aldinéia, Amanda, Célio, Estevão, Luiz Alberto, Natieli, Rafael, Ronaldo e Tiago, pelo convívio diário e pelas contribuições neste trabalho.

Aos meus grandes amigos Felipe La Porta, Heloísa Gil, Lucas Bragança e Otávio Bianco pelo incentivo e amizade.

A todos os meus amigos e familiares que me apoiaram no decorrer desta trajetória.

À CAPES pela concessão da bolsa de mestrado e à FAPESP pelos recursos computacionais.

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

Paul Dirac

RESUMO

SANTIAGO, R.T. **Novas parametrizações de funcionais híbridos para uso em cálculos relativísticos**. 2014. 66f. Dissertação – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2014.

A química computacional apresenta a grande vantagem de prover informações fundamentais para espécies moleculares propostas, antes mesmo de sua síntese em laboratório. A Teoria do Funcional da Densidade é bastante utilizada nesta área, produzindo resultados satisfatórios para um grande número de propriedades e sistemas, mas com uma menor demanda por recursos computacionais que métodos mais avançados. Entretanto, o desenvolvimento de funcionais que incluem efeitos relativísticos ainda se encontra num estágio inicial. Em geral, tais efeitos são importantes em compostos de átomos pesados, embora devam ser considerados também em sistemas com átomos mais leves se a propriedade em estudo for particularmente sensível, como é o caso do gradiente de campo elétrico na posição de núcleos em moléculas. Assim, na primeira etapa desta dissertação foi avaliado o desempenho de funcionais comuns de troca-correlação não relativísticos, quando utilizados em conjunto com o formalismo de quatro componentes (tratamento relativístico), no estudo dos gradientes de campo elétrico em núcleos de átomos (índio, antimônio, iodo, lutécio e háfnio) constituindo moléculas diatômicas. Foram investigados funcionais baseados nas aproximações da densidade local e do gradiente generalizado, funcionais híbridos e que incluem correções em termos da atenuação com a distância. Nossos resultados, que estão em acordo com observações da literatura, ressaltam o melhor desempenho de funcionais híbridos e com correções de atenuação para esta propriedade e demonstram a importância do uso do método indireto. Posteriormente, foi feita uma nova parametrização de alguns dos melhores funcionais não relativísticos selecionados na etapa anterior (B3LYP, PBE0 e CAM-B3LYP), dentro do formalismo de quatro componentes, para uso no cálculo destes mesmos gradientes num grupo teste de átomos (cobre, iodo, lantânio e ouro) em moléculas lineares. Nestes casos, os funcionais modificados propostos tiveram um bom desempenho geral e foram particularmente bem sucedidos para cobre e ouro. Finalmente, é possível destacar o funcional híbrido PBE0 e sua modificação, proposta neste estudo, por conta de seu desempenho excelente, tanto para os metais como para os demais elementos que tiveram seus EFGs investigados aqui.

Palavras-chave: Teoria do Funcional da Densidade, gradiente de campo elétrico, momento de quadrupolo nuclear, efeitos relativísticos.

ABSTRACT

SANTIAGO, R.T. **New parameterizations of hybrid functionals to use in relativistic calculations.** 2014. 66f. Dissertation – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2014.

The computational chemistry has the great advantage of providing fundamental information for proposed molecular species even before their synthesis in laboratory. The Density Functional Theory is widely used in this area, producing satisfactory results for a large number of properties and systems, but with a lower demand for computational resources than that of more advanced methods. However, the development of functionals that include relativistic effects is still at an early stage. In general, these effects are important in compounds containing heavy elements, but they must also be considered in systems of lighter atoms if the studied property was particularly sensitive, as occurs for the electric field gradient at the position of nuclei in molecules. Thus, the first step of this dissertation was to evaluate the performance of common non-relativistic exchange-correlation functionals when used in conjunction with the four component formalism (relativistic treatment) in the study of electric field gradients at the nuclei of atoms (indium, antimony, iodine, lutetium and hafnium) forming diatomic molecules. Functionals based on the local density approximation and generalized gradient approximation, hybrid functionals and the ones that include attenuation corrections were investigated. Our results, which are in agreement with observations in the literature, highlight the best performance of hybrid functionals and attenuation corrections for this property and demonstrate the importance of using the indirect approach. Subsequently, there was a new parameterization of some of the best non-relativistic functionals selected in the previous step (B3LYP, PBE0 and CAM - B3LYP) within the four component formalism for calculations of these same gradients in a trial group of atoms (copper, iodine, lanthanum and gold) into linear molecules. In these cases, the modified functionals proposed had a satisfactory overall performance and were particularly successful for copper and gold. Finally, it is possible to mention the excellent performance of the hybrid functional PBE0 and its modification proposed in this study for both metals and the other elements that had their EFGs investigated here.

Keywords: Density Functional Theory, electric field gradient, nuclear quadrupole moment, relativistic effects.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Modelo simplificado para convergência de cálculos DFT	16
Figura 2 - Gráfico esquematizado para as contribuições de troca pelos funcionais a) B3LYP e b) CAM-B3LYP	20
Figura 3 – Formato das distribuições de carga positiva de núcleos e sua relação com o sinal dos NQMs.....	23
Figura 4 - Comparação dos desvios de EFG encontrados com o método direto entre os resultados de funcionais híbridos e GGAs correspondentes para o iodo no CuI com relação aos valores de referência.....	34
Figura 5 - Comparação entre os desvios das diferenças de EFG (u.a.) encontradas pelos funcionais B3LYP e BAST em relação aos valores de referência	39
Figura 6 - Comparação entre os desvios das diferenças de EFG (u.a.) encontradas pelos funcionais CAM-B3LYP e CAM-B3LYP* em relação aos valores de referência	40
Figura 7 - Valores de diferença de EFG (u.a.) de cada núcleo entre pares de compostos, em módulo, obtidos com os funcionais modificados (método indireto)	47
Figura 8 - Gráfico de NQCCs para o ^{63}Cu contra os EFGs obtidos com os funcionais modificados nesta dissertação	50
Figura 9 - Gráfico de NQCCs para ^{197}Au contra os EFGs obtidos com os funcionais modificados nesta dissertação	51
Figura 10 - Gráfico de NQCCs para ^{127}I contra os EFGs obtidos com os funcionais modificados nesta dissertação	52
Figura 11 - Gráfico de NQCCs para ^{139}La contra os EFGs obtidos com os funcionais modificados nesta dissertação	53

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Conjuntos de funções de base e valores experimentais dos comprimentos de ligação de equilíbrio dos compostos utilizados na primeira fase deste estudo sobre EFGs.....	26
Tabela 2 - Características dos funcionais utilizados no estudo	27
Tabela 3 - Conjuntos de funções de base utilizados para os compostos contendo cobre.....	28
Tabela 4 - Resultados de EFG (u.a.) obtidos pelos funcionais e o método direto para os núcleos e respectivos compostos selecionados.....	33
Tabela 5 - Desvios entre os EFGs obtidos por cada funcional e os valores de referência (u.a.)	33
Tabela 6 - Desvio absoluto médio e máximo dos resultados de EFG de cada funcional com o método direto em relação aos valores de referência (u.a.)	35
Tabela 7 - Valores médios de NQM (em mbarn) de um núcleo em seus compostos determinados com os EFGs calculados por cada funcional e o método direto	36
Tabela 8 - Diferenças entre os valores de EFG (u.a.) de um certo núcleo em seus compostos	37
Tabela 9 - Desvio dos valores de variação de EFGs (u.a.) entre compostos segundo cada funcional em relação aos valores de referência	38
Tabela 10 – Desvios absoluto médio e máximo obtidos pelas diferenças de EFG de cada funcional em relação aos valores de referência	40
Tabela 11 – Coeficientes da regressão linear entre EFGs e a fração de troca exata do funcional B3LYP	42
Tabela 12 – Coeficientes da regressão linear entre EFGs e a fração de troca exata do funcional PBE0.....	43
Tabela 13 - Coeficientes obtidos para a regressão linear múltipla entre EFGs o os parâmetros do funcional B3LYP	44
Tabela 14 - Coeficientes da regressão linear múltipla entre EFGs o os parâmetros do funcional CAM-B3LYP	46
Tabela 15 - Desvios obtidos pelos funcionais reparametrizados através método indireto em relação aos valores de referência (u.a.).....	47
Tabela 16 - Valores determinados pelo método indireto para o NQM do ^{63}Cu	49
Tabela 17 - Valores determinados pelo método indireto para o NQM do ^{197}Au	50

Tabela 18 - Valores determinados pelo método indireto para o NQM do ^{127}I	51
Tabela 19 - Valores determinados pelo método indireto para o NQM do ^{139}La	52
Tabela 20 - Desvios percentuais médios e máximos dos NQMs dados pelos funcionais analisados em relação aos valores de referência	54

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CAM - Coulomb Attenuated Method

DAM - Desvio absoluto médio

DC - Hamiltoniano Dirac - Coulomb

DFT - Density Functional Theory

EFG - Electric Field Gradient

GGA - Generalized Gradient Approximation

HF - Método Hartree-Fock

LDA - Local Density Approximation

LYP - Funcional de correlação de Lee, Yang e Parr

NQCC - Nuclear Quadrupole Coupling Constant

NQM - Nuclear Quadrupole Moment

PW91 - Funcional de Perdew e Wang 91

R^2 - Coeficiente de determinação de regressão

RMSEc - Root-Mean-Square Error of calibration

VWN - Funcional LDA para correlação de Vosko, Wilk e Nusair

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
1.1	Teoria do funcional da Densidade.....	14
1.1.1	Teoremas de Hohenberg-Kohn e Equações de Kohn-Sham	15
1.1.2	Funcionais de Troca e Correlação.....	17
1.2	Efeitos relativísticos	20
1.3	Gradiente de Campo Elétrico e Momento de Quadrupolo Nuclear	22
2	OBJETIVO.....	25
3	METODOLOGIA	25
3.1	Abordagem computacional	25
3.2	Teoria do funcional da densidade no formalismo relativístico de quatro componentes ..	29
3.3	Método SIMPLEX	30
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	32
4.1	Análise dos funcionais	32
4.1.1	Método direto	32
4.1.2	Método indireto	37
4.2	Reparametrização.....	41
4.3	Avaliação dos funcionais modificados.....	48
5	CONCLUSÕES	55
6	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	56
	APÊNDICE.....	62

1 INTRODUÇÃO

Atualmente, a Teoria do Funcional da Densidade (do inglês DFT – *Density Functional Theory*) constitui uma das opções de tratamento de estrutura eletrônica mais populares na química quântica. Embora os resultados obtidos pela teoria sejam bastante satisfatórios para muitas propriedades e sistemas, funcionais ainda apresentam dificuldades em certas situações.¹ Uma das formas de corrigir estas falhas é através do desenvolvimento de novos funcionais, apesar deste ser um campo de pesquisa bastante complexo. Além disto, o processo para a obtenção de melhores resultados com esta teoria não é realizado de forma sistemática, diferentemente do que ocorre com outros métodos alternativos, como na Teoria de Perturbação ou na Teoria dos Pares Acoplados.²

Para desenvolver os novos funcionais, na maioria dos casos, o ponto de partida é o modelo de gás uniforme de elétrons.³ Uma aproximação diferente leva à uma nova categoria de funcionais. Assim, ao se abordar o desenvolvimento de novos funcionais são utilizadas referências à Escada de Jacó, onde cada degrau acima representaria um tipo mais avançado de aproximação para a determinação das propriedades em estudo, enquanto o topo desta escada representaria a acurácia química^{4,5}

Por sua vez, os efeitos relativísticos podem alterar significativamente os valores de muitas propriedades,⁶ como ocorre para o gradiente de campo elétrico na posição dos núcleos (EFG – *Electric Field Gradient*). A DFT é uma das formas comumente empregadas para se determinar esta propriedade. Entretanto, os funcionais tradicionais são insatisfatórios na obtenção de valores acurados e precisos dos EFGs, uma vez que estes funcionais foram parametrizados para compostos simples e propriedades comuns, geralmente sem incluir qualquer correção associada aos efeitos relativísticos.

Naturalmente, devido ao grande sucesso da DFT dentro da química quântica não relativística, buscou-se analisar o desempenho da teoria em conjunto com o formalismo relativístico, o que obrigaria um desenvolvimento de funcionais próprios para tais casos. Entretanto, este campo de estudo se encontra em um estágio inicial, de forma que ainda são utilizados os funcionais tradicionais não relativísticos em virtude das dificuldades encontradas na implementação dos funcionais relativísticos, bem como por conta da demanda adicional por recursos computacionais que tais funcionais podem apresentar.^{3,7}

1.1 Teoria do funcional da Densidade

Os postulados e teoremas da mecânica quântica formam um fundamento rigoroso para a predição de propriedades químicas observáveis segundo os primeiros princípios. De modo geral, segundo o postulado fundamental da mecânica quântica, sistemas microscópicos são descritos por funções de onda que caracterizam completamente todas as propriedades físicas deste sistema. Em particular, há na mecânica quântica operadores correspondentes para cada caráter físico observável.⁸

Os postulados da mecânica quântica foram introduzidos a partir de 1920 por vários físicos teóricos da época, tais como Bohr, Einstein, Heisenberg e, principalmente, Schrödinger.

O objetivo central da química quântica é a resolução da Equação de Schrödinger, por meio da qual é possível obter uma função de onda Ψ que descreve o sistema por completo. A equação para estados estacionários pode ser apresentada da seguinte forma:

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

onde o $\hat{H}$ é o operador Hamiltoniano, que é aplicado sobre a função de onda retornando a mesma função multiplicada pela energia do sistema em estudo, E .

Como a solução exata da equação de Schrödinger não é possível para sistemas multieletrônicos, são utilizados em tais casos métodos aproximados baseados ainda no conceito da função de onda ou em outras abordagens. Neste estudo será empregada a Teoria do Funcional da Densidade.

A DFT utiliza a densidade eletrônica, $\rho(r)$, como variável básica para determinar as propriedades de átomos e moléculas. A grande vantagem desta teoria é que esta considera os efeitos da correlação eletrônica, diferentemente do método Hartree-Fock (HF), além de apresentar uma demanda computacional inferior quando comparada a outros métodos pós-HF, como os advindos de Teoria de Perturbação, Interação de Configurações ou Teoria de Pares Acoplados. Além deste fator, uma simplificação importante ocorre com DFT pelo fato da densidade eletrônica ser expressa em função da posição, ou seja, em termos de três variáveis somente (x , y , z). Por outro lado, a função de onda de um sistema de n elétrons depende de $4n$ variáveis, por conta das três coordenadas espaciais e da coordenada de spin de cada um dos elétrons. Assim, para sistemas com um grande número de elétrons, a função de onda dos demais métodos pós-HF é altamente complicada.⁸

1.1.1 Teoremas de Hohenberg-Kohn e Equações de Kohn-Sham

A DFT surgiu a partir dos teoremas propostos por Pierre Hohenberg e Walter Kohn⁹ em 1964, tendo como base o modelo de Thomas-Fermi.^{10, 11} No primeiro Teorema foi demonstrado que qualquer observável como, por exemplo, a energia de uma molécula no estado fundamental, poderia ser determinada a partir de um funcional da densidade eletrônica.

O segundo Teorema expõe a existência de um princípio variacional a partir da densidade, utilizado para obter a menor energia possível partindo de uma densidade aproximada, $\rho'(r)$, através de variações desta densidade. Assim, a energia calculada com uma densidade aproximada, a partir do funcional exato de troca-correlação, será maior ou, na melhor das hipóteses, igual ao valor da energia exata do sistema. Desta forma, pode-se expressar matematicamente que

$$E'[\rho'(r)] \geq E[\rho(r)] \quad . \quad (2)$$

A aplicação prática destes teoremas foi publicada no ano seguinte e resulta nas equações de Kohn-Sham. Walter Kohn e Lu Jeu Sham¹² utilizaram um sistema de referência no qual os elétrons não interagiam entre si para determinar uma equação para os funcionais de densidade,

$$E = \int v(r)\rho(r)dr + G(\rho) \quad , \quad (3)$$

onde $v(r)$ é o potencial externo característico de cada sistema (descrevendo a atração elétron-núcleo nos casos mais simples) e $G(\rho)$ representa o funcional universal de densidade. Neste funcional,

$$G(\rho) = 1/2 \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr dr' + T_S(\rho) + E_{XC}(\rho), \quad (4)$$

sendo que o termo $T_S(\rho)$ representa o funcional de energia cinética de um sistema sem interações elétron-elétron e o termo $E_{XC}(\rho)$ descreve a energia de troca e correlação de um sistema com interações. Este último termo, correspondente à energia de troca-correlação, pode ser dividido em duas partes. Uma delas é o termo de troca, que leva em conta a antissimetria

da função de onda eletrônica, e a outra parte é o termo de correlação, que inclui correções associadas com o movimento correlacionado dos elétrons.

Assim, a proposta do modelo de elétrons não-interagentes resulta em equações análogas às de Hartree-Fock, com a vantagem de incluir os efeitos de correlação. A resolução destas equações de Kohn-Sham pode ser feita através de um ciclo auto-consistente, iniciando com uma densidade de partida (ρ). Assim, a resolução das equações por meio dos funcionais propostos dará origem aos orbitais de Kohn-Sham. Este conjunto de orbitais é utilizado para calcular uma nova densidade eletrônica. Então, com esta nova densidade, o ciclo se inicia novamente até que a densidade calculada e a energia atendam aos critérios de convergência. Um esquema simplificado para demonstrar a convergência da DFT está representado na Figura 1.

Figura 1 - Modelo simplificado para convergência de cálculos DFT

Fonte – Figura adaptada de ATKINS, P., PAULA, J. DE. FRIEDMAN, R.; Quanta, Matéria e Mudança- uma abordagem molecular para a Físico-Química; Rio de Janeiro: LTC, 2011, 426p.

Os orbitais de Kohn-Sham são expressos em termos de combinações lineares dos conjuntos de funções de base durante cada iteração, procedimento similar ao que é realizado pelo método HF. Finalmente, cabe ressaltar que Walter Kohn foi laureado com o Prêmio Nobel de Química em 1998 devido à sua contribuição para a criação da Teoria do Funcional da Densidade, prêmio que foi dividido com John Pople pelo desenvolvimento de métodos computacionais na química quântica.¹³

1.1.2 Funcionais de Troca e Correlação

A forma analítica do funcional de troca e correlação exato não é conhecida. Em virtude disso, são utilizadas aproximações para estes funcionais. As mais conhecidas são a Aproximação da Densidade Local (LDA – *Local Density Approximation*) e a Aproximação do Gradiente Generalizado (GGA – *Generalized Gradient Approximation*). A qualidade das propriedades calculadas pela DFT será diretamente dependente da escolha do funcional de troca-correlação.

A aproximação LDA é a mais simples e é baseada no modelo de gás uniforme de elétrons, sendo mais indicada para sistemas nos quais não há grande variação da densidade eletrônica de um ponto do espaço a outro, como no caso de sólidos,

$$E_{XC}^{LDA} = \int \rho(r) \epsilon_{XC} [\rho(r)] dr, \quad (5)$$

onde, nesta equação, o termo ϵ_{XC} representa a energia de troca-correlação por partícula do modelo de gás uniforme de elétrons.

Por sua vez, a aproximação da densidade de spin local, modelo LSDA (*Local-Spin-Density Approximation*), é semelhante à LDA, diferindo no fato de que duas densidades eletrônicas são utilizadas na construção destes funcionais, uma para elétrons com spin alfa e outra para os elétrons com spin beta. Desta forma, seu uso é indicado para sistemas com elétrons desemparelhados ou estados de multiplicidade de spin diferente de singleto.² Tal estratégia, baseada no uso de duas densidades distintas, é também empregada com funcionais de outras categorias. Por sua vez, na aproximação do gradiente generalizado, a energia de troca e correlação calculada também é geralmente dividida em duas partes,¹⁴

$$E_{XC}^{GGA} = E_X^{GGA} + E_C^{GGA}. \quad (6)$$

Neste modelo, a energia de troca-correlação é agora calculada por uma função local da densidade eletrônica e do seu gradiente, visando considerar a não homogeneidade da densidade eletrônica.

Dentre os GGAs, se destacam funcionais de troca como o PW86, feito por Perdew e Wang,¹⁵ e o B88, proposto por Becke.¹⁶ Já, entre os funcionais de correlação, temos o LYP, de Lee, Yang e Parr¹⁷. Além destes, Perdew, Burke e Ernzerhof¹⁸ desenvolveram funcionais GGA tanto para troca como para correlação, que são conhecidos como PBE. Finalmente, cabe

menção que são possíveis diferentes combinações entre funcionais GGA de troca e de correlação como, por exemplo, BLYP, que utiliza o funcional de troca de Becke e o funcional de correlação LYP. A utilização de funcionais GGAs ao invés de LDA reduziu o erro na determinação de energias de ativação por um fator de 3-5 vezes.¹⁴

Por sua vez, um funcional híbrido pode ser considerado uma mistura de um funcional de troca obtido explicitamente através dos orbitais de Kohn-Sham, por meio de uma expressão análoga à do método Hartree-Fock (termo de troca exata), com funcionais de troca e correlação de outras fontes, como aqueles da aproximação de gradiente generalizado, segundo uma proposta baseada na conexão adiabática. Através da conexão adiabática é possível determinar o valor da energia de troca-correlação do DFT através de uma equação alternativa,

$$E_{XC} = \int_0^1 U_{XC}^\lambda d\lambda \quad , \quad (7)$$

onde esta fórmula indica uma conexão entre todos os sistemas com diferentes níveis de interação intereletrônica, desde aquele onde tais interações estão ausentes ($\lambda=0$), passando por casos com interações parciais (λ entre 0 e 1), até chegar ao sistema completamente interagente ($\lambda=1$).¹⁹ Neste caso, o termo $U_{XC}^{\lambda=0}$ representaria a energia de troca do determinante de Slater formado pelos orbitais de Kohn-Sham, sem correlação eletrônica.

Axel Becke,¹⁹ em 1993, utilizou dados de moléculas pequenas do conjunto G2,²⁰ como energias de atomização, potenciais de ionização, afinidades protônicas e energias atômicas totais, para realizar o ajuste do modelo de um funcional híbrido. Nota-se que apenas energias foram utilizadas neste ajuste, ou seja, não foram empregados dados de geometria molecular ou frequências vibracionais. Assim, a equação proposta é:

$$E_{XC} = E_{XC}^{LSDA} + a_0(E_X^{exato} - E_X^{LSDA}) + a_X \Delta E_X^{B88} + a_C \Delta E_C^{PW91} \quad , \quad (8)$$

onde o termo E_X^{exato} corresponde ao termo de troca exata de um sistema de elétrons que não interagem que, como discutido anteriormente, é descrito por orbitais Kohn-Sham. O termo ΔE_X^{B88} corresponde à correção do gradiente para troca de Becke,¹⁶ enquanto o ΔE_C^{PW91} representa a correção de gradiente para correlação de Perdew e Wang.²¹ Os valores dos parâmetros foram definidos através da análise da média absoluta dos desvios e do desvio

máximo absoluto, resultando em $a_0 = 0,20$, $a_x = 0,72$ e $a_c = 0,81$. Ao longo desta análise, o valor de a_0 foi sempre considerado constante, não sendo otimizado, portanto. O funcional acima é conhecido como B3PW91. Este estudo demonstrou a importância da troca exata para cálculos de propriedades, uma vez que, com sua inclusão, o funcional proposto apresentou resultados mais acurados do que os de funcionais anteriormente empregados, que possuíam apenas correções de gradientes.

Posteriormente, Stephens e colaboradores²² utilizaram uma modificação do funcional híbrido B3PW91, com a substituição do funcional de correlação PW91 pelo funcional LYP. Para validar a mudança no funcional, atualmente conhecido como B3LYP, foram utilizados dados de propriedades espectroscópicas do composto 4-metil-2-oxetanona. É importante ressaltar que os parâmetros a_0 , a_x e a_c são exatamente iguais ao B3PW91, ou seja, não houve uma nova otimização destes valores. A equação abaixo apresenta o funcional híbrido B3LYP:

$$E_{XC}^{B3LYP} = (1 - a_0)E_X^{LSDA} + a_0E_X^{HF} + a_x \Delta E_X^{B88} + a_c E_C^{LYP} + (1 - a_c) E_C^{VWN} \quad (9)$$

Tal funcional se mostrou satisfatório para a determinação de uma série de propriedades em sistemas distintos. Segundo um estudo de Sousa e colaboradores, o B3LYP é o funcional mais popular, correspondendo a cerca de 80% dos trabalhos publicados no período entre 1990-2006. Outros funcionais bastante utilizados são o BLYP (5%) e o B3PW91 (4%).²³

As contribuições de energia de troca são, geralmente, muito maiores do que as de correlação.¹⁴ Por sua vez, a mistura ideal dos vários termos em um funcional híbrido depende das propriedades a serem estudadas. Existem trabalhos na literatura que mostram novas parametrizações destes funcionais híbridos, nos quais outras propriedades são avaliadas, como energias de excitação ou deslocamentos químicos de RMN.² Além disto, Becke observou que as correções de gradiente de correlação ao modelo LSDA não alteram as energias de atomização significativamente, embora sejam muito importantes para processos em que exista variação do número de elétrons, como na ionização.²⁴

Mais recentemente, um novo tipo de funcionais foi criado. Estes são os funcionais que apresentam correções de atenuação para longas distâncias, como é o caso do funcional CAM-B3LYP.^{25, 26} Para entender tal proposta, o operador $1/r_{12}$ é apresentado na equação abaixo:

$$\frac{1}{r_{12}} = \frac{1 - [\alpha + \beta \cdot \text{erf}(\mu r_{12})]}{r_{12}} + \frac{\alpha + \beta \cdot \text{erf}(\mu r_{12})}{r_{12}} \quad (10)$$

onde erf é a função erro encontrada na integração da distribuição normal (função gaussiana normalizada) e $r_{12} = |r_1 - r_2|$, estando associado às coordenadas dos vetores r_1 e r_2 . Além disto, este funcional apresenta três parâmetros. Assim, α indica o valor que regula a troca exata quando a distância tender a zero. Por sua vez, β tem o mesmo papel quando a distância tender ao infinito. Por fim, μ determina a proporção entre estas distâncias. Esta estratégia é conhecida pela sigla CAM (*Coulomb Attenuated Method*).²⁶ A Figura 2 representa um esquema demonstrando isto.

Figura 2 - Gráfico esquematizado para as contribuições de troca pelos funcionais a) B3LYP e b) CAM-B3LYP

Fonte – Adaptado de YANAI, T.; TEW, D. P.; HANDY, N. C. A new hybrid exchange-correlation functional using the Coulomb-attenuating method (CAM-B3LYP). *Chemical Physics Letters*, v. 393, n. 1-3, p. 51-57, 2004.

Tal funcional CAM-B3LYP utiliza o mesmo tratamento do funcional B3LYP para as correções de correlação (LYP). Além disto, as relações $0 \leq \alpha + \beta \leq 1,0$; $0 \leq \alpha \leq 1,0$ e $0 \leq \beta \leq 1,0$ devem ser respeitadas. Os valores dos parâmetros são $\alpha = 0,19$; $\beta = 0,46$ e $\mu = 0,33$. Este tipo de funcional demonstra a importância da contribuição de troca exata ser ajustada em função da distância intereletrônica. Os resultados dados por este funcional CAM-B3LYP em cálculos envolvendo momentos de dipolo e cargas atômicas são superiores aos obtidos através do funcional B3LYP original, mas com uma demanda computacional mais elevada.²⁵

1.2 Efeitos relativísticos

A estrutura matemática da mecânica quântica relativística é muito mais complicada do que aquela da sua variante tradicional não relativística, envolvendo operadores matriciais 4x4 e funções de onda como vetores coluna de quatro componentes. Tal complexidade também ocorre com os funcionais da DFT relativística, que devem ser funcionais do vetor quadri-dimensional de densidade corrente.²⁷ Desta forma, normalmente são utilizados funcionais de

troca-correlação não relativísticos dentro do formalismo de quatro componentes.²⁸ Entretanto, para elementos pesados, esses efeitos podem influenciar significativamente muitas propriedades físicas e químicas. Sabe-se que os efeitos relativísticos se tornam mais aparentes na medida em que a velocidade das partículas se aproxima da velocidade da luz, o que ocorre, por exemplo, com os elétrons mais internos em átomos pesados.²⁹

Dentre os principais efeitos relativísticos pode-se citar o acoplamento spin-órbita, a contração de orbitais s e p e a concomitante expansão dos orbitais d e f .³⁰ O acoplamento spin-órbita, por exemplo, ocorre devido à interação entre o campo magnético originado pelo movimento orbital de um elétron e o momento magnético devido ao seu spin, ocasionando uma quebra na degenerescência de orbitais onde o momento angular orbital é diferente de zero (p , d , f , etc). Por sua vez, a contração dos orbitais s e p ocorre por conta da elevada velocidade média dos elétrons em orbitais mais internos de tais simetrias em átomos pesados, que, desta forma, apresentam um aumento de sua massa. Tal efeito se transfere a todos os orbitais de tais simetrias. Por sua vez, os elétrons em orbitais d e f acabam por experimentar uma blindagem mais efetiva da carga nuclear pelos elétrons nestes orbitais s e p , sofrendo uma expansão.

O exemplo mais conhecido, que comprova a importância desses efeitos relativísticos, é o da coloração amarelada do ouro. Sem a consideração de tais efeitos, a coloração do ouro seria semelhante à da prata. Esta diferença na coloração ocorre devido à estabilização dos orbitais $6s$ e desestabilização do nível $5d$, por conta de suas variações de raio, o que leva à uma diminuição da energia de transição eletrônica $5d \rightarrow 6s$. Por conta disto, tal absorção no ouro ocorre em 2,4 eV. Por outro lado, os efeitos relativísticos são menos pronunciados para a prata e a transição entre os níveis $4d$ e $5s$ ocorre próximo a 3,7 eV.³⁰ A desestabilização no nível $5d$ também é responsável pelo ouro ser tri e pentavalente.

Além disto, as propriedades estruturais dos compostos também sofrem alterações em virtude da relatividade. Este é o caso dos lantanídeos em compostos do tipo LnX_3 , onde se observa uma contração conforme os efeitos relativísticos se intensificam na série.^{6, 31} Finalmente, os efeitos relativísticos ainda explicam algumas características do mercúrio, como o fato dele ser o único metal líquido em temperatura ambiente.³²

A química quântica relativística também pode ser empregada na determinação de valores acurados para propriedades de compostos contendo apenas elementos leves como C, N e O, por exemplo, mesmo tendo em vista que seus resultados não sofrerão grandes alterações com este tipo de abordagem.³²

1.3 Gradiente de Campo Elétrico e Momento de Quadrupolo Nuclear

O gradiente de campo elétrico (EFG) em um dado núcleo de uma molécula é uma propriedade decorrente da ação de outros núcleos e dos elétrons. Para os cálculos desta propriedade são necessários grandes conjuntos de funções de base centrados no núcleo sob estudo para descrever satisfatoriamente a região de caroço e, também, as polarizações de valência.³³ Por sua vez, a correlação eletrônica desempenha um papel igualmente importante nestas determinações. Cálculos através da Teoria de pares acoplados com excitações simples e duplas e tratamento perturbativo das excitações triplas, CCSD(T), para o alumínio demonstram que até as excitações triplas influenciam os valores de EFG de maneira significativa.³⁴ Além disto, sabe-se que a relatividade altera as propriedades elétricas dos compostos,³² sendo que seu efeito para uma propriedade que depende significativamente da densidade eletrônica próxima dos núcleos deve ser considerável.

Por sua vez, os valores de EFG são então utilizados, juntamente com constantes de acoplamento de quadrupolo nuclear (NQCC - *Nuclear Quadrupole Coupling Constants*) provenientes de dados experimentais de espectroscopia de micro-ondas, para a determinação do momento de quadrupolo nuclear (NQMs – *Nuclear Quadrupole Moments*). O NQM, $Q(X)$, de um núcleo X em uma molécula linear, em barns, pode ser calculado por:

$$Q(X) = \frac{\nu_Q(X)}{234,9647 q(X)} \quad , \quad (11)$$

onde $\nu_Q(X)$ é o NQCC deste núcleo, em MHz, e $q(X)$ é seu EFG, em u.a. A constante que aparece nesta equação é responsável por manter a coerência entre as unidades utilizadas. É possível obter médias para este valor se houverem dados suficientes de duas ou mais moléculas com o núcleo investigado, tornando a determinação de NQM mais confiável. Atualmente, este método molecular direto é indicado como uma das melhores formas de obter os momentos de quadrupolo.³⁴ O valor do NQM é um indicativo da forma da distribuição de carga positiva em um dado núcleo. Valores positivos de Q definem um núcleo alongado ao longo de um eixo, enquanto valores negativos representam um núcleo achatado ao longo deste mesmo eixo, conforme pode ser observado na Figura 3.³⁵ Além disto, tal parâmetro é importante para a espectroscopia. Por exemplo, desdobramentos dos níveis de energia nuclear, em núcleos onde $Q \neq 0$, são observados em espectros de Mössbauer.^{34, 36} Além disso, a

existência de momentos de quadrupolo nucleares é a base da técnica de ressonância de quadrupolo nuclear.^{34, 36}

Figura 3 – Formato das distribuições de carga positiva de núcleos e sua relação com o sinal dos NQMs

Como os NQMs estão diretamente relacionados com os resultados obtidos para o EFG, é necessário que, nos cálculos para determinar esta última propriedade, sejam consideradas simultaneamente as contribuições relativísticas e de correlação eletrônica, da forma mais avançada possível, com o objetivo de obter valores acurados e de referência dos NQMs.³³ Vale ressaltar novamente que os efeitos relativísticos são particularmente importantes para os cálculos envolvendo EFGs, até para compostos contendo átomos leves como cobre, por exemplo.^{37, 38}

Ainda, conforme observado em vários trabalhos, os valores de EFG calculados diretamente da eq. 11 pelo uso dos funcionais tradicionais da DFT geralmente apresentam grandes diferenças quando comparados com os resultados mais acurados de métodos baseados na Teoria de Pares Acoplados.³⁹⁻⁴¹ Por exemplo, o EFG determinado através do método DC-CCSD-T para o antimônio na molécula de SbN foi de -5,097 u.a., resultando em um NQM de -542,5 mbarn para ^{121}Sb . Por sua vez, o respectivo valor de EFG calculado a partir do funcional B3LYP, DC-B3LYP, foi de -5,497 u.a., fornecendo um NQM de -503,0 mbarn para ^{121}Sb .⁴² As diferenças são ainda mais acentuadas para outros elementos em certos compostos. Isto ocorre, por exemplo, para moléculas simples contendo cobre ou ouro, sendo observadas inclusive mudanças no sinal dos valores de EFG e, conseqüentemente, de NQM fornecidos por alguns funcionais.^{43, 44}

Uma alternativa, criada para determinações mais precisas de NQMs envolvendo a utilização da DFT, está baseada numa abordagem indireta.⁴⁵ Neste caso, o NQM de um dado

núcleo é obtido através das variações de EFG calculadas numa série de compostos contendo este elemento. Assim, é possível utilizar a relação

$$Q(X) = \frac{\Delta v_Q(X)}{234,9647 \Delta q(X)}. \quad (12)$$

A grande vantagem deste tratamento é que o impacto de erros sistemáticos é bastante minimizado.⁴⁵ Assim, quando um número maior de compostos está sendo avaliado, é possível realizar uma regressão linear com os valores de NQCC em relação aos de EFG e, então, determinar o NQM para aquele núcleo sob estudo.^{43, 46}

Finalmente, com base nas dificuldades normalmente encontradas em determinações de EFG com formalismos DFT, alguns pesquisadores já propuseram realizar modificações nos funcionais tradicionais para determinar, de forma mais acurada, esta propriedade para compostos de um ou dois elementos específicos. Por exemplo, Bast & Schwerdtfeger otimizaram o parâmetro de troca exata do funcional B3LYP para que ele pudesse reproduzir melhor os resultados de EFG para o núcleo de cobre na molécula de CuF. Assim, segundo este estudo, o valor ótimo para o parâmetro a_0 seria 0,417 ao invés de 0,20. Com esta modificação, o valor do NQM para o ^{63}Cu mudou de -558 mbarn para -242 mbarn, ficando assim bem mais próximo do valor aceito atualmente como referência, -220 mbarn.⁴³

Por sua vez, o funcional CAM-B3LYP também já foi analisado e reparametrizado. Neste caso, o estudo foi feito novamente com relação ao núcleo de cobre, mas incluindo também o ouro. Os três parâmetros do funcional foram modificados (parâmetros ajustados: $\alpha=0,40$; $\beta=0,179$; $\mu=0,99$). A forma modificada do funcional melhorou significativamente os resultados.⁴⁶ Apesar destes dois trabalhos particulares envolvendo novas parametrizações em casos específicos, não foi conduzido ainda um estudo sistemático deste aspecto incluindo resultados de EFG em uma gama maior de elementos.

2 OBJETIVO

Este trabalho de mestrado tem como objetivo investigar o desempenho de funcionais de troca-correlação não relativísticos, da Teoria do Funcional da Densidade, dentro do formalismo de quatro componentes e realizar uma nova parametrização dos funcionais mais eficientes para obtenção de resultados de uma propriedade específica, promovendo uma otimização de tais parâmetros com o fim de incluir algumas correções relacionadas com os efeitos relativísticos e com particularidades do tratamento desta propriedade. Deve-se ressaltar que esta nova parametrização não será realizada de maneira empírica, sendo guiada por resultados de métodos *ab initio* avançados. Assim, através deste estudo, esperamos que a nova parametrização, baseada num grupo amplo de elementos, possa fornecer resultados mais acurados de gradientes de campo elétrico no núcleo de átomos em compostos e/ou de seus respectivos momentos de quadrupolo.

3 METODOLOGIA

3.1 Abordagem computacional

Foram utilizados computadores Xenon Multi-Core do Grupo de Química Quântica do Instituto de Química de São Carlos. Todos os cálculos relacionados a este projeto foram realizados com o programa DIRAC 11,⁴⁷ com a aplicação de métodos DFT através de funcionais de troca-correlação não relativísticos. Entretanto, devido a dificuldades de convergência encontradas para algumas moléculas estudadas, foi utilizada também uma versão anterior do programa (DIRAC 08), mas somente para produzir uma função de onda que foi utilizada como ponto de partida para os cálculos finais, realizados no DIRAC11.

Para a primeira etapa desta dissertação, foram selecionados onze compostos com o fim de se estudar o comportamento dos funcionais tradicionais da DFT na determinação de EFGs para cinco elementos (índio, antimônio, iodo, lutécio e háfnio), dentro do formalismo de quatro componentes. Os conjuntos de funções de base Gaussianas relativísticas adaptadas, RAGBSs (Relativistic Adapted Gaussian Basis Sets),^{48, 49} complementadas com funções extras para obtenção dos EFG, foram utilizados para os elementos lutécio (30s24p20d13f5g),³⁹ háfnio (30s24p17d12f8g2h)⁴⁰ e antimônio (26s21p16d6f3g).⁴² Por sua

vez, para os elementos mais leves ligados a estes átomos, optou-se pelas funções de base de Dunning, cc-pVTZ (compostos com lutécio e antimônio) e cc-pVQZ (compostos com háfnio). Em relação aos compostos contendo iodo (CuI, I₂ e HI), foram utilizadas as funções 26s24p16d11f8g para o iodo, 20s15p11d3f para o cobre e 11s6p3d para o hidrogênio, que são as mesmas empregadas em um trabalho prévio sobre tal propriedade.⁵⁰ Para os compostos contendo o elemento índio (InF e InI) foram selecionadas funções 25s23p15d9f8g para o índio, aug-cc-pV5Z para o flúor (15s9p5d4f3g2h) e a função de Dyall, dyall.av3z, para o iodo (29s22p16d2f), para ser novamente consistente com o estudo já realizado anteriormente.³³ Todas estas funções são empregadas em sua versão descontráida, uma vez que já foi demonstrado que isto é necessário para obter valores acurados dos EFGs.³⁹ Além disto, em todos os cálculos foram utilizados os valores experimentais das distâncias de equilíbrio (r_e), conforme mostrado na Tabela 1.

Tabela 1 – Conjuntos de funções de base e valores experimentais dos comprimentos de ligação de equilíbrio dos compostos utilizados na primeira fase deste estudo sobre EFGs

Compostos	Núcleo de interesse / Conjunto de base	Conjunto de base do átomo vizinho	r_e (Å)
InF	Índio	15s9p5d4f3g2h ^a	1,985473 ^a
InI	25s23p15d9f8g	29s22p16d2f ^a	2,753838 ^a
SbN	Antimônio	10s5p2d1f ^b	1,8357 ^b
SbP	26s21p16d6f3g	15s9p2d1f ^b	2,2054 ^b
CuI	Iodo	20s15p11d3f ^c	2,338000 ^c
I ₂	26s24p16d11f8g	26s24p16d11f8g ^c	2,666000 ^c
HI		11s6p3d ^c	1,609202 ^c
LuF	Lutécio	10s5p2d1f ^d	1,917118 ^d
LuCl	30s24p20d13f5g	15s9p2d1f ^d	2,373293 ^d
HfO	Háfnio	12s6p3d2f1g ^e	1,723071 ^e
HfS	30s24p17d12f8g2h	16s11p3d2f1g ^e	2,15614 ^e

^a REF 33. ^b REF 42. ^c REF 50. ^d REF 39. ^e REF 40.

Os cálculos foram feitos para 13 funcionais tradicionais de troca-correlação não relativísticos (LDA, BLYP, BP86, BPW91, PBEPBE, OLYP, B3LYP, B3P86, B3PW91, PBE0, BHHLYP, BHH e CAM-B3LYP). Além disto, dois funcionais que correspondem a formas já modificadas para produzir resultados mais precisos para o EFG de compostos contendo cobre e ouro foram também adicionados à análise, o funcional CAM-B3LYP*⁴⁶ e o funcional BAST.⁴³ As particularidades dos funcionais utilizados se encontram na Tabela 2, como os GGAs empregados em suas composições e a percentagem de troca exata dos

funcionais híbridos. Obviamente, grande parte destes funcionais usa também termos LDA de troca e correlação em suas expressões.

Tabela 2 - Características dos funcionais utilizados no estudo

Funcionais	Tipo	Troca exata (%)	GGA de troca	GGA de correlação
BLYP	GGA	-	Becke 88	LYP
B3LYP	Híbrido	20	Becke 88	LYP
BP86	GGA	-	Becke 88	Perdew 86
B3P86	Híbrido	20	Becke 88	Perdew 86
BPW91	GGA	-	Becke 88	Perdew e Wang 91
B3PW91	Híbrido	20	Becke 88	Perdew e Wang 91
PBE	GGA	-	PBEx	PBEc
PBE0	Híbrido	25	PBEx	PBEc
OLYP	GGA	-	OPTx	LYP
BHH	Híbrido	50	-	LYP
BHLYP	Híbrido	50	Becke 88	LYP
CAM-B3LYP	Híbrido ^a	19-65	Becke 88	LYP
BAST	Híbrido	41,7	Becke 88	LYP
CAM-B3LYP*	Híbrido ^a	40-57,9	Becke 88	LYP

^aFuncionais que apresentam correções para longas distâncias. O primeiro valor corresponde à troca exata para distâncias curtas, enquanto o segundo é usado para longas distâncias.

Os resultados obtidos com os funcionais acima foram comparados com dados de EFG previamente determinados, provenientes de métodos mais avançados como CCSD(T) e CCSD-T, que estão presentes nos artigos originais que tratam do estudo destes elementos em tais compostos.

Após a análise comparativa dos funcionais, foi utilizado o método Simplex modificado para realizar a otimização dos parâmetros dos funcionais selecionados.⁵¹ Depois das reparametrizações, foi feita uma nova etapa de cálculos com os funcionais modificados e suas formas tradicionais para testar seu desempenho em determinações do EFG para elementos e/ou compostos diferentes dos utilizados na etapa anterior. Isto ocorreu para os núcleos de iodo, lantânio, ouro e cobre, totalizando trinta e um compostos.

Para os seis novos compostos contendo iodo (IF, ICl, IBr, AgI, AuI e TlI), a mesma base utilizada na primeira etapa foi novamente empregada neste elemento, 26s24p16d11f8g. Além disto, para os elementos ligados ao iodo foram utilizadas funções 11s7p2d1f (F), 16s11p2d11f (Cl), 21s15p9d1f (Br), 21s17p14d3f (Ag), 21s17p11d7f2g (Au) e 24s22p16d10f2g (Tl), tal como descrito no artigo original.⁵⁰

Nas quatro moléculas estudadas contendo o lantânio, LaX (X=F, Cl, Br ou I), foram escolhidas as bases de Nakajima e Hirao,⁵² complementadas com funções de polarização,

resultando em $24s25p16d5f3g$ (La), $13s9p3d1f$ (F), $17s12p3d2f$ (Cl), $21s16p12d3f1g$ (Br) e $22s20p14d3f1g$ (I), seguindo o que foi adotado por Jacob *et.al.*⁵³

Para o ouro utilizou-se a base de Dyall, $34s30p19d13f4g2h$. Nestes compostos (AuF, XeAuF, KrAuF, ArAuF e OCAuF) também foram selecionadas as bases de Dunning, aug-cc-pVTZ, para o carbono ($11s6p3d2f$), oxigênio ($11s6p3d2f$), flúor ($11s6p3d2f$) e argônio ($16s10p3d2f$), além de bases de Dyall, de qualidade triplo zeta, para o criptônio ($23s16p10d1f$) e xenônio ($28s21p15d1f$).⁵⁴

Para o cobre, nos dezesseis compostos analisados, foi escolhida a base RAGBS complementada com funções difusas, mais internas e de polarização, resultando em $21s15p13d11f5g$. Adicionalmente, para os átomos ligados a este elemento, foram utilizadas funções de base diferentes em cada caso, conforme apresentado na Tabela 3.⁵⁵

Tabela 3 - Conjuntos de funções de base utilizados para os compostos contendo cobre

(Y-Cu-X) ^a	Y	Y base	X	X base
CuH	-	-	cc-pVQZ	$6s3p2d1f$
CuF	-	-	cc-pVQZ	$12s6p3d2f1g$
CuCl	-	-	cc-pVQZ	$16s11p3d2f1g$
CuBr	-	-	dyall.cv3z	$23s16p10d3f1g$
CuI	-	-	dyall.cv3z	$28s21p15d3f1g$
ArCuF	cc-pVTZ	$15s9p2d1f$	cc-pVTZ	$10s5p2d1f$
ArCuCl	cc-pVTZ	$15s9p2d1f$	cc-pVTZ	$15s9p2d1f$
ArCuBr	cc-pVTZ	$15s9p2d1f$	dyall.cv3z	$23s16p10d3f1g$
KrCuF	dyall.cv3z	$23s16p10d3f1g$	cc-pVTZ	$10s5p2d1f$
KrCuCl	dyall.cv3z	$23s16p10d3f1g$	cc-pVTZ	$15s9p2d1f$
XeCuF	dyall.cv2z	$21s15p11d2f$	cc-pVTZ	$10s5p2d1f$
XeCuCl	dyall.cv2z	$21s15p11d2f$	cc-pVTZ	$15s9p2d1f$
OCCuF	cc-pVTZ	$10s5p2d1f$	cc-pVTZ	$10s5p2d1f$
OCCuCl	cc-pVTZ	$10s5p2d1f$	cc-pVTZ	$15s9p2d1f$
OCCuBr	cc-pVTZ	$10s5p2d1f$	dyall.cv2z	$15s11p7d2f$
OCCuI	cc-pVTZ	$10s5p2d1f$	dyall.cv2z	$21s15p11d2f$

^a X refere-se ao hidrogênio ou a um halogênio enquanto Y representa um gás nobre ou o par C e O.

Mais uma vez, as geometrias destes compostos da fase de validação das modificações são as mesmas utilizadas nos artigos originais descrevendo a obtenção dos EFGs e NQMs de referência.^{50, 53-55}

Também optamos por empregar o valor padrão da velocidade da luz adotado pelo programa DIRAC 11 (137.035998 u.a.) em todos os cálculos. Por sua vez, os núcleos foram sempre descritos pelo modelo finito Gaussiano.⁵⁶ Adicionalmente, para reduzir a demanda

computacional, utilizamos um tratamento aproximado para as integrais intereletrônicas entre funções do tipo “small”, ou seja, integrais (SS|SS).⁵⁷

3.2 Teoria do funcional da densidade no formalismo relativístico de quatro componentes

Usualmente, os tratamentos relativísticos com a DFT são feitos com metodologias aproximadas de um ou dois componentes. As equações de Kohn-Sham, dentro do formalismo de quatro componentes (componentes “large” e “small” para ambos os spins), foram implementadas no programa DIRAC⁴⁷ por Saue e Helgaker.²⁸ Este programa é atualmente reconhecido como um dos mais completos para uso com tal abordagem.⁷ Neste caso, os cálculos DFT são baseados no Hamiltoniano de Dirac-Coulomb para um sistema de N elétrons,

$$\hat{H}_{DC} = \sum_i \hat{h}_{D,i} + \sum_i \hat{V}_i^{ext} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \hat{g}_{ij}^{Coul} + V_{NN}, \quad (13)$$

sendo que, nesta expressão, o termo $\hat{h}_{D,i}$ se refere ao operador de Dirac de energia cinética e massa de repouso do elétron i (análogo ao operador de uma partícula livre) e $\hat{V}_i^{ext}$ é o potencial externo, que são descritos por

$$\hat{h}_{D,i} = \begin{bmatrix} \mathbf{0}_2 & c(\boldsymbol{\sigma}_i \cdot \mathbf{p}_i) \\ c(\boldsymbol{\sigma}_i \cdot \mathbf{p}_i) & -2c^2 \mathbf{I}_2 \end{bmatrix} e \quad (14)$$

$$\hat{V}_i^{ext} = - \sum_k \frac{Z_k}{r_{ik}} \mathbf{I}_4. \quad (15)$$

Na equação 14, c é a velocidade da luz, $\boldsymbol{\sigma}_i$ é a matriz de spin de Pauli do elétron i e $\mathbf{p}_i$ é o seu operador de momento linear. Já, na equação 15, Z_k é a carga do núcleo k e r_{ik} a distância deste núcleo para o elétron i . Os termos do tipo $\mathbf{I}_N$ representam matrizes identidade de dimensão $N \times N$.

O terceiro termo da equação 13 representa o termo de Coulomb para a interação de dois elétrons,

$$\hat{g}_{ij}^{Coul} = \frac{I_A \cdot I_A}{r_{ij}}, \quad (16)$$

enquanto V_{NN} é a repulsão internuclear.

Assim, a energia de Kohn-Sham pode ser expressa como:

$$E[\rho] = T_s[\rho] + V^{ext}[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho] + V_{NN}, \quad (17)$$

na qual o primeiro termo, na teoria não relativística, correspondia à energia cinética de um sistema fictício sem interações. Agora, dentro do formalismo relativístico, este termo representa o valor esperado do operador da partícula livre na Eq (13) com respeito ao sistema fictício sem interações. O segundo termo é a interação clássica dos elétrons com relação a um potencial externo (normalmente, a interação elétron-núcleos). O terceiro é o termo de Hartree das interações de Coulomb entre elétrons. O quarto termo representa o funcional de troca-correlação, enquanto o último está associado com a repulsão nuclear.

3.3 Método SIMPLEX

Para aprimorar o desempenho de um sistema, é necessário que ele opere em condições ótimas. Por esta razão, métodos de otimização são amplamente utilizados na química. De qualquer forma, antes de se utilizar estes métodos, é necessário realizar em certos casos um planejamento para determinar a função resposta, bem como as variáveis que poderão alterar sensivelmente esta resposta.⁵⁸

O método Simplex⁵¹ é uma ferramenta para realizar a otimização de variáveis independentes. O Simplex trabalha de forma sequencial, buscando maximizar ou minimizar uma resposta. Apesar de ser bem simples, tal método apresenta algumas limitações, como o fato de utilizar-se apenas de variáveis quantitativas. Outra limitação é o fato de apenas uma única resposta poder ser otimizada por vez.

Durante sua aplicação, o método cria um polígono com $n+1$ vértices, onde n é o número de variáveis independentes que serão ajustadas. Então, com duas variáveis independentes o Simplex será um triângulo, com três variáveis um quadrilátero e, assim, sucessivamente. Basicamente existem três tipos de Simplex: o básico, o modificado e o supermodificado. Quanto mais sofisticado o tipo, mais eficiente costuma ser o processo de otimização.

No método Simplex básico, o polígono será regular. Além disto, as dimensões dele não são alteradas durante a otimização. O deslocamento do polígono pela superfície segue algumas regras que, no caso do Simplex básico, são bastante restritas. Isto faz com que os pontos ótimos obtidos desta forma sejam, em geral, mais robustos.

Já, no Simplex modificado, tanto as dimensões quanto a forma do polígono são alteradas durante o processo, fazendo com o que o ajuste do polígono à superfície seja mais satisfatório. O fato das dimensões serem modificadas faz com o que o número de ensaios necessários para a otimização da resposta seja, em geral, inferior comparado ao do Simplex básico, isto porque, quando o método percebe que ainda está a uma distância considerável do ponto procurado, ele altera estas dimensões tentando aproximar-se mais rapidamente deste ponto. As possíveis ações que podem ser realizadas são reflexão, expansão, contração, contração seguida de mudança de direção e contração maciça. A resposta obtida em cada tentativa determinará a ação que será executada pelo Simplex no próximo passo, continuando assim o ciclo até seu término.

Para o Simplex super-modificado, o número de ações possíveis é ainda maior. No entanto, o número de experimentos necessários aumenta, uma vez que as alterações nas direções ocorrem também em pontos médios, dificultando o uso deste método.⁵⁹

Para a produção de bons resultados é recomendado realizar uma busca mais ampliada, em um primeiro momento, para determinar de forma geral uma região ótima. Na sequência, é realizada uma nova varredura, mais precisa, dentro desta região, com o propósito de se determinar com exatidão os pontos ótimos. Isto ocorre porque o método pode apontar uma direção de mínimo local ao invés do mínimo global.⁶⁰

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A primeira etapa do estudo consistiu em determinar os principais funcionais de troca-correlação não relativísticos que, quando utilizados com o formalismo de quatro componentes, forneciam os melhores valores de EFG ou de suas variações entre os compostos selecionados. Em seguida, foram feitas modificações nos parâmetros de alguns dos melhores destes funcionais para que eles fossem capazes de fornecer resultados ainda mais acurados para esta propriedade. Posteriormente, foram comparados os funcionais originais selecionados, juntamente com os funcionais modificados, para a obtenção de EFGs de elementos e/ou compostos diferentes dos utilizados na fase de parametrização, promovendo uma validação da reparametrização realizada.

4.1 Análise dos funcionais

Para esta etapa foram selecionados compostos já estudados pelo nosso grupo de pesquisa em relação aos EFGs dos núcleos de antimônio (SbN, SbP), lutécio (LuF e LuCl) e háfnio (HfO e HfS). Além destes, foram selecionados também compostos com iodo e índio, que foram investigados previamente com metodologias semelhantes à utilizada pelo nosso grupo. Em relação aos compostos contendo iodo, foram escolhidas na primeira fase as moléculas de I₂, CuI e HI, que constituem um grupo mínimo representativo dos vários sistemas contendo iodo já estudados. Já, para o índio, selecionou-se as moléculas InF e InI, visando obter uma faixa de valores de NQCC mais ampla.

4.1.1 Método direto

O desempenho dos vários funcionais em determinar os EFGs através do método direto, eq. 11, foi avaliado através da comparação com valores de referência (v_{ref}),^{33, 39, 40, 42, 50} obtidos por métodos mais avançados (CCSD(T) e CCSD-T), para cada um dos elementos nos respectivos compostos selecionados. Na Tabela 4 são apresentados os resultados encontrados para os EFGs através desta abordagem.

Tabela 4 - Resultados de EFG (u.a.) obtidos pelos funcionais e o método direto para os núcleos e respectivos compostos selecionados

Funcionais	Índio		Antimônio		Iodo			Lutécio		Háfnio	
	InF	InI	SbN	SbP	CuI	I ₂	HI	LuF	LuCl	HfO	HfS
LDA	-4,108	-3,469	-5,489	-4,959	7,725	15,165	11,034	-5,417	-4,480	-7,869	-6,598
BLYP	-4,010	-3,384	-5,254	-4,853	7,647	14,897	11,387	-5,622	-4,658	-8,021	-6,748
B3LYP	-4,140	-3,504	-5,497	-5,147	6,891	15,253	11,482	-6,006	-5,055	-8,002	-6,824
BP86	-4,076	-3,431	-5,385	-4,924	7,482	14,928	11,213	-5,560	-4,636	-7,870	-6,642
B3P86	-4,196	-3,542	-5,618	-5,210	6,743	15,287	11,347	-5,957	-5,036	-7,883	-6,742
BPW91	-4,104	-3,466	-5,421	-4,948	7,416	14,966	11,271	-5,574	-4,660	-7,847	-6,614
B3PW91	-4,218	-3,569	-5,652	-5,233	6,680	15,302	11,381	-5,976	-5,062	-7,869	-6,723
PBE	-4,057	-3,422	-5,473	-4,975	7,346	14,861	11,107	-5,524	-4,626	-7,793	-6,587
PBE0	-4,217	-3,564	-5,777	-5,341	6,390	15,268	11,239	-6,026	-5,138	-7,795	-6,707
OLYP	-4,079	-3,457	-5,605	-5,055	7,060	15,058	11,325	-5,517	-4,655	-7,726	-6,553
BHH	-4,287	-3,643	-5,908	-5,601	5,839	15,722	11,238	-6,426	-5,517	-7,952	-6,932
BHHLYP	-4,259	-3,622	-5,768	-5,555	5,751	15,653	11,605	-6,578	-5,652	-8,057	-7,027
CAM-B3LYP	-4,257	-3,678	-5,738	-5,444	6,469	15,646	11,656	-6,302	-5,440	-8,077	-6,986
BAST	-4,226	-3,591	-5,658	-5,430	6,023	15,543	11,736	-6,487	-5,546	-8,077	-6,999
CAM-B3LYP*	-4,336	-3,702	-5,882	-5,691	5,624	15,930	11,827	-6,719	-5,790	-8,120	-7,083
Referência^a	-4,012 ^b	-3,354 ^b	-5,097 ^c	-4,860 ^c	5,793 ^d	14,982 ^d	11,101 ^d	-6,193 ^e	-5,376 ^e	-7,653 ^f	-6,657 ^f

^a Obtidos com tratamentos CCSD(T) e CCSD-T, sem inclusão de correções de Gaunt.

^b REF 33. ^c REF 42. ^d REF 50. ^e REF 39. ^f REF 40.

Desta maneira, para comparar melhor os EFGs determinados por cada funcional, é necessário analisar as diferenças entre estes valores e os de referência. A Tabela 5 apresenta tais diferenças ($v_{\text{ref}} - v_{\text{DFT}}$) para cada caso.

Tabela 5 - Desvios entre os EFGs obtidos por cada funcional e os valores de referência (u.a.)^a

Funcionais	Índio		Antimônio		Iodo			Lutécio		Háfnio	
	InF	InI	SbN	SbP	CuI	I ₂	HI	LuF	LuCl	HfO	HfS
LDA	0,096	0,115	0,392	0,099	-1,932	-0,183	0,066	-0,776	-0,896	0,216	-0,059
BLYP	-0,002	0,030	0,157	-0,007	-1,855	0,085	-0,286	-0,571	-0,718	0,368	0,091
B3LYP	0,128	0,150	0,400	0,287	-1,098	-0,271	-0,381	-0,187	-0,321	0,349	0,167
BP86	0,064	0,077	0,288	0,064	-1,690	0,055	-0,113	-0,633	-0,740	0,217	-0,015
B3P86	0,184	0,188	0,521	0,350	-0,951	-0,304	-0,246	-0,236	-0,340	0,230	0,085
BPW91	0,092	0,112	0,324	0,088	-1,623	0,016	-0,171	-0,619	-0,716	0,194	-0,043
B3PW91	0,206	0,215	0,555	0,373	-0,887	-0,320	-0,281	-0,217	-0,314	0,216	0,066
PBE	0,045	0,068	0,376	0,115	-1,553	0,121	-0,007	-0,669	-0,750	0,140	-0,070
PBE0	0,205	0,210	0,680	0,481	-0,598	-0,286	-0,138	-0,167	-0,238	0,142	0,050
OLYP	0,067	0,103	0,508	0,195	-1,268	-0,076	-0,224	-0,676	-0,721	0,073	-0,104
BHH	0,275	0,289	0,811	0,741	-0,047	-0,740	-0,137	0,233	0,141	0,299	0,275
BHHLYP	0,247	0,268	0,671	0,695	0,041	-0,670	-0,504	0,385	0,276	0,404	0,370
CAM-B3LYP	0,245	0,324	0,641	0,584	-0,676	-0,664	-0,556	0,109	0,064	0,424	0,329
BAST	0,214	0,237	0,561	0,570	-0,230	-0,560	-0,635	0,294	0,170	0,424	0,342
CAM-B3LYP*	0,324	0,348	0,785	0,831	0,169	-0,948	-0,726	0,526	0,414	0,467	0,426

^a Desvios = $v_{\text{ref}} - v_{\text{DFT}}$.

É possível observar pela Tabela 5 que todos os funcionais apresentam grandes desvios na determinação dos EFGs através do método direto, ou seja, nenhum funcional conseguiu determinar de forma acurada os EFGs individuais para os núcleos investigados nestes compostos.

De forma geral, os maiores desvios ocorrem para o iodo no composto CuI. Quase todos os funcionais superestimam muito seu EFG. Para o funcional BLYP, por exemplo, esta diferença (-1,855 u.a.) corresponde a mais de 30% do valor esperado. Isto ocorre possivelmente devido à dificuldade dos funcionais em descrever a densidade eletrônica para alguns compostos de metais de transição, especialmente o cobre.⁴¹ Tal deficiência pode estar associada à necessidade de correções para correlação não dinâmica em sistemas diatômicos com cobre.⁵⁵ De qualquer forma, este resultado é interessante uma vez que a análise foi feita para o átomo de iodo e trabalhos na literatura costumam concentrar sua discussão no EFG do cobre. Por outro lado, os funcionais que foram reparametrizados para o cobre (BAST e CAM-B3LYP*), juntamente com os funcionais BHH e BHHLYP, apresentaram bons resultados para este caso. Como característica comum, estes quatro funcionais híbridos possuem uma maior fração de troca exata, entre 40 e 58 %. Além disto, os demais funcionais híbridos forneceram valores melhores neste caso que os GGA correspondentes, o que pode ser visto na Figura 4 em relação ao módulo da diferença entre o valor obtido pelo funcional considerado com o de referência.

Figura 4 - Comparação dos desvios de EFG encontrados com o método direto entre os resultados de funcionais híbridos e GGAs correspondentes para o iodo no CuI com relação aos valores de referência

Estas evidências demonstram que os valores de EFG do iodo no CuI são fortemente influenciados pela termo de troca exata e que um aumento em sua contribuição melhora os

valores determinados pelo funcional no método direto. Embora os resultados do lutécio também demonstrem uma redução do erro nos EFGs quando se troca um GGA pelo seu respectivo funcional híbrido, os valores para o outro metal de transição considerado, háfnio, tendem a exibir uma leve tendência oposta.

Analisando agora os resultados obtidos em relação ao núcleo de antimônio, o funcional GGA BLYP foi o que apresentou o melhor desempenho, enquanto os demais funcionais forneceram resultados insatisfatórios, em especial para o SbN. Tanto para este caso, quanto para os compostos contendo índio e demais moléculas com iodo (HI e I₂), os funcionais GGA tiveram um desempenho superior aos respectivos funcionais híbridos. Possivelmente, esta melhor resposta dos funcionais GGA deve estar associada com a configuração eletrônica dos átomos que constituem estas moléculas, com pequena ou nenhuma participação de elétrons *d* nas ligações químicas formadas, em contraposição aos compostos com lutécio, háfnio e cobre.

Enfim, para avaliar de forma geral a performance de todos os funcionais estudados, foram analisados os desvios absolutos médios (DAMs) em relação aos valores de referência, obtidos através desta abordagem direta, sendo que este resultado é mostrado na Tabela 6.

Tabela 6 - Desvio absoluto médio e máximo dos resultados de EFG de cada funcional com o método direto em relação aos valores de referência (u.a.)

Funcional	Desvio médio	Desvio máximo
LDA	0,439	1,932
BLYP	0,379	1,855
B3LYP	0,340	1,098
BP86	0,359	1,690
B3P86	0,330	0,951
BPW91	0,364	1,623
B3PW91	0,332	0,887
PBE	0,356	1,553
PBE0	0,290	0,680
OLYP	0,365	1,268
BHH	0,363	0,811
BHHLYP	0,412	0,695
CAM-B3LYP	0,420	0,676
BAST	0,385	0,635
CAM-B3LYP*	0,542	0,948

Assim, o melhor funcional encontrado para uso com o método direto foi o PBE0, que ainda apresentou um desvio absoluto médio elevado, de 0,290 u.a. (desvio máximo de 0,680 u.a.). Por outro lado, os funcionais com correções para longas distâncias, além do funcional

LDA, mostraram os maiores erros através desta abordagem direta, entre 0,420 e 0,542 u.a. (desvios máximos entre 0,676 e 1,932 u.a.). Todos os funcionais híbridos tiveram desvios absolutos médios inferiores aos funcionais GGA correspondentes, embora estas variações entre os dois tipos de funcionais sejam pequenas. Porém, o erro máximo apresentado por um GGA é aproximadamente duas vezes o daquele encontrado com seu respectivo funcional híbrido, o que demonstra um comportamento mais uniforme na descrição de EFGs pela abordagem direta durante a inclusão de alguma fração de troca exata.

Os funcionais BHH e BHHLYP, apesar de mostrarem um bom desempenho para o CuI, apresentaram um desvio absoluto médio elevado em virtude das determinações para os demais casos (principalmente para o antimônio em suas duas moléculas e para o iodo no I₂). Este fato indica que uma contribuição tão elevada do termo de troca exata quanto à destes funcionais (50%) pode comprometer o resultado geral.

O desvio absoluto médio obtido pelo funcional CAM-B3LYP* é muito superior aos demais resultados, sendo que, em várias situações, este funcional teve comportamento inferior ao funcional LDA.

Dando continuidade à análise do desempenho dos funcionais no método direto, é interessante observar os valores de NQM que são produzidos com estas determinações de EFG. A Tabela 7 apresenta os NQMs e os DAMs obtidos dos valores de NQM em diferentes moléculas contendo um certo núcleo sob estudo, em relação à média dos NQMs deste método. Assim, nesta tabela, um baixo DAM não indica um bom acordo com a referência, mas apresenta uma medida da precisão de cada funcional.

Tabela 7 - Valores médios de NQM (em mbarn) de um núcleo em seus compostos determinados com os EFGs calculados por cada funcional e o método direto^a

Funcional	¹¹⁵ In	DAM	¹²¹ Sb	DAM	¹²⁷ I	DAM	¹⁷⁵ Lu	DAM	¹⁷⁷ Hf	DAM
LDA	749	4,1	-518	14,3	-634	78,3	3999	88,9	3280	51,5
BLYP	768	3,9	-535	8,9	-633	73,9	3849	82,3	3212	45,1
B3LYP	743	4,9	-508	5,0	-645	43,5	3575	48,0	3198	23,2
BP86	756	2,9	-525	11,4	-640	70,8	3880	70,1	3268	40,7
B3P86	734	3,9	-499	7,3	-651	39,3	3596	40,2	3241	18,8
BPW91	750	4,2	-522	11,8	-640	67,5	3865	65,0	3280	43,1
B3PW91	729	4,7	-497	7,6	-652	36,2	3581	36,6	3249	20,5
PBE	759	3,7	-518	12,7	-646	68,5	3897	62,1	3298	38,5
PBE0	730	4,3	-486	7,8	-664	26,4	3539	24,7	3268	9,2
OLYP	753	5,5	-508	14,5	-646	53,8	3887	47,6	3321	33,0
BHH	716	6,2	-470	1,7	-678	8,9	3308	11,8	3182	11,8
BHHLYP	720	6,5	-477	2,0	-675	12,9	3230	10,2	3140	12,5
CAM-B3LYP	715	12,1	-483	1,6	-648	20,7	3363	2,7	3146	0,5
BAST	726	6,2	-487	1,2	-663	5,6	3284	18,6	3143	2,3

Funcional	¹¹⁵ In	DAM	¹²¹ Sb	DAM	¹²⁷ I	DAM	¹⁷⁵ Lu	DAM	¹⁷⁷ Hf	DAM
LDA	749	4,1	-518	14,3	-634	78,3	3999	88,9	3280	51,5
CAM-B3LYP*	706	7,7	-467	3,1	-672	25,3	3157	5,2	3116	12,6
Referência	770 ^b	1,1	-543 ^c	0,4	-696 ^d	4,1	3415 ^e	2,4	3319 ^f	10

^a DAM representa o desvio absoluto médio com relação ao NQM médio encontrado com cada método.

^b REF 33. ^c REF 42. ^d REF 50. ^e REF 39. ^f REF 40.

A Tabela 7 somente reforça a conclusão geral desta etapa, que também foi notada previamente em outros trabalhos da literatura,^{45, 55} a qual aponta que funcionais de densidade não são indicados para uso com o método direto uma vez que nenhum destes funcionais consegue um desempenho satisfatório geral juntamente com reduzidos valores de DAM, ou seja, métodos DFT não são capazes de fornecer valores de EFG com acurácia e precisão dentro desta abordagem.

4.1.2 Método indireto

O método indireto depende fundamentalmente da descrição das variações entre os valores de EFG de diferentes compostos para um mesmo núcleo. Desta forma, um funcional de sucesso em tal abordagem seria aquele que conseguisse reproduzir adequadamente tais mudanças, mesmo apresentando um desempenho insatisfatório para valores individuais de EFG. A Tabela 8 apresenta os valores obtidos para as diferenças entre os valores de EFG para um mesmo núcleo.

Tabela 8 - Diferenças entre os valores de EFG (u.a.) de um certo núcleo em seus compostos

Funcionais	In(InF-InI)	Sb(SbN-SbP)	I(CuI-I ₂)	I(HI-I ₂)	Lu(LuF-LuCl)	Hf(HfO-HfS)
LDA	0,639	0,530	7,440	-4,131	0,937	1,271
BLYP	0,626	0,401	7,250	-3,510	0,965	1,273
B3LYP	0,636	0,351	8,362	-3,771	0,951	1,178
BP86	0,645	0,461	7,446	-3,715	0,923	1,228
B3P86	0,654	0,408	8,543	-3,939	0,920	1,141
BPW91	0,638	0,473	7,550	-3,695	0,914	1,233
B3PW91	0,649	0,419	8,623	-3,921	0,914	1,146
PBE	0,635	0,498	7,516	-3,754	0,898	1,205
PBE0	0,653	0,436	8,878	-4,030	0,888	1,088
OLYP	0,622	0,550	7,998	-3,734	0,862	1,172
BHH	0,644	0,306	9,883	-4,484	0,910	1,020
BHLYP	0,637	0,213	9,901	-4,048	0,926	1,030
CAM-B3LYP	0,579	0,294	9,178	-3,990	0,862	1,091
BAST	0,636	0,229	9,520	-3,807	0,941	1,078
CAM-B3LYP*	0,634	0,191	10,306	-4,103	0,929	1,037
Referência	0,658 ^a	0,237 ^b	9,190 ^c	-3,882 ^c	0,817 ^d	0,996 ^e

^a REF 33. ^b REF 42. ^c REF 50. ^d REF 39. ^e REF 40.

Observa-se então que todos os funcionais superestimam as diferenças entre os valores de EFG para lutécio e háfnio entre os respectivos pares de compostos estudados. O mesmo acontece para antimônio, exceto pelos funcionais BHHLYP, BAST e CAM-B3LYP*. Além disto, quase todos os funcionais descrevem bem a variação observada nos compostos de índio, exceto pelo CAM-B3LYP. No caso do iodo, os valores de diferença dados pelos vários funcionais podem ser maiores ou menores que os de referência. Tais discussões ficam evidentes quando se observa a Tabela 9, que apresenta os desvios entre os resultados de cada funcional com aqueles de referência.

Tabela 9 - Desvio dos valores de variação de EFGs (u.a.) entre compostos segundo cada funcional em relação aos valores de referência^a

Funcionais	In(InF-InI)	Sb(SbN-SbP)	I(CuI-I ₂)	I(HI-I ₂)	Lu(LuF-LuCl)	Hf(HfO-HfS)
LDA	0,019	-0,293	1,749	0,249	-0,120	-0,275
BLYP	0,032	-0,164	1,940	-0,372	-0,148	-0,277
B3LYP	0,022	-0,114	0,828	-0,111	-0,134	-0,182
BP86	0,013	-0,224	1,744	-0,167	-0,106	-0,232
B3P86	0,004	-0,171	0,646	0,058	-0,103	-0,145
BPW91	0,020	-0,236	1,640	-0,187	-0,097	-0,237
B3PW91	0,009	-0,182	0,567	0,039	-0,097	-0,150
PBE	0,023	-0,261	1,674	-0,128	-0,081	-0,209
PBE0	0,005	-0,199	0,312	0,148	-0,071	-0,092
OLYP	0,036	-0,313	1,192	-0,148	-0,045	-0,176
BHH	0,014	-0,069	-0,693	0,603	-0,093	-0,024
BHHLYP	0,021	0,024	-0,711	0,166	-0,109	-0,034
CAM-B3LYP	0,079	-0,057	0,012	0,108	-0,045	-0,095
BAST	0,022	0,008	-0,330	-0,074	-0,124	-0,082
CAM-B3LYP*	0,024	0,046	-1,117	0,222	-0,112	-0,041

^a Desvio = $V_{\text{ref}} - V_{\text{DFT}}$.

Na Tabela 9 é possível constatar ainda que os funcionais híbridos produzem resultados melhores do que os GGA correspondentes. Analisando exclusivamente a diferença entre os valores do iodo no CuI em relação ao I₂, o maior desafio para os métodos DFT, é interessante observar que o funcional CAM-B3LYP foi o único que conseguiu determiná-la de forma eficiente. Diferentemente do que ocorreu com os valores individuais de EFG no CuI com a aproximação direta, os funcionais com altos valores de troca exata (BHHLYP e BHH) não conseguiram determinar de forma precisa esta diferença para o iodo nestes dois compostos. Além disto, o funcional B3LYP subestima o valor da mesma diferença em cerca de 9%.

Como a diferença entre os valores do EFG do antimônio em seus compostos é baixa, os desvios percentuais se tornam significativos. Um aumento na fração de troca exata

favoreceu as determinações neste caso e, por isto, os funcionais BHHLYP, BHH, BAST, CAM-B3LYP e CAM-B3LYP* produziram bons resultados. Fenômeno semelhante ocorreu para o háfnio. Assim, é fácil indicar que a troca exata tem um importante papel na descrição de variações do EFG destes núcleos em suas moléculas.

Os desvios encontrados para os compostos de índio são muito pequenos para todos os funcionais, não alterando significativamente os dados gerais, embora o CAM-B3LYP mostre o resultado mais discrepante neste elemento.

A Figura 5 mostra o gráfico com o módulo dos desvios entre o valor de referência para as várias diferenças estudadas e aquelas dadas pelo funcional B3LYP e sua forma modificada, BAST.

Figura 5 - Comparação entre os desvios das diferenças de EFG (u.a.) encontradas pelos funcionais B3LYP e BAST em relação aos valores de referência

Comparando agora estes funcionais, fica evidente que a forma modificada, BAST, é superior ao funcional B3LYP original para os casos aqui estudados. O grande problema do funcional original ocorre em relação à diferença de EFGs para o iodo entre CuI e I₂. Assim, o aumento realizado no parâmetro que regula a fração de troca exata melhorou os resultados para quase todos os casos, uma vez que não houve alteração dos mesmos para o núcleo de índio. Assim, fica evidente que 20% de troca exata é um valor insuficiente para a determinação precisa de variações dos EFGs.

A Figura 6 apresenta a comparação entre os funcionais CAM-B3LYP e sua forma modificada CAM-B3LYP*.

Figura 6 - Comparação entre os desvios das diferenças de EFG (u.a.) encontradas pelos funcionais CAM-B3LYP e CAM-B3LYP* em relação aos valores de referência

Neste caso, a forma modificada CAM-B3LYP* conseguiu ter um desempenho superior ao funcional original em metade das situações aqui analisadas. Entretanto, seu resultado geral é pior do que aquele do funcional original em virtude da determinação insatisfatória da diferença de EFG para iodo entre CuI e I₂.

Por fim, a Tabela 10 apresenta os desvios absolutos médios obtidos para as diferenças de EFG de cada funcional em relação aos valores de referência, que são usados para avaliar o desempenho geral dos funcionais.

Tabela 10 – Desvios absoluto médio e máximo obtidos pelas diferenças de EFG de cada funcional em relação aos valores de referência

Funcional	Desvio médio(u.a.)	Desvio máximo (u.a.)
LDA	0,451	1,749
BLYP	0,489	1,940
B3LYP	0,232	0,828
BP86	0,414	1,744
B3P86	0,188	0,646
BPW91	0,403	1,640
B3PW91	0,174	0,567
PBE	0,396	1,674

Funcional	Desvio médio(u.a.)	Desvio máximo (u.a.)
PBE0	0,138	0,312
OLYP	0,318	1,192
BHH	0,249	0,693
BHHLYP	0,178	0,711
CAM-B3LYP	0,066	0,108
BAST	0,107	0,330
CAM-B3LYP*	0,260	1,117

Obviamente, o melhor resultado foi obtido ao utilizar o funcional CAM-B3LYP, que apresentou um desvio absoluto médio de somente 0,066 u.a. (desvio máximo de 0.108 u.a.), valor bem reduzido quando comparado aos dos demais funcionais. Ou seja, apesar deste funcional não ser capaz de prever de forma acurada e precisa os valores individuais de EFG (método direto), o CAM-B3LYP consegue, através de uma abordagem indireta, determinar satisfatoriamente as variações de EFG de cada núcleo entre os compostos aqui estudados. Em segundo lugar, encontramos o funcional BAST e, logo em seguida, o funcional PBE0. Surpreendentemente, este último é um funcional híbrido não modificado de parâmetro único. Um dos funcionais GGA mais utilizados de forma geral, BLYP, teve o maior desvio médio com esta abordagem indireta, pior ainda que o do funcional LDA. Os resultados obtidos com BLYP foram muito ruins para todos os casos, exceto para as diferenças entre os compostos com índio. Os outros funcionais GGA (BP86, BPW91, PBE e OLYP) também foram insatisfatórios. Assim, destacam-se os desvios menores obtidos pelos funcionais híbridos em relação aos funcionais do tipo GGA. Em relação aos três funcionais híbridos que utilizam o termo de troca Becke88, mas variam em relação ao termo de correlação, o funcional B3PW91 apresentou o menor desvio médio, 0,174 u.a. (desvio máximo de 0,567 u.a.). Os funcionais híbridos com as maiores frações de troca exata, BHH e BHHLYP, tiveram um desempenho geral intermediário, sendo inferiores aos funcionais CAM-B3LYP, BAST, PBE0 e B3PW91. Finalmente, o funcional CAM-B3LYP* somente é superior aos funcionais LDA e GGAs.

4.2 Reparametrização

Como os funcionais tradicionalmente foram desenvolvidos para determinações de energias de atomização e outras propriedades comuns, seu desempenho na determinação de EFGs pode ser melhorado. Além disto, novas parametrizações de funcionais devem se basear no método indireto, já que os funcionais disponíveis até o momento são incapazes de

descrever os EFGs individuais de forma acurada e precisa, o que foi também discutido nesta dissertação.

Em um primeiro momento, selecionou-se o funcional B3LYP, por ele ser um dos mais utilizados atualmente e por conta do avanço já observado na descrição de EFGs segundo a reparametrização discutida para cobre, que foi implementada por Bast.⁴³ De forma similar, alterou-se apenas o parâmetro que regula a troca exata. Porém, nossa proposta de otimização se baseia num conjunto de elementos e compostos mais amplo. Por esta análise, foi possível observar que o EFG de um certo núcleo em um composto apresenta comportamento linear em relação ao parâmetro que regula a fração de troca exata. Partindo deste princípio, foi possível determinar uma equação (regressão linear) para cada núcleo em uma das moléculas, conforme apresentado na Tabela 11. Nesta regressão, o eixo X corresponde à fração de troca exata enquanto Y representa os valores calculados de EFG. As frações de troca exata utilizadas para o ajuste do modelo foram 0,10; 0,20 (B3LYP original), 0,30; 0,417 (funcional BAST) e 0,50.

Tabela 11 – Coeficientes da regressão linear entre EFGs e a fração de troca exata do funcional B3LYP

Núcleo (Composto)	Intercepto (u.a.)	Inclinação (u.a)	R ²
In(InF)	-4,056	-0,406	0,994
In(InI)	-3,421	-0,404	0,996
Sb(SbN)	-5,348	-0,731	0,994
Sb(SbP)	-4,886	-1,303	1,000
I(CuI)	7,685	-3,983	1,000
I(I ₂)	14,982	1,340	0,999
I(HI)	11,250	1,167	1,000
Lu(LuF)	-5,562	-2,215	1,000
Lu(LuCl)	-4,603	-2,258	1,000
Hf(HfO)	-7,941	-0,335	0,976
Hf(HfS)	-6,670	-0,797	0,995

Os valores de R² foram altos em todos os casos, justificando a aplicação das equações. Os gráficos com estas regressões se encontram no Apêndice (Figuras A - E). Então, por meio das equações obtidas, foi possível determinar o valor ótimo para a troca exata que minimizaria o erro médio deste funcional segundo a abordagem indireta, neste conjunto de núcleos e moléculas. Assim, a modificação proposta consiste em aumentar o valor da fração de troca exata de 0,20, do B3LYP original, para 0,36.

Então, para validar o ponto ótimo determinado pelas equações, foram realizados novos cálculos no programa DIRAC com este valor de fração de troca exata (0,36), além de dois novos pontos com variações de $\pm 0,01$ neste parâmetro (0,35 e 0,37). Desta forma, foi

possível avaliar melhor a eficiência do método de ajuste proposto aqui. Assim, o menor erro médio das variações de EFG entre compostos foi, de fato, aquele encontrado com o valor de 0,36 para a troca exata (B3LYP-Mod1). Este erro diminuiu significativamente após a reparametrização, passando de 0,232 u.a. (B3LYP original) para 0,066 u.a., um desempenho praticamente igual ao encontrado para o funcional CAM-B3LYP, que obteve o melhor resultado na etapa anterior. Ocorreu diminuição dos desvios em relação aos resultados de referência em todas as diferenças de EFG analisadas. A redução mais relevante ocorreu para o iodo entre o CuI e o I₂, onde o desvio caiu de 0,828 u.a. para 0,030 u.a.

Esta mesma metodologia foi então utilizada com o funcional híbrido PBE0, que apresenta o valor de troca exata correspondendo a 25%. Ele foi selecionado por apresentar o menor desvio absoluto médio dentre os funcionais híbridos tradicionais analisados na abordagem indireta. Nesta análise, a regressão foi feita com as frações de troca exata de 0,0 (funcional PBE); 0,15; 0,25 (funcional PBE0); 0,35 e 0,45. A Tabela 12 apresenta os coeficientes obtidos por regressão linear para este funcional.

Tabela 12 – Coeficientes da regressão linear entre EFGs e a fração de troca exata do funcional PBE0

Núcleo(Composto)	Intercepto (u.a.)	Inclinação (u.a.)	R ²
In(InF)	-4,065	-0,578	0,995
In(InI)	-3,428	-0,524	0,997
Sb(SbN)	-5,478	-1,178	0,999
Sb(SbP)	-4,976	-1,458	1,000
I(CuI)	7,344	-3,797	1,000
I(I₂)	14,869	1,572	0,999
I(HI)	11,109	0,515	1,000
Lu(LuF)	-5,526	-1,986	1,000
Lu(LuCl)	-4,629	-2,026	1,000
Hf(HfO)	-7,780	-0,104	0,705
Hf(HfS)	-6,575	-0,574	0,986

As regressões obtidas para a maioria dos núcleos e compostos apresentam alto valor de R², demonstrando a adequação dos dados às regressões propostas. As figuras com estes gráficos também se encontram no Apêndice (Figuras F – J). Novamente, partindo das equações, foi possível determinar que o valor ótimo de percentagem de troca exata para este funcional corresponde a 31%. Com esta modificação (PBE0-Mod), o desvio médio obtido caiu de 0,138 u.a. para 0,089 u.a. Houve aumento do desvio em relação à referência para apenas uma diferença de EFGs, que corresponde ao iodo no par HI-I₂. Entretanto, este

pequeno aumento foi compensado pelas reduções nos desvios dos demais valores de diferenças, em especial para o iodo entre CuI e I₂.

É interessante notar que, para os dois tipos de funcionais analisados até aqui, os valores dos coeficientes angulares para o iodo no composto CuI são os maiores (em módulo). Isto indica que este caso sofre forte influência da fração de troca exata e, assim, qualquer pequena alteração no valor deste parâmetro leva a uma grande mudança no EFG calculado.

Como discutido, através da regressão linear foi possível otimizar o valor para uma variável do funcional B3LYP. O próximo passo foi expandir a análise para os três parâmetros deste funcional. Com este objetivo, foi avaliado se os dados se enquadrariam em uma regressão linear múltipla, que tem a seguinte fórmula geral:

$$Y = a + b X_1 + c X_2 + d X_3 + \dots, \quad (17)$$

onde Y corresponde à variável dependente (EFG), a corresponde ao valor do intercepto, enquanto b , c e d correspondem aos coeficientes de regressão. Assim, X_1 , X_2 e X_3 são as variáveis independentes do sistema sob estudo (três parâmetros do B3LYP). Desta forma, seria possível desenvolver uma equação para este funcional, envolvendo tanto a fração de troca exata como os parâmetros para regular as correções de troca GGA (Becke 88) e de correlação GGA (LYP). Então, para realizar a calibração da regressão, foram utilizados os valores já obtidos com as variações no termo de troca exata, conforme descrito acima, além de novos cálculos feitos com este termo otimizado, mas seguido de variações nos termos GGA de correção para troca (0,50; 0,60; 0,72 e 0,80) e correlação (0,50; 0,70; 0,81 e 0,90). A Tabela 13 apresenta os coeficientes de regressão para as equações de cada um dos compostos, o coeficiente de determinação (R^2), além do RMSEc (*Root-Mean-Square Error of calibration*).

Tabela 13 - Coeficientes obtidos para a regressão linear múltipla entre EFGs e os parâmetros do funcional B3LYP

Núcleo(Composto)	Coeficientes				R^2	RMSEc
	Intercepto (u.a.)	Troca exata (u.a.)	Becke 88 (u.a.)	LYP (u.a.)		
In(InF)	-4,108	-0,410	0,048	0,021	0,994	0,004
In(InI)	-3,492	-0,386	0,050	0,038	0,961	0,011
Sb(SbN)	-5,524	-0,742	0,271	-0,025	0,994	0,009
Sb(SbP)	-4,967	-1,304	0,101	0,011	1,000	0,001
I(CuI)	7,750	-3,985	-0,162	0,064	1,000	0,002
I(I ₂)	15,170	1,345	-0,132	-0,114	0,999	0,005

Núcleo(Composto)	Coeficientes				R ²	RMSEc
	Intercepto (u.a.)	Troca exata (u.a.)	Becke 88 (u.a.)	LYP (u.a.)		
I(HI)	10,984	1,165	0,741	-0,330	1,000	0,002
Lu(LuF)	-5,418	-2,218	-0,308	0,096	1,000	0,002
Lu(LuCl)	-4,475	-2,260	-0,271	0,082	1,000	0,001
Hf(HfO)	-7,869	-0,327	-0,195	0,086	0,968	0,008
Hf(HfS)	-6,595	-0,788	-0,176	0,065	0,994	0,008

Pelos valores dos coeficientes, é fácil perceber que a troca exata possui um papel preponderante na determinação de EFGs, em todos os casos, seguido da correção de troca GGA. O R² foi elevado em todos os casos e, em concordância, os valores de RMSEc, também conhecido como erro padrão, foram baixos, mostrando que as equações descrevem satisfatoriamente a variância encontrada nos dados.

Diante destas informações, foi utilizado o método SIMPLEX para realizar o ajuste das variáveis. Assim, esta ferramenta foi empregada com base nas equações obtidas para cada composto, aplicando os valores de parâmetros sugeridos pelo SIMPLEX. O ponto de partida foi o funcional com o termo de troca exata otimizado, B3LYP-Mod1, com variações iniciais de 10% nos parâmetros. Toda vez que o método SIMPLEX indicava uma busca pelo ponto ótimo numa região que violava alguma restrição do funcional como, por exemplo, com algum parâmetro com coeficiente maior que 1,0, era atribuído um valor indesejável para a resposta. Desta forma, o algoritmo retornava naturalmente para regiões de parâmetros aceitáveis. Este é um procedimento comum e corresponde a uma das regras para a utilização deste tipo de otimização. Os valores otimizados determinados foram: fração de troca exata (a_0) de 0,36; parâmetro de correção Becke88 (a_X) igual a 0,65 e parâmetro de correção LYP (a_C) de 0,94.

Após esta busca pela otimização do funcional, foram feitos novos cálculos aplicando-se a alteração proposta (B3LYP-Mod2). Então, com os três parâmetros modificados, o desvio absoluto médio em relação às diferenças de referência foi reduzido ainda mais, passando para 0,050 u.a.

Por fim, também foi realizada uma regressão linear múltipla para o funcional CAM-B3LYP. Primeiramente, foi construída uma regressão linear múltipla apenas com cálculos feitos com variações simultâneas dos parâmetros α e β ($\alpha=0,10$ e $\beta=0,45$; $\alpha=0,10$ e $\beta=0,65$; $\alpha=0,30$ e $\beta=0,25$ e $\alpha=0,30$ e $\beta=0,45$) além do funcional CAM-B3LYP original ($\alpha=0,19$ e $\beta=0,46$). Com base nas equações encontradas, foram determinados os valores ótimos ($\alpha=0,33$ e $\beta=0,07$) para os termos que regulam a troca exata, de forma semelhante ao que foi realizado com as formas modificadas do funcional B3LYP. Em seguida foram realizados novos cálculos

nestes pontos ótimos, mas alterando o parâmetro μ com variações de $\pm 0,10$ sobre seu valor original (0,23; 0,33 e 0,43). Por fim, foi feita uma nova regressão linear múltipla com os três parâmetros, utilizando todos os cálculos feitos nesta etapa, além dos cálculos realizados com os funcionais CAM-B3LYP e CAM-B3LYP*. Os coeficientes obtidos através desta regressão se encontram na Tabela 14.

Tabela 14 - Coeficientes da regressão linear múltipla entre EFGs e os parâmetros do funcional CAM-B3LYP

Núcleo(Composto)	Coeficientes				R^2	RMSEc
	Intercepto (u.a.)	α (u.a.)	β (u.a.)	μ (u.a.)		
In(InF)	-4,014	-0,464	-0,269	-0,090	0,999	0,001
In(InI)	-3,407	-0,392	-0,373	-0,074	0,998	0,003
Sb(SbN)	-5,225	-1,028	-0,582	-0,144	0,999	0,003
Sb(SbP)	-4,794	-1,376	-0,681	-0,226	1,000	0,003
I(CuI)	7,816	-3,905	-0,987	-0,453	0,999	0,010
I(I₂)	14,843	1,448	0,895	0,351	1,000	0,002
I(HI)	11,382	0,412	0,256	0,236	1,000	0,001
Lu(LuF)	-5,537	-1,969	-0,646	-0,281	1,000	0,003
Lu(LuCl)	-4,583	-2,030	-0,845	-0,247	1,000	0,002
Hf(HfO)	-7,926	-0,256	-0,180	-0,061	0,992	0,003
Hf(HfS)	-6,642	-0,739	-0,389	-0,078	0,999	0,004

Da mesma forma como ocorreu para os demais funcionais, os valores de R^2 foram elevados, mostrando que os dados se ajustaram às equações propostas. O SIMPLEX foi então aplicado, visando realizar a otimização simultânea dos parâmetros, sendo obtidos os valores de $\alpha=0,33$ $\beta=0,07$ e $\mu=0,33$. Assim, utilizando-se o funcional otimizado (CAM-B3LYP-Mod) para a obtenção dos novos valores de EFG, o desvio absoluto médio encontrado caiu de 0,066 para 0,050 u.a. Este valor é igual ao encontrado para o funcional anteriormente modificado, B3LYP-Mod2.

Conforme já observado por Thierfelder em relação ao núcleo de cobre,⁴⁶ o valor de α é predominante na determinação de gradientes de campo elétrico sobre os valores de β . Esta tendência se confirmou em todos os casos aqui estudados, ou seja, os coeficientes do parâmetro α são superiores em valores absolutos.

Assim, através da etapa de reparametrização foram desenvolvidos quatro funcionais modificados:

- B3LYP-Mod1 – $0,64 E_X^{LSDA} + 0,36 E_X^{HF} + 0,72 \Delta E_X^{B88} + 0,81 E_C^{LYP} + 0,19 E_C^{VWN}$

- PBE0-Mod – $0,31 E_X^{HF} + 0,69 PBE_x + 1,00 PBE_c$
- B3LYP-Mod2 – $0,64 E_X^{LSDA} + 0,36 E_X^{HF} + 0,65 \Delta E_X^{B88} + 0,94 E_c^{LYP} + 0,06 E_c^{VWN}$
- CAM-B3LYP-Mod – $\alpha = 0,33; \beta = 0,07; \mu = 0,33$

Finalmente, a Tabela 15 e a Figura 7 apresentam os desvios detalhados em relação aos valores de referência, obtidos segundo estes funcionais modificados, para os núcleos e compostos estudados pelo método indireto.

Tabela 15 - Desvios obtidos pelos funcionais reparametrizados através método indireto em relação aos valores de referência (u.a.)

Núcleo(Compostos)	B3LYP-Mod1	PBE0-Mod	B3LYP-Mod2	CAM-B3LYP-Mod
In(InF-InI)	0,022	0,003	0,021	0,030
Sb(SbN-SbP)	-0,028	-0,181	-0,042	-0,046
I(CuI-I ₂)	-0,030	-0,009	-0,002	-0,001
I(HI-I ₂)	-0,080	0,210	0,007	0,004
Lu(LuF-LuCl)	-0,127	-0,069	-0,123	-0,113
Hf(HfO-HfS)	-0,109	-0,064	-0,104	-0,107
Desvio absoluto médio	0,066	0,089	0,050	0,050

Figura 7 - Valores de diferença de EFG (u.a.) de cada núcleo entre pares de compostos, em módulo, obtidos com os funcionais modificados (método indireto)

Todos os funcionais apresentam desvios muito baixos para as diferenças de EFG do iodo nas moléculas CuI e I₂ e do índio (InF-InI). Entretanto, o funcional PBE0-Mod

apresentou um desvio muito superior aos demais no caso da diferença para iodo entre HI e I₂. Além disto, este mesmo funcional também não conseguiu determinar com uma boa acurácia a diferença de EFG para antimônio entre os seus compostos.

Com respeito às duas formas modificadas do B3LYP, pode-se ver que ambas conseguiram reduzir amplamente os desvios para iodo no par CuI-I₂. Além disto, em todos os demais casos também houve diminuição dos desvios em comparação ao funcional original.

Por sua vez, em relação ao funcional CAM-B3LYP-Mod, houve um pequeno aumento dos desvios para os compostos contendo lutécio e háfnio em relação ao funcional original. De qualquer forma, as reduções ocorridas para os demais casos levaram a um melhor desempenho geral do funcional modificado quando comparado ao CAM-B3LYP original.

4.3 Avaliação dos funcionais modificados

Nesta etapa final foram feitos cálculos com os funcionais originais B3LYP, CAM-B3LYP e PBE0, com as formas modificadas BAST e CAM-B3LYP*, além das novas versões propostas neste estudo, B3LYP-Mod1, PBE0-Mod, B3LYP-Mod2 e CAM-B3LYP-Mod. Foram selecionados os núcleos de cobre e ouro para estes testes por causa dos problemas já encontrados nas determinações de EFGs pelo uso dos funcionais tradicionais da DFT nestes dois casos particulares. Além destes elementos, foram também utilizados o lantânio e o iodo, sendo que este último foi investigado por meio de moléculas diferentes daquelas empregadas nas etapas anteriores.

Como o número de moléculas para cada núcleo é grande, os EFGs foram avaliados através dos respectivos NQMs, obtidos segundo o método indireto em regressões lineares. Assim, o NQM é determinado pela inclinação da reta de regressão entre os valores experimentais de NQCC contra os resultados teóricos de EFG calculados pelos funcionais para um mesmo núcleo. Então, para se analisar os resultados, deve-se levar em consideração tanto o valor de NQM obtido como também o coeficiente linear, uma vez que seria esperado que o intercepto fosse exatamente zero num caso ideal. Desta forma, estes desvios no coeficiente linear estão associados com erros sistemáticos do método empregado.⁴⁶

O valor do NQM assumido como referência para o isótopo ⁶³Cu, recentemente determinado a partir dos dezesseis compostos contendo cobre tratados aqui, é de -198 mbarn.⁵⁵ A Tabela 16 traz os resultados para os funcionais analisados em relação ao núcleo de cobre.

Tabela 16 - Valores determinados pelo método indireto para o NQM do ^{63}Cu

Funcionais	NQM (mbarn)	Intercepto (MHz)	R ²	Desvio absoluto (mbarn)	Desvio (%)
B3LYP	-183,8	25,88	0,967	14,19	7,16
PBE0	-192,8	18,69	0,978	5,25	2,65
CAM-B3LYP	-185,6	19,59	0,969	12,35	6,24
BAST	-200,0	8,13	0,994	2,04	1,03
CAM-B3LYP*	-201,3	-0,15	0,993	3,29	1,66
B3LYP-Mod1	-196,5	12,89	0,990	1,48	0,75
PBE0-Mod	-197,7	13,72	0,986	0,31	0,16
B3LYP-Mod2	-196,2	13,53	0,989	1,82	0,92
CAM-B3LYP-Mod	-194,8	14,44	0,987	3,21	1,62

Os funcionais originais PBE0, B3LYP e CAM-B3LYP tiveram os maiores desvios absolutos em relação ao valor de referência do NQM entre todos os funcionais investigados, o que ocorre juntamente com uma maior dispersão dos pontos segundo o parâmetro R². Além disto, os coeficientes lineares destes funcionais também apresentaram valores mais elevados. Obviamente, um coeficiente linear próximo de zero juntamente com um NQM acurado seriam esperados somente quando o funcional também fornece resultados adequados segundo a abordagem direta, o que foi objetivo da parametrização CAM-B3LYP*.⁴⁶ Assim, os dois funcionais reparametrizados para o cobre (BAST e CAM-B3LYP*), além dos funcionais propostos neste trabalho, conseguiram determinar de forma satisfatória o NQM para ^{63}Cu . Pela Figura 8 é possível observar que não houve grandes variações entre os resultados dos funcionais aqui modificados.

Figura 8 - Gráfico de NQCCs para o ^{63}Cu contra os EFGs obtidos com os funcionais modificados nesta dissertação

Por sua vez, para os compostos com ouro, foram encontrados problemas com o programa DIRAC na determinação dos valores de EFG com os funcionais CAM-B3LYP e CAM-B3LYP-Mod, fato este que limitou as análises aqui realizadas. Estes problemas de convergência não foram solucionados mesmo alterando a versão do programa DIRAC. Assim, a Tabela 17 mostra os demais resultados para o ^{197}Au . O valor de referência para o NQM deste núcleo é de 510 mbarn, conforme o estudo feito por Belpassi *et.al*.⁵⁴

Tabela 17 - Valores determinados pelo método indireto para o NQM do ^{197}Au

Funcionais	NQM (mbarn)	Intercepto (MHz)	R ²	Desvio absoluto (mbarn)	Desvio (%)
B3LYP	501,3	-275,08	1,000	8,68	1,70
PBE0	503,3	-191,76	1,000	6,68	1,31
CAM-B3LYP	-	-	-	-	-
BAST	506,5	-66,94	1,000	3,54	0,69
CAM-B3LYP*	512,1	57,86	0,997	2,12	0,41
B3LYP-Mod1	511,5	-109,40	1,000	1,47	0,29
PBE0-Mod	506,6	-130,94	1,000	3,44	0,67
B3LYP-Mod2	510,2	-114,76	1,000	0,23	0,04
CAM-B3LYP-Mod	-	-	-	-	-

Novamente, as formas modificadas dos funcionais estudados foram eficazes na melhor representação dos NQMs, obtidos através dos EFGs com o método indireto, com menores desvios em relação ao resultado de referência e concomitante redução dos

interceptos. Além disto, não foram observadas mais uma vez diferenças significativas entre os funcionais modificados neste projeto, em relação ao núcleo de ouro, conforme pode ser observado na Figura 9.

Figura 9 - Gráfico de NQCCs para ^{197}Au contra contra os EFGs obtidos com os funcionais modificados nesta dissertação

Em seguida, para a análise dos funcionais modificados em relação ao núcleo de ^{127}I , utilizou-se o valor de NQM de referência de -696 mbarn, determinado por van Stralen e Visscher.⁵⁰ Os dados obtidos se encontram na Tabela 18.

Tabela 18 - Valores determinados pelo método indireto para o NQM do ^{127}I

Funcionais	NQM (mbarn)	Intercepto (MHz)	R ²	Desvio absoluto (mbarn)	Desvio (%)
B3LYP	-696,2	77,28	0,998	0,18	0,03
PBE0	-693,2	39,79	1,000	2,85	0,41
CAM-B3LYP	-665,1	3,73	0,999	30,89	4,40
BAST	-655,6	-43,07	0,999	40,40	5,76
CAM-B3LYP*	-626,9	-104,57	0,996	69,09	9,84
B3LYP-Mod1	-666,5	-10,13	1,000	29,47	4,20
PBE0-Mod	-682,3	9,10	1,000	13,70	1,95
B3LYP-Mod2	-669,1	-4,11	1,000	26,94	3,84
CAM-B3LYP-Mod	-668,1	-2,16	1,000	27,94	3,98

Neste caso, o funcional original B3LYP conseguiu determinar de forma bastante acurada o valor de NQM para o núcleo de iodo, embora o coeficiente linear obtido seja muito elevado, 77,3 MHz, indicando assim um significativo erro sistemático nas determinações de

EFG. Por sua vez, o funcional CAM-B3LYP* teve o maior erro em relação ao NQM de referência (quase 10%), além de também apresentar coeficiente linear elevado em termos absolutos, o que indica que este funcional não é apropriado para os cálculos de EFG para este núcleo. Os novos funcionais híbridos propostos nesta dissertação apresentaram um desvio levemente superior aos funcionais originais, mas o erro máximo foi de somente 4 %. Em compensação, os coeficientes lineares estão agora muito mais próximos de zero.

Novamente, não foram observadas grandes alterações entre os valores encontrados pelas retas obtidas com os funcionais aqui modificados, exceto pelo funcional PBE0-Mod, o que pode ser visto na Figura 10. Neste caso, PBE0-mod foi superior aos demais funcionais modificados aqui.

Figura 10 - Gráfico de NQCCs para ^{127}I contra os EFGs obtidos com os funcionais modificados nesta dissertação

A Tabela 19 apresenta os dados obtidos para as moléculas com lantânio, sendo que os resultados foram comparados com o valor determinado por Jacob (200 mbarn) em um estudo com as mesmas moléculas aqui analisadas.⁵³

Tabela 19 - Valores determinados pelo método indireto para o NQM do ^{139}La

Funcionais	NQM (mbarn)	Intercepto (MHz)	R ²	Desvio absoluto (mbarn)	Desvio (%)
B3LYP	196,5	-7,15	0,992	3,48	1,74
PBE0	219,4	8,63	0,991	19,43	9,71
CAM-B3LYP	232,0	28,92	0,998	32,01	16,01
BAST	228,1	30,59	0,998	28,09	14,04
CAM-B3LYP*	239,5	47,13	0,999	39,48	19,74
B3LYP-Mod1	218,2	19,13	0,997	18,25	9,12

Funcionais	NQM (mbarn)	Intercepto (MHz)	R ²	Desvio absoluto (mbarn)	Desvio (%)
PBE0-Mod	227,6	18,23	0,993	27,64	13,82
B3LYP-Mod2	216,6	16,60	0,997	16,62	8,31
CAM-B3LYP-Mod	218,5	18,31	0,997	18,51	9,26

Numa primeira análise, o funcional B3LYP foi o melhor neste caso, conseguindo determinar um valor de NQM próximo ao de referência e com baixo coeficiente linear. Aparentemente, os demais funcionais não foram tão eficazes para lantânio, resultando ainda em um intercepto elevado para alguns casos. Isto pode ter acontecido, em parte, por conta da estreita faixa de valores de NQCC para os compostos aqui utilizados, a qual foi a menor analisada nesta etapa. Entretanto, o próprio NQM usado como referência para ¹³⁹La também não é tão confiável como os demais investigados até aqui. Isto fica evidente pelo fato do valor de NQM que é obtido através do método indireto, a partir dos mesmos dados de EFG, ser de 274 mbarn.⁵³ Sendo assim, são necessários mais estudos para entender o motivo deste comportamento inesperado e definir o melhor funcional para lantânio. Então, decidimos excluir o lantânio desta etapa de validação.

Somente para complementar, a Figura 11 apresenta o gráfico para os funcionais modificados neste trabalho para o núcleo de lantânio.

Figura 11 - Gráfico de NQCCs para ¹³⁹La contra os EFGs obtidos com os funcionais modificados nesta dissertação

Por fim, na Tabela 20 foram analisadas as médias das percentagens de desvio em relação aos valores de referência bem como o desvio máximo percentual obtido pelos

funcionais utilizados nesta etapa de validação.

Tabela 20 - Desvios percentuais médios e máximos dos NQMs dados pelos funcionais analisados em relação aos valores de referência^a

Funcionais	Desvio médio	Desvio máximo
B3LYP	3,0	7,2
PBE0	1,5	2,6
CAM-B3LYP	5,3	6,2
BAST	2,6	5,8
CAM-B3LYP*	4,0	9,8
B3LYP-Mod1	1,7	4,2
PBE0-Mod	0,9	2,0
B3LYP-Mod2	1,6	3,8
CAM-B3LYP-Mod	2,8	4,0

^aConforme discutido no texto, não foram computados os dados referentes ao ouro para os funcionais CAM-B3LYP e CAM-B3LYP-Mod, bem como os dados do lantânio para todos os funcionais.

Assim, para o conjunto de casos utilizados nesta fase de testes, o funcional PBE0-Mod, proposto neste estudo, apresentou excelentes resultados, com um erro médio de apenas 0,9% na determinação dos NQMs (desvio máximo de 2%). Isto ocorreu, principalmente, devido às determinações satisfatórias de NQM para os núcleos de cobre e ouro. O desempenho do funcional original correspondente, PBE0, também merece destaque, uma vez que ele conseguiu um desvio médio de 1,5%, não apresentando desvio muito elevado em nenhum caso. Assim, pode-se dizer que estes dois funcionais produziram, de forma geral, os resultados mais uniformes na determinação de EFGs e NQMs para o conjunto de elementos e compostos aqui estudados.

Os demais funcionais propostos neste trabalho apresentaram resultados semelhantes para os núcleos e compostos utilizados nesta etapa, tendo um erro médio de até 2,8%, com um erro máximo em torno de 4%. Entretanto, as duas versões de funcional híbrido, B3LYP-Mod1 e B3LYP-Mod 2 (erros médios de 1,6 e 1,7%), foram um pouco superiores ao funcional com correção para atenuação com a distância, CAM-B3LYP-Mod. Em todos eles, os maiores desvios ocorreram para o iodo. Todas as modificações realizadas tiveram desempenho geral superior aos seus funcionais tradicionais correspondentes.

Os funcionais previamente modificados por outros pesquisadores, BAST e CAM-B3LYP*, apresentaram desvios médios de 2,6% e 4,0%, respectivamente. A grande dificuldade destes funcionais ocorreu na determinação do NQM para o núcleo de iodo, fato que elevou seus desvios médios.

5 CONCLUSÕES

Diante dos dados obtidos nesta dissertação, ficam evidentes as dificuldades dos funcionais não relativísticos da Teoria do Funcional da Densidade na determinação precisa e acurada de EFGs ou, conseqüentemente, NQMs dentro do formalismo de quatro componentes para um grupo amplo de elementos e compostos.

Em primeiro lugar, todos os funcionais se mostraram insatisfatórios com a abordagem direta, que se baseia na determinação precisa e acurada de EFG para um dado núcleo em cada molécula específica. Nesta análise, o melhor funcional foi o PBE0, com um desvio absoluto médio ainda elevado, de 0,290 u.a., em relação aos valores de referência (CCSD(T) ou CCSD-T). Em geral, o maior desafio para os funcionais foi a determinação dos valores de EFG para o núcleo de iodo na molécula CuI.

Já, pelo método indireto, o funcional com correções para longas distâncias, CAM-B3LYP, apresentou o menor desvio absoluto médio, de 0,066 u.a. Portanto, a utilização de funcionais na determinação de EFGs deve ser feita, preferencialmente, através da abordagem indireta, ou seja, analisando as diferenças entre os valores de EFG de um núcleo em diferentes compostos. Entretanto, para utilizar tal abordagem, são necessários dados para um número significativo de moléculas distintas contendo um certo elemento, com valores de NQCC consideravelmente diferentes entre si. Na maioria dos casos, os funcionais híbridos apresentaram resultados melhores neste tratamento indireto quando comparados aos funcionais GGAs correspondentes, fato este que demonstra a importância do termo de troca exata para o cálculo de variações de EFG. Além disto, esta dissertação sugere que a fração de troca exata adequada para um tratamento mais uniforme destas variações de EFG em núcleos de diferentes elementos e compostos está entre 25 e 40%.

Finalmente, os funcionais modificados propostos neste projeto conseguiram determinar de forma acurada, via a abordagem indireta, todos os NQMs dos elementos nos compostos utilizados na fase de validação das reparametrizações. Somente os NQMs do ^{139}La não foram satisfatórios mas, neste caso, há dúvidas sobre a confiabilidade do valor de referência que precisam ser melhor esclarecidas. Desta forma, recomenda-se o uso do funcional tradicional PBE0 bem como dos funcionais modificados neste estudo, em especial o funcional PBE0-Mod, para a obtenção de variações de EFG entre compostos e, conseqüentemente, NQMs por apresentarem resultados gerais promissores nas determinações efetuadas.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. CAPELLE, K. A bird's-eye view of density-functional theory. **Brazilian Journal of Physics**, v. 36, n. 4A, p. 1318-1343, 2006.
2. DUARTE, H.A.; ROCHA, W.R. Teoria do funcional da densidade. In: MORGON, N. H.; COUTINHO, K. (Ed.). **Métodos de química teórica e modelagem molecular**. São Paulo: Livraria Editora da Física, 2007. p. 72-112.
3. ENGEL, E. Relativistic density functional theory: foundations and basic formalism. In: SCHWERTFEGGER, P (Ed.). **Relativistic electronic structure theory: Part 1. Fundamentals**. Amsterdã: Elsevier, 2002, p. 523-621.
4. PERDEW, J. P.; SCHMIDT, K. Jacob's ladder of density functional approximations for the exchange-correlation energy. **AIP Conference Proceedings**, v. 577, n. 1, p.1-20, 2001.
5. PERDEW, J. P.; RUZSINSZKY, A.; TAO, J. M.; STAROVEROV, V. N.; SCUSERIA, G. E.; CSONKA, G. I. Prescription for the design and selection of density functional approximations: more constraint satisfaction with fewer fits. **Journal of Chemical Physics**, v. 123, n. 6, p. 062201-1-9, 2005.
6. PYYKKÖ, P. Relativistic effects in structural chemistry. **Chemical Reviews**, v. 88, n. 3, p. 563-594, 1988.
7. Belpassi, L.; Storch, L.; Quiney, H. M.; Tarantelli, F. Recent advances and perspectives in four-component Dirac-Kohn-Sham calculations. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 13, n. 27, p. 12368-12394, 2011.
8. CRAMER, C. J. **Essentials of computational chemistry: theory and models**. New York: John Wiley, 2004. 618 p.
9. HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous electron gas. **Physical Review B**, v. 136, n. 3B, p. B864-B871, 1964.
10. THOMAS, L. H. The calculation of atomic fields. **Proceedings of the Cambridge Philosophical Society**, v. 23, p. 542-548, 1927.

11. FERMI, E. A statistical method for determining some properties of the atoms and its application to the theory of the periodic table of elements. **Zeitschrift Für Physik**, v. 48, n. 1-2, p. 73-79, 1928.
12. KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. **Physical Review**, v. 140, n. 4A, p. 1133-1138, 1965.
13. KOHN, W. Nobel Lecture: Electronic structure of matter-wave functions and density functionals. **Reviews of Modern Physics**, v. 71, n. 5, p. 1253-1266, 1999.
14. KOCH, W.; HOLTHAUSEN, M. C. **A chemist's guide to density functional theory**. New York: John Wiley & Sons 2001. 528 p.
15. PERDEW, J. P.; YUE, W. Accurate and simple density functional for the electronic exchange energy - generalized gradient approximation. **Physical Review B**, v. 33, n. 12, p. 8800-8802, 1986.
16. BECKE, A. D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic-behavior. **Physical Review A**, v. 38, n. 6, p. 3098-3100, 1988.
17. LEE, C. T.; YANG, W. T.; PARR, R. G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron-density. **Physical Review B**, v. 37, n. 2, p. 785-789, 1988.
18. PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. Generalized gradient approximation made simple. **Physical Review Letters**, v. 77, n. 18, p. 3865-3868, 1996.
19. BECKE, A. D. Density-functional thermochemistry .3. The role of exact exchange. **Journal of Chemical Physics**, v. 98, n. 7, p. 5648-5652, 1993.
20. CURTISS, L. A.; RAGHAVACHARI, K.; TRUCKS, G. W.; POPLE, J. A. Gaussian-2 theory for molecular-energies of 1st-row and 2nd-row compounds. **Journal of Chemical Physics**, v. 94, n. 11, p. 7221-7230, 1991.
21. PERDEW, J. P.; WANG, Y. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation-energy. **Physical Review B**, v. 45, n. 23, p. 13244-13249, 1992.

22. STEPHENS, P. J.; DEVLIN, F. J.; CHABALOWSKI, C. F.; FRISCH, M. J. Ab-initio calculation of vibrational absorption and circular-dichroism spectra using density-functional force-fields. **Journal of Physical Chemistry**, v. 98, n. 45, p. 11623-11627, 1994.
23. SOUSA, S. F.; FERNANDES, P. A.; RAMOS, M. J. General performance of density functionals. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 111, n. 42, p. 10439-10452, 2007.
24. BECKE, A. D. Density-functional thermochemistry .2. The effect of the perdew-wang generalized-gradient correlation correction. **Journal of Chemical Physics**, v. 97, n. 12, p. 9173-9177, 1992.
25. YANAI, T.; TEW, D. P.; HANDY, N. C. A new hybrid exchange-correlation functional using the Coulomb-attenuating method (CAM-B3LYP). **Chemical Physics Letters**, v. 393, n. 1-3, p. 51-57, 2004.
26. TAWADA, Y.; TSUNEDA, T.; YANAGISAWA, S.; YANAI, T.; HIRAO, K. A long-range-corrected time-dependent density functional theory. **Journal of Chemical Physics**, v. 120, n. 18, p. 8425-8433, 2004.
27. STRANGE, P. **Relativistic quantum mechanics**. Cambridge: Cambridge University, 1998. 594 p.
28. SAUE, T.; HELGAKER, T. Four-component relativistic Kohn-Sham theory. **Journal of Computational Chemistry**, v. 23, n. 8, p. 814-823, 2002.
29. PYYKKÖ, P. Relativistic effects in chemistry: more common than you thought. **Annual Review of Physical Chemistry**, v. 63, n. 63, p. 45-64, 2012.
30. PYYKKÖ, P.; DESCLAUX, J. P. Relativity and the periodic system of elements. **Accounts of Chemical Research**, v. 12, n. 8, p. 276-281, 1979.
31. CLAVAGUERA, C.; DOGNON, J.-P.; PYYKKÖ, P. Calculated lanthanide contractions for molecular trihalides and fully hydrated ions: The contributions from relativity and 4f-shell hybridization. **Chemical Physics Letters**, v. 429, n. 1-3, p. 8-12, 2006.
32. AUTSCHBACH, J. Perspective: relativistic effects. **Journal of Chemical Physics**, v. 136, n. 15, 2012.

33. VAN STRALEN, J. N. P.; VISSCHER, L. The nuclear quadrupole moment of In-115 from molecular data. **Journal of Chemical Physics**, v. 117, n. 7, p. 3103-3108, 2002.
34. PYYKKÖ, P. Year-2008 nuclear quadrupole moments. **Molecular Physics**, v. 106, n. 16-18, p. 1965-1974, 2008.
35. PHYSICAL CHEMISTRY DIVISION COMMISSION ON MOLECULAR STRUCTURE AND SPECTROSCOPY. Nomenclature and conventions for reporting Mossbauer spectroscopic data. **Pure and Applied Chemistry**, v. 45, p. 211-216, 1976.
36. NEYENS, G. Nuclear magnetic and quadrupole moments for nuclear structure research on exotic nuclei. **Reports on Progress in Physics**, v. 66, n. 4, p. 633-689, 2003.
37. PYYKKÖ, P.; SETH, M. Relativistic effects in nuclear quadrupole coupling. **Theoretical Chemistry Accounts**, v. 96, n. 2, p. 92-104, 1997.
38. CHENG, L.; STOPKOWICZ, S.; STANTON, J. F.; GAUSS, J. The route to high accuracy in ab initio calculations of Cu quadrupole-coupling constants. **Journal of Chemical Physics**, v. 137, n. 22, p. 224302-1-8 2012.
39. HAIDUKE, R. L. A.; DA SILVA, A. B. F.; VISSCHER, L. The nuclear electric quadrupole moment of lutetium from the molecular method. **Chemical Physics Letters**, v. 445, n. 4-6, p. 95-98, 2007.
40. HAIDUKE, R. L. A. The nuclear electric quadrupole moment of hafnium from the molecular method. **Chemical Physics Letters**, v. 544, p. 13-16, 2012.
41. SREBRO, M.; AUTSCHBACH, J. Does a molecule-specific density functional give an accurate electron density? The challenging case of the cucl electric field gradient. **Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 3, n. 5, p. 576-581, 2012.
42. HAIDUKE, R. L. A.; DA SILVA, A. B. F.; VISSCHER, L. The nuclear electric quadrupole moment of antimony from the molecular method. **Journal of Chemical Physics**, v. 125, n. 6, p. 064301-1-5, 2006.
43. BAST, R.; SCHWERDTFEGGER, P. The accuracy of density functionals for electric field gradients. Test calculations for ScX, CuX and GaX (X=F, Cl, Br, I, H and Li). **Journal of Chemical Physics**, v. 119, n. 12, p. 5988-5994, 2003.

44. SCHWERDTFEGER, P.; BAST, R.; GERRY, M. C. L.; JACOB, C. R.; JANSEN, M.; KELLO, V.; MUDRING, A. V.; SADLEJ, A. J.; SAUE, T.; SOHNEL, T.; WAGNER, F. E. The quadrupole moment of the $3/2(+)$ nuclear ground state of Au-197 from electric field gradient relativistic coupled cluster and density-functional theory of small molecules and the solid state. **Journal of Chemical Physics**, v. 122, n. 12, p. 124317-1-9, 2005.

45. Belpassi, L.; Tarantelli, F.; SGAMELLOTTI, A.; GOTZ, A. W.; VISSCHER, L. An indirect approach to the determination of the nuclear quadrupole moment by four-component relativistic DFT in molecular calculations. **Chemical Physics Letters**, v. 442, n. 4-6, p. 233-237, 2007.

46. Thierfelder, C.; Schwerdtfeger, P.; Saue, T. Cu-63 and Au-197 nuclear quadrupole moments from four-component relativistic density-functional calculations using correct long-range exchange. **Physical Review A**, v. 76, n. 3, p. 034502-1-4, 2007.

47. BAST R.; JENSEN H. J. A.; SAUE T.; VISSCHER L.; BAKKEN V.; DYALL K. G.; DUBILLARD S.; EKSTRÖM U.; ELIAV E.; ENEVOLDSEN T.; FLEIG T.; FOSSGAARD O.; GOMES A. S. P.; HELGAKER T.; LÆRDAHL J. K.; HENRIKSSON J.; ILIAŠ M.; JACOB C. R.; KNECHS. T.; LARSEN C. V.; NATARAJ H. S.; NORMAN P.; OLEJNICZAK G.; OLSEN J.; PEDERSEN J. K.; PERNPPOINTNER M.; RUUD K.; SAŁEK P.; SCHIMMELPFENNIG B.; SIKKEMA J.; THORVALDSEN A. J.; THYSSEN J.; VAN STRALEN J.; VILLAUME S.; VISSER O.; WINTHER T.; YAMAMOTO S. DIRAC, a relativistic ab initio electronic structure program, Release DIRAC11. 2011. Programa de computador. Disponível em: <<http://dirac.chem.vu.nl>>. Acesso em: 20 maio 2014.

48. HAIDUKE, R. L. A.; SILVA, A. B. F. Accurate relativistic adapted Gaussian basis sets for hydrogen through xenon without variational prolapse and to be used with both uniform sphere and Gaussian nucleus models. **Journal of Computational Chemistry**, v. 27, n. 1, p. 61-71, 2006.

49. HAIDUKE, R. L. A.; DA SILVA, A. B. F. Accurate relativistic adapted Gaussian basis sets for cesium through radon without variational prolapse and to be used with both uniform sphere and Gaussian nucleus models. **Journal of Computational Chemistry**, v. 27, n. 16, p. 1970-1979, 2006.

50. VAN STRALEN, J. N. P.; VISSCHER, L. Molecular relativistic electric field gradient calculations suggest revision of the value of the nuclear electric quadrupole moment of I-127. **Molecular Physics**, v. 101, n. 13, p. 2115-2124, 2003.

51. NELDER, J. A.; MEAD, R. A simplex-method for function minimization. **Computer Journal**, v. 7, n. 4, p. 308-313, 1965.
52. NAKAJIMA, T.; HIRAO, K. Accurate relativistic Gaussian basis sets determined by the third-order Douglas-Kroll approximation with a finite-nucleus model. **Journal of Chemical Physics**, v. 116, n. 19, p. 8270-8275, 2002.
53. JACOB, C. R.; VISSCHER, L.; THIERFELDER, C.; SCHWERDTFEGGER, P. Nuclear quadrupole moment of (139) La from relativistic electronic structure calculations of the electric field gradients in LaF, LaCl, LaBr, and LaI. **Journal of Chemical Physics**, v. 127, n. 20, p. 204303-1-7, 2007.
54. Belpassi, L.; Tarantelli, F.; SGAMELLOTTI, A.; QUINEY, H. M.; VAN STRALEN, J. N. P.; VISSCHER, L. Nuclear electric quadrupole moment of gold. **Journal of Chemical Physics**, v. 126, n. 6, p. 064314-1-7, 2007.
55. SANTIAGO, R. T.; TEODORO, T. Q.; HAIDUKE, R. L. A. The nuclear electric quadrupole moment of copper. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 16, n. 23, p. 11590-11596, 2014.
56. VISSCHER, L.; DYALL, K. G. Dirac-Fock atomic electronic structure calculations using different nuclear charge distributions. **Atomic Data and Nuclear Data Tables**, v. 67, n. 2, p. 207-224, 1997.
57. VISSCHER, L. Approximate molecular relativistic Dirac-Coulomb calculations using a simple Coulombic correction. **Theoretical Chemistry Accounts**, v. 98, n. 2-3, p. 68-70, 1997.
58. EIRAS, S.; CUELBAS, C.; DE ANDRADE, J. Um estudo comparativo sobre a eficiência de estratégias quimiométricas de otimização. **Química Nova**, v. 17, p. 216-219, 1994.
59. ROUTH, M. W.; SWARTZ, P. A.; DENTON, M. B. Performance of super modified SIMPLEX. **Analytical Chemistry**, v. 49, n. 9, p. 1422-1428, 1977.
60. EIRAS, S. D. P.; COSCIONE, A. R.; CUSTÓDIO, R.; ANDRADE, J. C. D. **Métodos de Otimização em Química**. Campinas: Chemkeys, 2000. p 1-18. Disponível em: < <http://chemkeys.com/br/2000/03/18/metodos-de-otimizacao-em-quimica/>>. Acesso em: 20 maio 2014

APÊNDICE

Figura A: Regressão linear dos EFGs contra a fração de troca exata do funcional B3LYP para o índio **Figura B: Regressão linear dos EFGs contra a fração de troca exata do funcional B3LYP para o antimônio**

Figura C: Regressão linear dos EFGs contra a fração de troca exata do funcional B3LYP para o iodo **Figura D: Regressão linear dos EFGs contra a fração de troca exata do funcional B3LYP para o lutécio**

Figura E: Regressão linear dos EFGs contra a fração de troca exata do funcional B3LYP para o háfnio

Figura F: Regressão linear dos EFGs contra a fração de troca exata do funcional PBE0 para o índio

Figura G: Regressão linear dos EFGs contra a fração de troca exata do funcional PBE0 para o antimônio

Figura H: Regressão linear dos EFGs contra a fração de troca exata do funcional PBE0 para o iodo

Figura I: Regressão linear dos EFGs contra a fração de troca exata do funcional PBE0 para o lutécio

Figura J: Regressão linear dos EFGs contra a fração de troca exata do funcional PBE0 para o háfnio