AMANDA RIBEIRO GUIMARÃES

Geração, Contração e Polarização de Bases Gaussianas para
Cálculos Quânticos de Átomos e Moléculas.

Dissertação apresentada à Universidade de São Paulo, no
Instituto de Química de São Carlos, como parte dos
requisitos para a obtenção do título de mestre em Ciências.

Área de Concentração: Físico-Química

Orientador: Prof. Dr. Albérico Borges Ferreira da Silva

Exemplar revisado

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

São Carlos

2013

A meus pais Raimundo Neto Guimarães e Raimunda Maria Ribeiro e a meu irmão Alexandre Ribeiro Guimarães, pelo amor incondicional, carinho, credibilidade e incentivo.

AGRADECIMENTOS

Ao Professor Dr.Albérico Borges Ferreira da Silva, meu orientador, pela paciência e confiança em partilhar conhecimentos.

Aos amigos especiais Suzy, Cícero, Willyam, Delzianny e Glaucia, pela amizade e incentivo em minha caminhada acadêmica.

Às amigas Patrícia Raquel, Mônica e Dana.

Aos amigos LÍlianFiorini, Orlando Lima, Anderson Arandas, Aldinéia Pereira, Nayane Borges, Emmanuela Ferreira (Manu), Aline Oliveira, Joice Jaqueline e Virgínia Gonzaga, por tornarem melhores e mais divertidos meus dias em São Carlos.

À amiga Andressa Borba e família.

Aos amigos de laboratório Glaucio, Estevão, Milena, Régis, Luís, Tiago, Rafael e Ronaldo, pela ajuda e companheirismo.

Ao Dr. Ednilson Orestes e ao Professor Dr. Ricardo Celeste, pelos preciosos ensinamentos em química quântica computacional.

À CAPES, pela bolsa concedida.

“Não leve essa aula muito a sério... apenas relaxe e desfrute dela. Vou contar para você como a natureza se comporta. Se admitir que ela apenas manifesta tal comportamento, você a considerará encantadora e cativante. Não fique dizendo para si mesmo: mas como ela pode ser assim? Porque, nesse caso, você entrará num beco sem saída, do qual ninguém ainda escapou. Ninguém sabe porque a natureza pode ser assim.”

Richard Feynman

Prêmio Nobel de Física 1965

RESUMO

Muitos grupos de pesquisa já trabalharam com o desenvolvimento de conjuntos de bases, no intuito de obter melhores resultados em tempo e custo de cálculo computacional reduzidos. Para tal finalidade, o tamanho e a precisão são fatores a ser considerados, para que o número de funções do conjunto gerado proporcione uma boa descrição do sistema em estudo, num tempo de convergência reduzido. Esta dissertação tem como objetivo apresentar os conjuntos de bases obtidos pelo Método da Coordenada Geradora, para os átomos Na, Mg, Al, Si, P, S e Cl, e avaliar a qualidade de tais conjuntos pela comparação da energia eletrônica total, em nível atômico e molecular. Foi realizada uma busca para a obtenção do melhor conjunto contraído e do melhor conjunto de funções de polarização. A qualidade do conjunto gerado foi avaliada pelo cálculo DFT-B3LYP, cujos resultados foram comparados aos valores obtidos por cálculos que utilizam funções de bases conhecidas na literatura, tais como: cc-pVXZ do Dunning e pc-n do Jensen. Pelos resultados obtidos, pode-se notar que os conjuntos de bases gerados neste trabalho, denominados MCG-3d2f, podem representar sistemas atômicos ou moleculares. Tanto os valores de energia quanto os de tempo computacional são equivalentes e, em alguns casos, melhores que os obtidos aqui com os conjuntos de bases escolhidos como referência (conjuntos de Dunning e Jensen).

Palavras-chave: Método da Coordenada Geradora, Discretização Integral Polinomial, Contração, Polarização, Energia Eletrônica.

ABSTRACT

Many research groups have been working with the development of basis sets in order to get the best results in reduced time and cost of computational calculation. It is known that for such purpose, size and accuracy are the primary factors to be considered, so that the number of the generated set of functions allows a good description of the system being studied in a small convergence time. This essay aims to present the basis sets obtained by the Generator Coordinate Method for the atoms Na, Mg, Al, Si, P, S and Cl, as well as evaluating the quality of such clusters by comparing the electron energy at atomic and molecular levels. A research was also performed to obtain the best set contracted as well as the best set of polarization functions. The quality of the generated set was evaluated by calculating DFT-B3LYP results, which were compared to values obtained through calculation using basis functions such as cc-pVXZ of Dunning and pc-n of Jensen. It can be noted, from the results obtained, that the basis sets generated in this study, named MCG-3d2f, may well represent atomic or molecular systems. Energy values and the computational time are equivalent and in some cases, even better than those obtained with the sets of bases chosen here as reference sets (Dunning and Jensen).

Keywords: Generator Coordinate Method, Integral Polynomial Discretization, Contraction, Polarization, Electronic Energy.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Esquema computacional de um cálculo HF e DFT.	30
Figura 2 - Porcentagem de publicações que utilizaram o funcional B3LYP entre os anos de 2001-2017.	31
Figura 3 - Sequência dos cálculos que foram efetuados com os respectivos programas utilizados em cada etapa.	32
Figura 4 - Comparação da energia da base gerada com o Hartree-Fock numérico.....	34
Figura 5 - Comparativo entre os valores de energia das diferentes polarizações.....	35
Figura 6 - Comparação entre os tempos computacionais calculados para cada molécula com as bases cc-pv5z e MCG-3d2f.	37
Figura 7 - Comparação entre os tempos computacionais calculados para cada molécula com as bases pc-3, pc-4 e MCG-3d2f.....	38
Figura 8 - Comparação entre os tempos computacionais calculados com o funcional BMK para cada molécula com as bases pc-3, pc-4 e MCG-3d2f.....	40
Figura 9 - Comparação entre os tempos computacionais calculados com o funcional M06L para cada molécula com as bases pc-3, pc-4 e MCG-3d2f.....	41

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Tamanho dos conjuntos cc-pVXZ para os átomos da primeira fila da tabela periódica.	18
Tabela 2 - Tamanho dos conjuntos cc-pVXZ para os átomos da segunda fila da tabela periódica.	18
Tabela 3 - Tamanho dos conjuntos pc-n para os átomos da primeira fila.	19
Tabela 4 - Tamanho dos conjuntos pc-n para os átomos da segunda fila.	19
Tabela 5 - Número de funções primitivas para os átomos de Na até o Ar.	33
Tabela 6 - Funções s e p primitivas e contraídas.	34
Tabela 7 - Energias eletrônicas calculadas com os conjuntos de bases cc-pv5z e MCG-3d2f.	36
Tabela 8 - Energias eletrônicas calculadas com os conjuntos de bases pc-3 e pc-4 de Jensen e com o conjunto MCG-3d2f.	37
Tabela 9 - Valores da energia eletrônica para as bases MCG-3d2f, pc-3 e pc-4 calculadas com o funcional híbrido BMK.	39
Tabela 10 - Valores da energia eletrônica para as bases MCG-3d2f, pc-3 e pc-4 calculadas com o funcional híbrido M06L.	40

LISTA DE SIGLAS

HF Hartree-Fock

STFs Slater Type Function

GTFs Gaussian Type Functions

DFT Teoria Funcional da Densidade

MCG Método da Coordenada Geradora

CG Coordenada Geradora

GHW-HF Griffin-Hill-Wheeler-Hartree-Fock

DV Discretização Variacional

DI Discretização Integral

DIP Discretização Integral Polinomial

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	11
1.1	Funções de bases	11
1.1.1	Funções do tipo Slater	13
1.1.2	Funções do tipo Gaussiana	14
1.2	Funções de Polarização	15
1.3	Critério para adaptação dos Conjuntos de bases: O Método Variacional.....	16
1.4	O Desenvolvimento de funções de bases	17
1.4.1	As considerações de Dunning	17
1.4.2	O trabalho de Jensen.....	18
2.	OBJETIVO.....	21
3.	METODOLOGIA	22
3.1	O Método da Coordenada Geradora.....	22
3.2	A Discretização Integral e a Troca de Rótulos	24
3.2.1	A Discretização Integral Polinomial	26
3.3	A Contração de Bases.....	27
3.4	A Polarização de Bases.....	28
3.5	Teoria do Funcional da Densidade	28
4.	RESULTADOS E DISCUSSÕES	31
5.	CONCLUSÕES	42
	REFERÊNCIAS	43
	APÊNDICE	48

1. INTRODUÇÃO

O método Hartree Fock (HF) é um dos mais utilizados para descrever a estrutura eletrônica de átomos e moléculas. Apesar dos resultados obtidos, vale ressaltar que a função de onda HF não consegue descrever o movimento correlacionado dos elétrons, além de não considerar o efeito relativístico. A solução adotada para contornar tais restrições e obter um bom cálculo HF está em escolher, primeiramente, o conjunto de bases adequado ao sistema em estudo e, a partir daí, fazer as devidas correções.

Um cálculo HF atômico pode ser resolvido numericamente. As dificuldades surgem com o aumento do número de elétrons e torna-se até impraticável com o aumento da complexidade do sistema, como é o caso molecular [1]. Esse problema foi viabilizado por D.R. Roothaan [2] que propôs, em 1951, a representação dos orbitais de Hartree-Fock como uma combinação linear de um conjunto completo de funções conhecidas, denominada Função de Base [3].

Desde o sucesso da contribuição de Roothaan, a busca por conjuntos de bases que melhor representem os diversos sistemas, e que possam ser estudados com a utilização de cálculos quânticos, tem sido intensa. Em anos de pesquisa, percebe-se que a precisão dos cálculos das propriedades físicas e químicas de sistemas atômicos e moleculares, obtidos pelo formalismo Hartree-Fock, depende da escolha adequada do conjunto de funções de bases. Para isso, deve-se fazer a seguinte pergunta:

- Quantas e quais funções matemáticas devem e podem ser utilizadas para representar o sistema em estudo?

Este trabalho procura responder a essa pergunta, tomando como ponto de partida a geração e a manipulação dessas funções de bases, de tal modo que seu uso resulte em boa descrição do sistema de interesse e em redução de tempo e de custo computacional.

1.1 Funções de bases

A qualidade dos cálculos HF depende da escolha do conjunto de bases que melhor representará os orbitais atômicos e moleculares. Por sua importância, tal escolha não pode ser feita de forma aleatória. Alguns critérios devem ser considerados para orientar o investigador na realização da melhor seleção do tipo e do número de funções de bases.

Segundo Morgon *et al.* [4], a escolha do conjunto de bases depende, normalmente, de três critérios:

- as funções de bases devem propiciar a obtenção de propriedades físicas compatíveis com as observadas experimentalmente, desde que a aproximação Hartree-Fock-Roothaan seja suficiente para representar de forma adequada a distribuição eletrônica;
- a quantidade de funções de bases deve corresponder a uma série completa ou próxima disso (conjunto completo);
- quanto ao aspecto computacional, a determinação de todas as integrais necessárias ao cálculo da propriedade a ser investigada deve ser obtida sem grande dificuldade.

A abordagem mais simples, considerada econômica (em relação à economia de tempo computacional), consiste em utilizar uma base mínima, onde uma única função da base irá representar cada um dos orbitais atômicos ocupados. Por exemplo, uma base mínima para o CH_4 consiste em nove funções, das quais quatro representarão os quatro orbitais $1s$ e uma função para cada um dos orbitais $1s$, $2s$, $2p_x$, $2p_y$ e $2p_z$ do carbono[5].

Com o objetivo de aumentar a concordância entre os valores calculados e os obtidos experimentalmente, pode-se recorrer ao aumento do número de funções de bases.

- **DOUBLE-ZETA**

O número de funções utilizadas é exatamente o dobro das utilizadas em uma base mínima.

- **TRIPLE-ZETA**

Como o nome sugere cada função da base mínima é representada por uma combinação linear de três funções de bases. Assim, para o caso do CH_4 , cada uma das nove funções é representada pela combinação linear de três funções de bases mínima, totalizando 27 funções.

- **SPLIT-VALENCE**

Nesta base, os orbitais são, inicialmente, classificados como os que pertencem à camada interna (caroço) e os da camada externa (valência). Definido isso, cada orbital de valência passa a ser representado por uma função e os de caroço, por duas.

Desse tratamento matemático diferenciado, dado a cada parte do sistema (atômico ou molecular), surgem os diversos conjuntos de funções como, por exemplo, a 3-21G. Usar um conjunto como esse nada mais é do que calcular a camada interna do sistema

com três funções (gaussianas) e subdividir a camada valência em interna e externa, tratando-as com duas e uma funções gaussianas, respectivamente [6].

As primeiras funções utilizadas em cálculos quânticos computacionais foram as do tipo hidrogenóides, geradas para resolver a equação de Hartree-Fock para átomos monoelétrônicos, cuja forma é:

$$X_{nlm}(r, \theta, \varphi) = R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta, \varphi) \quad (1)$$

Sendo:

$$R_{nl}(r) = r^l \exp\left(-\frac{Zr}{n}\right) \beta_{n+l}^{2l+1}\left(\frac{2Zr}{n}\right) \quad (2)$$

onde β_{n+l}^{2l+1} são os chamados polinômios associados de Laguerre de grau $n-l-1$ e de ordem $2l + 1$.

A justificativa para o uso dessas equações está no fato de elas aparecerem naturalmente como resultado da solução da equação de Schrödinger. A dificuldade computacional em usar esta equação surge com o aumento do número quântico n , além de dificultar a avaliação das integrais encontradas.

A busca por novas funções que pudessem melhor descrever tanto os sistemas atômicos quanto os moleculares resultou nos conjuntos de funções STFs e GTFs, que serão discutidos a seguir, com mais detalhes.

1.1.1 Funções do tipo Slater

As funções de Slater [7] ou STFs são semelhantes às funções hidrogenóides, diferindo delas na parte radial que é substituída por:

$$R_n(r, \xi) = N(n, \xi) r^{n-1} \exp(-\xi r) \quad (3)$$

Sendo N um fator de normalização:

$$N(n, \xi) = \frac{\left(\frac{2}{\xi}\right)^{\frac{n+1}{2}}}{[(2n)!]^{1/2}} \quad (4)$$

Na equação proposta por Slater, o parâmetro ξ corresponde ao expoente orbital e pode ser ajustado em função de algum critério predeterminado (ajustado variacionalmente para a obtenção da menor energia).

Tanto as funções hidrogenóides quanto as de Slater são soluções da equação de Schrödinger. O que difere uma da outra é o tipo de potencial com o qual cada uma delas foi gerada [4]. Enquanto a equação para o potencial das funções hidrogenóides é

$$V = -\frac{Z}{r} \quad (5)$$

para as STFs, o potencial é obtido por

$$V = -\frac{\zeta n}{r} + [n(n-1) - (l+1)]/(2r^2) \quad (6)$$

As STFs descrevem com excelência propriedades físicas e químicas de átomos, mas não apresentam o mesmo desempenho quando se trata de moléculas, uma vez que as integrais multicêntricas, que surgem no cálculo, tornam-se de difícil solução numérica. Nesse ponto, necessitava-se de um conjunto de funções que pudessem descrever satisfatoriamente não apenas os sistemas atômicos, mas também os sistemas moleculares.

1.1.2 Funções do tipo Gaussiana

Com o intuito de simplificar as integrais multicêntricas, Boys [8] e colaboradores propuseram, em 1950, a utilização de Funções do tipo Gaussianas (GTFs) no lugar de STF. A parte radial foi modificada para:

$$R_n(r, \alpha) = N(n, \alpha) r^{n-1} e^{-\alpha^2 r^2} \quad (7)$$

sendo:

$$N(n, \alpha) = 2^{n+1} \alpha^{(2n+1)/4} [(2n-1)!]^{1/2} (2\pi)^{-1/4} \quad (8)$$

As regiões próximas ao núcleo não são bem descritas por GTFs, o que limita a representação eficaz do orbital atômico nesses pontos. A solução encontrada para contornar o problema foi fazer a combinação linear de várias gaussianas X_o :

$$\psi = \sum_{o=1}^N c_{om} X_o$$

(9)

A vantagem de se trabalhar com GTFs, consiste no fato de que a combinação linear de várias funções gaussianas pode ser representada por uma única função gaussiana, cujo processo denomina-se contração. Essa propriedade é importante, pois, como já foi dito, é necessário um número muito maior de funções gaussianas para a descrição mais efetiva de certos pontos do espaço. O processo de contração reduz a quantidade de integrais necessárias ao cálculo, o que resulta na diminuição do número de coeficientes c_{om} a ser otimizados e, conseqüentemente, na diminuição do tempo computacional.

1.2 Funções de Polarização

Os conjuntos de bases podem ser melhorados com o acréscimo de novas funções. Os orbitais atômicos são distorcidos, ou seja, polarizados pelos átomos adjacentes, quando as ligações formam as moléculas. A adição de novas funções ditas de polarização ao conjunto de função de base resulta em uma correção do cálculo que então levará em consideração eventuais polarizações ou distorções na estrutura eletrônica.

As funções de polarização são aquelas com valores maiores, de momento angular (l). Para os átomos no estado fundamental da primeira e segunda fila, é necessária apenas uma base com funções s para se obter bons valores de energia. Porém, quando se trata de moléculas resultantes da junção de dois desses átomos (N_2 , por exemplo), funções com valores maiores que l ($d, f, \dots$) devem ser adicionadas à base, para a obtenção de melhores resultados. Segue, então, que, para o átomo de hidrogênio, a descrição para o estado fundamental requer apenas as funções s . Funções $p, d, \text{etc.}$, centradas no hidrogênio, para o cálculo molecular, são consideradas funções de polarização [9].

Na prática, as funções de polarização são representadas nos programas computacionais pela adição de um ou dois asteriscos à função de base. Para uma função genérica do tipo $m\text{-}npG$ (m gaussianas contraídas em uma para o caroço, n gaussianas contraídas em uma para a camada de valência interna e p gaussianas para a camada de valência externa), a adição de funções de polarização do tipo d , para átomos diferentes

do hidrogênio, produz uma base $m-npG^*$; a adição complementar de funções de polarização do tipo p , para os átomos de hidrogênio, produz uma base $m-npG^{**}$ [5,6].

1.3 Critério para adaptação dos Conjuntos de bases: O Método Variacional

Após a escolha do tipo de funções de bases, o próximo passo é buscar ferramentas que ajudem a adaptar essas funções ao sistema de interesse. Para isso, é necessário definir o critério de ajuste.

Tanto as GTFs quanto as STFs possuem parâmetros (α e ξ , respectivamente) que podem ser ajustados a partir de um critério predeterminado. Em geral, o critério mais adotado é fundamentado no princípio variacional, cuja descrição é a seguinte:

Dada uma função de onda aproximada aceitável, o valor médio da energia, calculado a partir desta função, é sempre maior que a energia verdadeira do nível fundamental [10].

Verifica-se que

$$W[\psi_{arb}] \equiv \frac{\langle \psi_{arb} | H | \psi_{arb} \rangle}{\langle \psi_{arb} | \psi_{arb} \rangle} = \frac{\int \psi_{arb}^* H \psi_{arb} d\tau}{\int \psi_{arb}^* \psi_{arb} d\tau} \geq E_0 \quad (10)$$

em que $W[\psi_{arb}]$ é o funcional de ψ_{arb} e E_0 é a energia verdadeira do estado fundamental do sistema, tal que [11]

$$\hat{H}\psi_0 = E\psi_0 \quad (11)$$

O método variacional guia-nos ao entendimento de que o que se procura são funções de onda capazes de minimizar a energia média calculada[12]. Partindo desse pressuposto, entende-se que os parâmetros α e ξ devem ser ajustados, para que as GTFs e as STFs possam resultar em funções de onda que forneçam a menor energia possível. Desse modo, o resultado do cálculo tenderá a valores próximos ao da energia no estado fundamental.

Vale ressaltar que a possibilidade de criar qualquer função de onda, com qualquer conjunto de base, não torna uma tarefa simples a busca pelo melhor tipo de função de base e do número ideal de funções a serem utilizadas. Existe um número infinito de possibilidades que resultam em funções de onda, com ótimos valores semelhantes ou tendendo a um limite inferior (valores da energia no estado fundamental). Alguns aspectos, tais como o custo computacional, devem ser avaliados, mesmo que todas essas

possibilidades sejam consideradas adequadas [11]. A geração de funções de bases é uma tarefa onerosa e exige uma busca cuidadosa da melhor maneira de se obter funções que forneçam valores mínimos de energia, com tempo e custo computacional reduzidos.

1.4 O Desenvolvimento de funções de bases

1.4.1 As considerações de Dunning

Conjuntos de bases têm sido cuidadosamente desenvolvidos com o intuito de descrever adequadamente o sistema de interesse. O tamanho e a precisão são os principais critérios levados em consideração, uma vez que o custo computacional de cálculos atômicos e moleculares cresce de acordo com o número de funções de bases, numa escala de aproximadamente N^4 para cálculos Hartree-Fock e N^5 para a teoria de perturbação de segunda ordem. Esse número tende a crescer com o aumento da precisão do método [13].

A descrição teórica de propriedades, tais como energias de ligação, afinidades eletrônicas, energias de ionização, etc., exige que os efeitos de correlação sejam incluídos nos cálculos de estrutura eletrônica. Esta correlação instantânea no movimento dos elétrons foi estudada por Dunning e colaboradores. Tais efeitos provaram ser um dos problemas mais desafiadores, quando se estuda a estrutura eletrônica [14].

Os efeitos de correlação são descritos por configurações de dois ou mais elétrons, promovidos dos orbitais de valência para orbitais virtuais. Com o aumento de tais configurações, há também o aumento do tamanho dos conjuntos de bases. Dunning também objetivou diminuir o número de funções de bases (tomando como referência o tamanho dos conjuntos de bases disponíveis na época) que seriam necessárias para atingir um dado nível de precisão.

A premissa deste trabalho surgiu com Almlöf, Taylor e colaboradores [15]. Eles afirmaram que conjuntos de bases de orbitais naturais, derivados de cálculos atômicos correlacionados, fornecem uma excelente descrição dos efeitos de correlação molecular. Dunning, por sua vez, além de desenvolver um cuidadoso estudo dos efeitos de correlação, alcançou uma maior flexibilidade. Incorporando o método geral de contração proposto por Raffeneti[16] e a inclusão de funções de polarização, tornou possível melhorar a energia de correlação, tal como descrito por Hashimoto[17].

Os conjuntos de bases gerados por Dunning foram determinados em nível Hartree-Fock. Todo esse trabalho resultou no conjunto denominado cc-pVXZ (X= D, T, Q...),

cujas expansões se dão de forma sistemática (double-zeta, triple-zeta, quadruple-zeta...). A cobertura dos espaços atômicos, radiais e angulares aproximam-se do limite de um conjunto completo, isto é, $X \rightarrow \infty$ para cc-pVXZ. Para os conjuntos s e p dos átomos da primeira e segunda filas, por exemplo, as funções cc-pVXZ são dispostas conforme as tabelas 1 e 2.

Tabela 1 - Tamanho dos conjuntos cc-pVXZ para os átomos da primeira fila da tabela periódica.

Conjuntos sp			
	Primitivas	Contração	Polarização
cc-pVDZ	(9s4p)	[3s2p]	(1d)
cc-pVTZ	(10s5p)	[4s3p]	(2d1f)
cc-pVQZ	(12s6p)	[5s4p]	(3d2f1g)
cc-pv5z	(14s8p)	[6s5p]	(4d3f2g1h)

Tabela 2 - Tamanho dos conjuntos cc-pVXZ para os átomos da segunda fila da tabela periódica.

Conjuntos sp			
	Primitivas	Contração	Polarização
cc-pVDZ	(12s8p)	[4s3p]	(1d)
cc-pVTZ	(15s9p)	[5s4p]	(2d1f)
cc-pVQZ	(16s11p)	[6s5p]	(3d2f1g)
cc-pv5z	(20s12p)	[7s6p]	(4d3f2g1h)

1.4.2 O trabalho de Jensen

Para a maioria dos conjuntos de bases conhecidos na literatura, os coeficientes e expoentes de contração foram obtidos por meio da metodologia Hartree-Fock. Os conjuntos pc-n ($n=1, 2, 3$ e 4) [18-20], propostos por Jensen e colaboradores, foram criados para cálculos que utilizam o método do Funcional da Densidade e o funcional BLYP para a obtenção dos parâmetros (expoentes e coeficientes) [18].

O processo baseia-se em otimizar, em nível atômico, as funções do tipo s e p (tomando os átomos da primeira e segunda filas da tabela periódica) e, em nível molecular, as funções de polarização. Para melhorar o desempenho dos conjuntos de bases, adotou-se o processo de contração das funções s e p, seguindo a metodologia da contração geral. Segundo Jensen, os conjuntos de bases pc-n (Tabela 2) fornecem uma maneira sistemática de convergir para o limite dos conjuntos de bases. Seu desempenho

chega a ser comparável ou melhor que as alternativas existentes com o número semelhante de funções [21]. As Tabelas 3 [18] e 4 [21] mostram o tamanho, a contração e a polarização das bases de Jensen, para os átomos da primeira e segunda filas da tabela periódica.

Tabela 3 - Tamanho dos conjuntos pc-n para os átomos da primeira fila.

Conjuntos s e p			
	Primitivas	Contração	Polarização
pc-0	(5s 3p)	[3s2p]	
pc-1	(7s 4p)	[3s2p]	1d
pc-2	(10s 6p)	[4s3p]	2d1f
pc-3	(14s 9p)	[6s5p]	4d2f1g
pc-4	(18s 11p)	[8s7p]	6d3f2g1h

Tabela 4 - Tamanho dos conjuntos pc-n para os átomos da segunda fila.

Conjuntos s e p			
	Primitivas	Contração	Polarização
pc-0	(8s 6p)	[4s3p]	
pc-1	(11s 8p)	[4s3p]	1d
pc-2	(13s 10p)	[5s4p]	2d1f
pc-3	(17s 13p)	[6s5p]	4d2f1g
pc-4	(21s 16p)	[7s6p]	6d3f2g1h

Inicialmente, pensou-se em comparar os resultados obtidos somente com os conjuntos de funções de base de Dunning e com as também muito conhecidas funções de base de Pople [22-23]. Os primeiros resultados mostraram que as clássicas funções de Pople destacavam-se em tempo computacional, mas deixava a desejar quando as energias eletrônicas eram comparadas com as funções geradas aqui neste trabalho. Deste modo, escolheu-se as para fins comparativos, as funções de base de Jensen e de Dunning as quais apresentaram resultados equivalentes (valores de energia eletrônica total e tempo computacional) aos obtidos pelo Método da Coordenada Geradora apresentados aqui neste trabalho.

Outra justificativa que nos levaram a escolher estes dois conjuntos de bases dentre tantos outros conhecidos, está nos excelentes resultados que estas bases têm

fornecido em inúmeros trabalhos da literatura [24-34]. Os conjuntos de Dunning são praticamente considerados clássicos com inúmeras citações as bases de Jensen tem se destacado principalmente em cálculos DFT, usando o funcional de troca-correlação B3LYP.

2. OBJETIVO

O objetivo desta dissertação é gerar conjuntos de bases, por meio do Método da Coordenada Geradora, juntamente com a técnica de Discretização Polinomial Integral, para os átomos pertencentes à segunda fila da tabela periódica. Buscar-se-á a melhor contração e as funções de polarização mais adequadas para cada conjunto de base atômica obtido, visando obter energia eletrônica, em nível atômico e molecular, mais próxima aos parâmetros de referência identificados neste trabalho.

3. METODOLOGIA

Este trabalho foi dividido em quatro etapas de cálculos:

1) Geração dos Conjuntos de bases

O programa ATOMSCF[35] foi utilizado para gerar os conjuntos de bases e tem como base teórica o Método da Coordenada Geradora. Ele foi modificado para que o tratamento dado às integrais pudesse ser feito através da Discretização Integral Polinomial.

2) Contração da Base

Nesta etapa, algumas funções foram eliminadas dos conjuntos de bases e, para isso, utilizou-se o programa CONTRACT[36], que trabalha orientado pelos conceitos de contração propostos por Davidson.

3) Polarização da Base

Neste trabalho, as funções de polarização serão obtidas a partir da simples escolha de alguns expoentes da própria função de base primitiva. Este procedimento vem sendo testado pelo grupo e discutido no trabalho de Maringolo [37], cujo método pode substituir de forma eficaz o dispendioso procedimento de otimização computacional.

4) Testes Moleculares

O programa GausView5 foi utilizado para o desenho das moléculas e o GAUSSIAN 09[38], para a realização dos cálculos. O método utilizado para testar a qualidade das bases foi o DFT e o funcional B3LYP[39].

As bases teóricas citadas aqui serão apresentadas e discutidas nas seções subsequentes.

3.1 O Método da Coordenada Geradora

Em 1986, Mohallem, Dreizler e Trsic [40] propuseram uma alteração nas equações de Griffin-Wheeler, que hoje nos permitem gerar bases universais de qualidade excelente para cálculos atômicos e moleculares. Desse modo, nasceu o Método da Coordenada Geradora (MCG). Inicialmente, o MCG objetivava relacionar o movimento coletivo dos elétrons com o movimento das partículas individuais. Em 1957, Griffin e Wheeler[28] propuseram a formulação variacional, com aplicação direta a estados ligados. Em meados dos anos 70, houve uma tentativa de aplicar o MCG em problemas de espalhamento e nas reações nucleares, cujo resultado deixou a desejar

quanto aos aspectos coletivos do núcleo. Posteriormente, Wong fez a correspondência entre o MCG e a equação de Schrödinger, em um espaço truncado, e tornou-o um método de aplicação geral [41,42].

A função de onda, tentativa apresentada por Hill e Wheeler, e, posteriormente, simplificada por Griffin e Wheeler, é dada por:

$$\psi(r_1 \dots r_N) = \int_0^\infty \phi(r, \alpha) f(\alpha) d\alpha \quad (12)$$

onde $\phi(r, \alpha)$ (orbital do tipo Slater ou Gaussiano dependente de α) é a função geradora e α e r são, respectivamente, as coordenadas geradora e espacial. As funções peso $f(\alpha)$, inicialmente desconhecidas, devem ser determinadas de modo a minimizar a energia total no espaço das coordenadas α e r [9, 43-44].

De modo iterativo, a formulação proposta da função tentativa segue os seguintes passos:

- a) o potencial sentido pelas partículas é trocado por um potencial fictício V ;
- b) resolve-se a equação para as partículas individuais, movendo-se sob esse potencial;
- c) monta-se o determinante de Slater, que constitui a função de onda geradora $\phi(r, \alpha)$, para a solução do problema de muitos corpos.

A transformação integral é constituída pela função geradora (tentativa) e pela função peso $f(\alpha)$. Esta última, uma vez determinada, leva a uma expressão para a função de onda de muitos corpos, $\psi(r_1 \dots r_N)$. A solução da equação de Schroedinger, juntamente com um operador Hamiltoniano, caracterizam o sistema em estudo.

Para o sucesso da aplicação do Método da Coordenada Geradora, algumas considerações devem ser feitas:

- deve-se verificar o grau de liberdade do sistema, para que saibamos quais coordenadas geradoras (CG) são mais importantes; tomando como exemplo o estudo de problemas de espalhamento, adota-se como CG a distância entre os núcleos que colidem;
- as funções geradoras devem ser escolhidas de acordo com as condições de contorno do problema em questão, de modo que haja semelhança entre os dois;
- as funções escolhidas devem ser bem comportadas;

- deve-se verificar inicialmente se a função de onda de muitos corpos possui solução analítica e, se isso não for possível, escolhe-se um procedimento numérico adequado.

Vale ressaltar que as soluções analíticas para as equações de Griffin e Wheeler são escassas na literatura e, em geral, o tratamento matemático adotado consiste em utilizar técnicas de discretização ou a aproximação do recobrimento gaussiano[9-45].

Tomando como base o Método da Coordenada Geradora, Mohallem, Dreizler e Trisc apresentaram uma nova formulação para as equações de Hartree-Fock que denominaram Método da Coordenada Geradora Hartree-Fock. Suas equações são conhecidas como equações de Griffin-Wheeler-Hartree-Fock (GHW-HF) e são representadas por:

$$\int [F(\alpha, \beta) - \varepsilon_i S(\alpha, \beta)] f_i(\beta) d\beta = 0 \quad i = 1, 2, 3, \dots, m \quad (13)$$

Onde F e S são, respectivamente, os núcleos de Fock e de recobrimento [30]. As soluções das equações de GHW-HF são obtidas, partindo-se de uma função peso inicial e de um critério de convergência arbitrário, tomado inicialmente, que fornecem as energias orbitais ξ e as funções peso $f(\alpha)$ [9,43,47]. Para sistemas simples como o átomo de hidrogênio, é possível obter uma solução analítica das equações de GHW-HF[42]. Porém, os sistemas multieletrônicos exigem um tratamento mais cuidadoso em que as integrais envolvidas são avaliadas por técnicas de discretização.

3.2 A Discretização Integral e a Troca de Rótulos

Como não há um suporte matemático para a resolução das equações GHW-HF, adotou-se o procedimento de fornecer às integrais valores ótimos nos pontos que as discretizam. Para as equações de GHW-HF, esses pontos são os valores da coordenada geradora α , que são os mesmos expoentes de uma GTF (ou o ξ de uma STF).

Nos processos usuais de discretização, os α podem ser ajustados de modo a minimizar a energia total. Esse procedimento é denominado de Discretização Variacional (DV) e leva às equações de Roothaan [46]. O problema da aplicação de uma DV consiste no fato de que, quando escolhemos os expoentes que minimizam a energia, também estamos otimizando estes mesmos expoentes para a melhor obtenção do orbital 1s (energeticamente mais importante). Com isso, os valores médios da energia dos demais orbitais são prejudicados.

Em uma proposta apresentada por Mohallen, denominada de Discretização Integral (DI) [48], o processo de solução das equações de autovalores foi acoplado à escolha dos parâmetros da função peso $f(\alpha)$, explorando uma representação contínua do MCG, o que evita a otimização de cada um dos pontos de discretização. Os pontos de discretização, agora, são determinados pela escolha de N pontos igualmente espaçados que preenchem o intervalo de integração, levando em conta a importância dos diferentes $f(\alpha)$ e, de forma simultânea. As equações de GHW-HF são resolvidas com o seu caráter integral preservado. Usar a DI é vantajoso por evitar a otimização de parâmetros não lineares e, assim, diminuir o tempo computacional, além de construir as melhores funções de onda, ao preencher de forma mais efetiva o intervalo de integração.

Quando se trabalha com funções de Slater, o processo de escolha dos pontos discretizados, igualmente espaçados (DI), é suficiente para cobrir a grande região do intervalo de integração para as funções $f(\alpha)$. No entanto, observa-se um comportamento diferente nas GTFs. Elas são muito espalhadas e tendem a decair de modo extremamente lento, à medida que α cresce.

Esta característica das GTFs foi contornada por Mohallen, que acrescentou uma Troca de Rótulos à DI, para o espaço da coordenada geradora α da forma:

$$\Omega = \frac{\ln \alpha}{A}, \quad A > 1 \quad (14)$$

Onde A é um fator escalar a ser determinado numericamente, cujo valor ótimo encontrado foi 6,0[49]. A troca de rótulos torna as GTFs mais suaves e estreitas, podendo agora ser adequadamente discretizadas com pontos igualmente espaçados no espaço Ω , mesmo num intervalo de integração compreendido entre $(+\infty \text{ e } -\infty)$ [45].

Como já foi dito, ao utilizarmos a DI, o intervalo de integração de cada simetria atômica deve ser coberto por pontos igualmente espaçados. Para cada simetria atômica, constrói-se uma malha de pontos Ω_n de modo que:

$$\Omega_n = \Omega_{\min} + (N - 1)\Delta\Omega \quad (15)$$

Onde N é o número de pontos de discretização e $\Delta\Omega$ o intervalo de integração que define o tamanho da base.

As equações de GHW-HF são obtidas através da minimização da energia total em relação à função peso $f(\alpha)$. A Troca de Rótulos, acoplada à DI, conduz a um conjunto de coordenadas geradoras $\Omega, \{\Omega_N\}$ que correspondem ao conjunto de

expoentes α , $\{\alpha_i\}$. Com essas duas afirmações, passamos a entender que, para obtermos o melhor conjunto de integração ($\Omega_{\min}, \Delta\Omega$ e N), teremos as melhores $f(\alpha)$ e, conseqüentemente, a menor energia.

Com MCG-HF foi possível estabelecer um único conjunto de funções de bases GTFs e STFs, que podem ser usadas universalmente em cálculo de propriedades atômicas e moleculares, para o estado fundamental e excitado de átomos neutros, ânions e cátions do Hidrogênio até para o Xenônio [46].

3.2.1 A Discretização Integral Polinomial

A DI original é uma preciosa ferramenta para a construção de conjuntos de bases de alta qualidade. Porém, o fato de os pontos gerados serem igualmente espaçados, abre uma significativa lacuna nesta estratégia, no caso da construção de conjuntos de bases para átomos mais pesados ou na construção de conjuntos de bases de menor dimensão [50].

Com o intuito de construir conjuntos de bases de menor tamanho e melhor qualidade, buscou-se o aprimoramento da DI com uma nova proposta de discretização, por meio de uma expansão polinomial da equação 15, que agora adquire a forma:

$$\Omega_n = \Omega_{\min}^{(w)} + \Delta\Omega_1^w(N-1) + \Delta\Omega_2^w(k-1)^2 + \Delta\Omega_3^w(k-1)^3 + \dots + \Delta\Omega_q^w(k-1)^q \quad (16)$$

onde w é a simetria do sistema a ser descrito.

Os expoentes α das GTFs serão encontrados por meio da relação:

$$\alpha_N^{(w)} = \exp A \{ \Omega_N^{(w)} + \Delta\Omega_1^w(N-1) + \Delta\Omega_2^w(N-1)^2 + \Delta\Omega_3^w(N-1)^3 + \dots + \Delta\Omega_q^w(N-1)^q \}^{(w)} \quad (17)$$

Este novo método recebeu o nome de Discretização Integral Polinomial (DIP) e possui a vantagem de construir conjuntos de bases mais flexíveis e menores, o que refletirá na redução do custo computacional, sem comprometer a qualidade do conjunto [51].

O programa ATOM-SCF, que será uma das principais ferramentas computacionais utilizadas na execução deste trabalho, gera as funções de bases por meio da técnica de DIP. Vale ressaltar que a discretização integral polinomial parte do pressuposto de que a camada de valência é mais bem descrita quando os pontos não são igualmente espaçados. Assim, não há necessidade de muitas funções de polarização para cobrir essa região e isso refletirá no tempo e no custo computacional.

3.3 A Contração de Bases

No processo de geração de um bom conjunto de bases, alguns fatores devem ser considerados, de modo que o pesquisador consiga moldar bases que forneçam uma boa descrição do sistema em estudo em menor tempo e baixo custo computacional. Observa-se que a qualidade de um conjunto de bases aumenta na medida em que ele tende ao infinito, mas essa tendência aponta para a limitação das ferramentas computacionais disponíveis.

A possibilidade de contração dos conjuntos de bases tem proporcionado a satisfatória descrição do sistema tanto atômico quanto molecular. Tal procedimento baseia-se no agrupamento das funções que contribuem significativamente para um determinado orbital, reduzindo o esforço computacional.

Em seu trabalho, Dunning *et. al.*[52] apresentaram o conjunto de funções primitivas disposto em grupos, onde os expoentes que contribuem significativamente para um determinado orbital são colocados juntos. Tal procedimento foi denominado Contração Segmentada. Apesar do baixo esforço computacional e da facilidade de aplicação, esse método não leva em consideração que um mesmo expoente pode ser significativo na descrição de dois (ou mais) orbitais, de modo que tal expoente pode ser duplicado (triplicado, quadruplicado...) ou não ser contraído. Isso implicaria tanto no aumento do número de integrais como no comprometimento do processo de contração.

Outro método de contração foi desenvolvido posteriormente para contornar os problemas existentes na Contração Segmentada. Raffenetti[16] desenvolveu a Contração Geral que, apesar de demandar maior esforço computacional, garante que o conjunto contraído não necessite da repetição de expoentes importantes na descrição de mais de um orbital, uma vez que todos os expoentes participam da geração de cada conjunto de bases contraído para cada orbital.

O presente trabalho utiliza a contração desenvolvida por Davidson [52], pois ela permite a eliminação de múltiplos dos coeficientes. Isso resultará na consequente eliminação de alguns expoentes, sem comprometer a energia calculada. Esse método tem como premissa o trabalho de Hashimoto, Hirao e Tatewaki [53] que propuseram que o método de contração, tanto do Dunning quanto do Raffenetti, poderia ser melhorado com a retirada das primitivas mais externas do conjunto contraído, sem afetar a energia, proporcionando a redução do tempo computacional.

3.4 A Polarização de Bases

A utilização de expoentes escolhidos da própria função de base como funções de polarização é aqui denominada de Polarização Pinçada. No trabalho de Maringolo, funções de bases de qualidade quártupla-zeta, geradas a partir do MCG para os átomos da primeira fila da tabela periódica, foram polarizadas com a adição de duas funções d e uma f. A conclusão obtida foi de que, para átomos da primeira e segunda filas da tabela periódica, as funções de polarização devem ser escolhidas a partir das funções p primitivas. Além desta constatação, foram elaboradas regras que auxiliam na escolha de expoentes:

- a) o expoente de polarização d é escolhido como sendo o terceiro expoente anterior ao expoente primitivo p mais difuso;
- b) escolhe-se o segundo expoente de polarização d como sendo o segundo expoente anterior ao expoente primitivo p mais difuso;
- c) o primeiro expoente f é igual o primeiro expoente de polarização d.

Neste trabalho, o processo de polarização não segue à risca as regras apresentadas acima, uma vez que o número de funções primitivas disponíveis e de polarização utilizadas aqui é maior (qualidade sétupla-zeta e polarização 3d2f), do que as apresentadas e discutidas por Maringolo.

3.5 Teoria do Funcional da Densidade

V. Fock, juntamente com Douglas Hartree, na busca de solução para a equação de Schrödinger, mostraram que as ψ_a consideradas ótimas (que fornecem a menor energia segundo o princípio variacional) satisfazem ao conjunto de equações dado por $f_1 \psi_a(1) = \epsilon_a \psi_a(1)$. Essa equação é conhecida como equação de Haetree-Fock, em que f_1 é o operador de Fock, cuja estrutura engloba o hamiltoniano do caroço, a repulsão coulombiana média e a correlação média de spin [5].

Na medida em que a complexidade do sistema aumenta, é cada vez mais complicado realizar o cálculo da estrutura eletrônica por meio da função de onda de muitos corpos. Tal situação motivou a comunidade científica a formular novas teorias que viabilizassem a descrição de sistemas atômicos com vários elétrons, até chegar aos sistemas moleculares.

Em 1965, Hohenberg e Kohn publicaram um artigo apresentando a Teoria do Funcional da Densidade (DFT) [54]. Eles afirmam que todas as grandezas físicas que podemos medir são funcionais da densidade. Na DFT, a densidade eletrônica, que antes era uma propriedade observável, torna-se agora a responsável por fornecer a função de onda de muitos corpos, bem como seu potencial. Esse caminho leva a todas as outras propriedades observáveis. Desse modo, Hohenberg e Kohn provaram que é possível escrever:

$$E(\rho) = E_{Clássica}[\rho] + E_{XC}[\rho] \quad (18)$$

Onde $E_{Clássica}[\rho]$ é a soma das contribuições da energia cinética, das interações elétron-núcleo e da energia potencial elétron-elétron clássica, e $E_{XC}[\rho]$ é a energia de troca-correlação. O termo $E_{XC}[\rho]$ considera todos os efeitos elétron-elétron não clássicos provenientes do spin e aplica pequenas correções à parcela de energia cinética de $E_{Clássica}$ que surge das interações elétron-elétron.

A Teoria do Funcional da Densidade se fundamenta basicamente em dois teoremas:

- 1) o potencial externo $v_{ext}(r)$ sentido pelos elétrons é um funcional único da densidade eletrônica do estado fundamental $n_0(r)$;
- 2) a energia do estado fundamental é mínima para a densidade $n(r)$ exata.

Assim, dada uma função densidade eletrônica tentativa $\tilde{n}(r)$ temos que:

$$E_0[n_0] \leq E_v[\tilde{n}] \quad E_0[\rho_0] \leq E_v[\tilde{\rho}] \quad (19)$$

O último teorema trata do princípio variacional, ou seja, a densidade verdadeira é aquela que minimiza o funcional de energia.

O método apresentado por Hohenberg e Kohn, apesar de bem estabelecido, não deixava claro como era possível obter esta densidade eletrônica do estado fundamental. Tal questionamento pôde ser esclarecido com as equações de Kohn-Sham, que resolvem o problema dos N elétrons através de um sistema de equações monoelétrônicas, autoconsistentes, idênticas às equações de Hartree-Fockna, cuja forma é:

$$f^{KS} x_a = \epsilon_a x_a \quad (20)$$

Ond f^{KS} é denominado operador de Kohn-Sham e desempenha o mesmo papel do operador de Fock.

De forma análoga, χ_h é definido como spin-orbital de Korn-Sham e ξ_h é a energia monoelétrica [11]. A similaridade entre o método HF e o DFT é mostrada na Figura 1, que apresenta o esquema computacional para os dois métodos:

Figura 1 - Esquema computacional de um cálculo HF e DFT

Fonte: MORGON, N. H; CUSTÓDIO R. Teoria do Funcional da Densidade. **Química Nova**, 18,1, 44-55, 1995.

A Teoria do Funcional da Densidade, além do ganho em velocidade computacional, possui a vantagem de levar em consideração a correlação eletrônica (interação entre os elétrons num sistema), fator que, na teoria HF, é negligenciado e, mesmo com as correções já incluídas nos chamados métodos pós-Hartree-Fock (CI, CISD, MP2, MP4 etc.), o esforço computacional ainda é muito grande, quando comparado com o DFT [55].

A qualidade de um cálculo DFT é definida pela melhor representação do termo de troca-correlação, uma vez que recai sobre ele a descrição de todos os efeitos de muitos corpos. Por conta disso, foi criada uma gama de funcionais para fornecer ao método DFT uma variedade de aproximações, cabendo ao pesquisador a escolha do funcional da densidade eletrônica mais adequado ao sistema em estudo. Neste trabalho, utilizamos a aproximação B3LYP em todos os cálculos moleculares. O B3LYP é um funcional comumente usado, caracterizado como um funcional híbrido, ou seja, um funcional que mescla termos de troca oriundos da metodologia HF com parâmetros empíricos (B3LYP - Becke (contribuição com os termos de troca) e Lee-Yang-Parr (contribuição com os termos de correlação)) [56].

De acordo com Sousa et al., o funcional B3LYP foi o mais utilizado no período de 2002 a 2007, com cerca de 80% de ocorrências na literatura, como mostrado a Figura 2 [57]. Mesmo com o progresso dos trabalhos para o desenvolvimento de funcionais, o B3LYP continua a dominar o campo, de modo que, hoje, não houve um decréscimo significativo do percentual de trabalhos publicados que utilizam esse funcional em seus cálculos.

Figura 2 - Porcentagem de publicações que utilizaram o funcional B3LYP entre os anos de 2001-2017.

Fonte: SERGIO, F. S.; FERNANDES, P. A.; RAMOS, M. J. General Performance of Density Functionals. *J. Chem. Phys.* 111, 10439-10452, 2007.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Toda a rota dos cálculos realizados neste trabalho é mostrada na Figura 3, com os devidos programas utilizados em cada etapa. A quantidade de cálculos relatada no último balão não inclui os cálculos de otimização das bases, os erros e os testes feitos para definir a contração e a polarização, de modo que este número pode ser duas ou três vezes maior.

Figura 3 - Sequência dos cálculos que foram efetuados com os respectivos programas utilizados em cada etapa.

A) A geração dos Conjuntos de Bases

Os conjuntos de bases foram desenvolvidos especificamente para os átomos Na, Mg, Al, Si, P, S e Cl. A primeira etapa do desenvolvimento de um conjunto de bases consiste na determinação do tamanho das bases atômicas, ou seja, determinar quantas funções primitivas são necessárias para representar os orbitais s e p dos átomos selecionados. A Tabela 5 mostra o tamanho dos conjuntos de bases gerado para cada átomo. Para o átomos Na e Mg, apenas 15 funções s e 12 funções p foram suficientes para representar esses dois sistemas. Para os átomos de Al até o S, esse número aumentou para 18 funções s e 13 funções p. Para o Cl, o número de funções primitivas aumentou para 20 s e 15p. Acredita-se que a diferença da quantidade de funções do conjunto primitivo esteja associada ao aumento do número de elétrons do orbital p.

Tabela 5 - Número de funções primitivas para os átomos de Na até Cl.

Átomos	Primitivas
Na	15s12p
Mg	15s12p
Al	18s13p
Si	18s13p
P	18s13p
S	18s13p
Cl	20s15p

Além dos conjuntos de funções primitivas, o *output* do programa ATOM-SCF também fornece o valor da energia eletrônica o qual foi comparado com o Hartree-Fock numérico, como mostra a Figura 4. Essa comparação irá determinar se o tamanho da base é suficiente para descrever o sistema em estudo, de modo que, se a energia eletrônica da base gerada for próxima ao Hartree-Fock numérico, não há mais necessidade de aumentar o número de funções s e p.

Figura 4 - Comparação da energia da base gerada com o Hartree-Fock numérico.

Nota-se que a base gerada pelo MCG, juntamente com a técnica de Discretização Integral Polinomial, fornece conjuntos de bases com energias equivalentes às do HF numérico, o que comprova que tal técnica é capaz de gerar conjuntos de bases capazes de representar adequadamente um sistema atômico.

B) A Contração da Base

O próximo passo foi contrair o conjunto gerado. Nesta etapa, também foi escolhida a qualidade da base, e verificou-se que seis funções primitivas, somadas ao conjunto contraído, eram suficientes para descrever o sistema em estudo. Obteve-se, assim, um conjunto de base de qualidade sétupla-zeta. A quantidade das funções s e p contraídas é apresentada na Tabela 6.

Tabela 6 - Funções s e p primitivas e contraídas.

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

Para o Na e o Mg obteve-se apenas sete funções p, diferentemente dos demais átomos que possuem oito funções. Pelo fato de esses dois átomos possuírem apenas 12 funções p primitivas, não há funções suficientes para se obter mais um conjunto contraído.

C) A Polarização da Base e os Testes Moleculares

Foi feita a seleção de 10 moléculas submetidas a um cálculo DFT, com o funcional B3LYP. Diferentes quantidades de funções d e f foram testadas como funções de polarização e é possível observar na Figura 5 que os menores valores de energia (Princípio Variacional) são obtidos com o conjunto de polarização que contém três funções d e duas funções f (os tempos computacionais podem ser conferidos nas tabelas em anexo). Esse valor já era esperado, uma vez que o acréscimo de funções de polarização melhora o desempenho do conjunto de bases, o que reflete na diminuição de energia.

Figura 5 - Comparativo entre os valores de energia das diferentes polarizações.

Para avaliar a qualidade dos conjuntos de bases, foram feitos novos cálculos DTF-B3LYP, com os conhecidos conjuntos de bases de Dunning e de Jensen [58]. Nesta fase, dois critérios são considerados: o valor da energia eletrônica da molécula e o tempo gasto para que cada cálculo alcance a convergência.

Os cálculos foram feitos usando as bases cc-pVTZ, cc-pVQZ e cc-pV5Z[59] de Dunning e pc-0, pc-1, pc-2, pc-3 e pc-4 do Jensen. Os valores de energia obtidos com as bases geradas neste trabalho são equivalentes aos conjuntos cc-pV5Z e pc-3 e pc-4. Por isso, os valores obtidos com os demais conjuntos de bases serão omitidos nesta discussão, mas podem ser conferidos nas tabelas em anexo.

Os conjuntos de bases gerados neste trabalho foram denominados de MCG-3d2f (MCG=Método da Coordenada Geradora, 3d2f, referente à polarização utilizada). A Tabela 7 lista a seleção de moléculas com os seus respectivos valores de energia eletrônica calculados com as bases cc-pv5z e MCG-3d2f. Os valores de ΔE ($\Delta E = E_{\text{MCG-3d2f}} - E_{\text{cc-pv5z}}$) revelam que o conjunto de bases MCG-3d2f alcançou valores bem próximos ao conjunto cc-pv5z. Para algumas moléculas, a energia eletrônica obtida foi menor (valores de ΔE negativos).

Tabela 7 - Energias eletrônicas calculadas com os conjuntos de bases cc-pv5z e MCG-3d2f.

Moléculas	MCG-3d2f(Hartree)	cc-pv5z(Hartree)	ΔE (kcal/mol)
AlCl ₃	-1623,4076	-1623,4085	0,572
MgCl ₂	-1120,7527	-1120,7507	-1,25
P ₄	-1365,6082	-1365,6127	2,809
PCl ₅	-2642,6548	-2642,6631	5,198
SiS ₂	-1086,0358	-1086,0418	3,771
SiCl ₄	-2130,7021	-2130,7082	3,832
Cl ₂	-920,4499	-920,4518	1,227
P ₂	-682,7671	-682,7684	0,811
NaCl	-622,6290	-622,6287	-0,190
MgS	-598,31968	-598,3210	0,849

O conjunto MCG-3d2f, alcançou a convergência em menor tempo computacional, como mostra a Figura 6. Para a maioria das moléculas, essa diferença de tempo de convergência está em horas, o que comprova que o conjunto MCG-3d2f é equivalente ou supera o conjunto cc-pv5z, não apenas em alcançar a menor energia eletrônica, mas também no quesito tempo computacional.

Figura 6 - Comparação entre os tempos computacionais calculados para cada molécula com as bases cc-pv5z e MCG-3d2f.

Para as bases de Jensen, conforme exposto na Tabela 8, os valores do ΔE ($E_{\text{MCG-3d2f}} - E_{\text{pc-3}}$) e $\Delta E2$ ($E_{\text{MCG-3d2f}} - E_{\text{pc-4}}$), para a maioria das moléculas, apresentam variação entre 2 e 3 kcal/mol. Observa-se também que, para a molécula PCl_5 , o valor de ΔE alcança quase 10 kcal/mol de diferença. Quanto ao tempo computacional (Figura 7), o conjunto MCG-3d2f atinge a convergência num tempo menor ou equivalente ao conjunto pc-3, e significativamente menor ao conjunto pc-4.

Tabela 8 - Energias eletrônicas calculadas com os conjuntos de bases pc-3 e pc-4 de Jensen e com o conjunto MCG-3d2f.

Moléculas	MCG-3d2f _(Hartree)	Pc-3 _(Hartree)	$\Delta E1$ _(kcal/mol)	Pc-4 _(Hartree)	$\Delta E2$ _(kcal/mol)
AlCl3	-1623,4076	-1623,4121	2,826	-1623,4131	3,462
MgCl2	-1120,7527	-1120,7535	0,556	-1120,7548	1,349
P4	-1365,6082	-1365,6159	4,811	-1365,6170	5,532
PCl5	-2642,6548	-2642,6686	8,704	-2642,6706	9,968
SiS2	-1086,0358	-1086,0442	5,306	-1086,0450	5,791
SiCl4	-2130,7021	-2130,7128	6,686	-2130,7142	7,597
Cl2	-920,4498	-920,4537	2,400	-920,4543	2,815
P2	-682,7671	-682,7698	1,731	-682,7704	2,128
NaCl	-622,6290	-622,6324	2,193	-622,6331	2,574
MgS	-598,3197	-598,3242	2,824	-598,3248	3,250

Figura 7 - Comparação entre os tempos computacionais calculados para cada molécula com as bases pc-3, pc-4 e MCG-3d2f.

Estes resultados tão próximos dão margem para discussões a respeito de como o desempenho dos conjuntos de bases MCG-3d2f poderia melhorar. Foi feita a permuta das funções primitivas p , testadas como funções de polarização. Os resultados apresentados aqui, foram os melhores que a polarização pinçada pôde fornecer, e outra opção seria submeter o conjunto à polarização por otimização computacional.

Com relação aos resultados das bases de Jensen, vale ressaltar que nos conjuntos pc-3 e pc-4 os parâmetros foram otimizados via DFT-B3LYP. Tal fato levantou a dúvida se esse comportamento permaneceria caso os cálculos DFT fossem realizados com outros funcionais. Jensen afirmou que, devido à dependência dos coeficientes de contração com o método DFT-B3LYP, os conjuntos de bases pc-3 e pc-4 fornecem resultados menos confiáveis quando submetidos a cálculos com outros funcionais[60], sendo preferível utilizar o conjunto não contraído(o que levaria a um maior esforço computacional). Submeter os conjuntos de bases a outros funcionais estava fora do objetivo deste estudo, porém, diante de tal dúvida, foi feito um teste com outros dois funcionais, para que tal desempenho pudesse ser avaliado.

Para esta etapa do trabalho, escolheu-se um funcional puro, o M06L, e o BMK que, assim como o funcional B3LYP, é classificado como funcional híbrido, ou seja, aquele que mescla os termos de troca oriundos da metodologia HF com parâmetros empíricos. Esses dois funcionais apresentaram resultados de destaque quando comparados com o B3LYP [61-63], podendo ser uma alternativa confiável de funcional de troca-correlação. O objetivo aqui é avaliar como o conjunto de bases MCG-3d2f se

comporta diante de funcionais de diferentes classificações (puro e híbrido) e se tal conjunto consegue apresentar um desempenho equivalente ou superior aos conjuntos de bases pc-3 e pc-4 que aqui tomamos como referência.

Usando o funcional híbrido BMK, podemos observar, na Tabela 9, a diferença das energias eletrônicas entre os conjuntos de bases MCG-3d2f e os conjuntos pc-3 e pc-4. Foi um pouco menor que o cálculo com o funcional B3LYP, porém o tempo computacional é significativamente inferior para o MCG-3d2f.

Houve grande destaque quando passamos da classe de funcionais híbridos para o funcional puro M06L. A Tabela 10 mostra que o conjunto de bases MCG-3d2f supera os conjuntos pc-3 e pc-4 tanto no tempo computacional quanto na diferença de energia que apresentou valores negativos para todas as moléculas, exceto para a molécula MgS. Mesmo com essa exceção, nota-se que a diferença de energia é de apenas 0,339 kcal/mol para o conjunto pc-3 e de 2,1165kcal/mol para o conjunto pc-4. Vale ressaltar que este procedimento também foi feito para o conjunto cc-pv5z de Dinning, porém não foi possível obter a convergência para algumas moléculas, principalmente no cálculo com o funcional puro M06L, razão pela qual tais resultados foram omitidos nesta discussão.

Tabela 9 - Valores da energia eletrônica para as bases MCG-3d2f, pc-3 e pc-4 calculadas com o funcional híbrido BMK.

Moléculas	BMK							
	MCG-3d2f (Hartree)	Tempo	pc-3 (Hartree)	Tempo	ΔE (kcal/mol)	pc-4 (Hartree)	Tempo	ΔE (kcal/mol)
AlCl ₃	-1622,9200	30 min 58.2 s	-1622,9223	58min 24.8s	1,415	-1622,9250	1h30min 57.5s	2,973
MgCl ₂	-1120,4070	8 min 54.3 s	-1120,4060	9min 51.9s	-0,661	-1120,4090	1h26min 32.4s	1,033
P ₄	-1365,1933	10 min 44.9 s	-1365,1932	11min 1.0s	-0,056	-1365,1990	1h22min 9.6s	3,527
PCl ₅	-2641,8666	1h13 min 7.4s	-2641,8775	1h58 min 29.5s	6,844	-2641,8820	15h55min 22.0s	9,915
SiS ₂	-1085,7012	9 min 44.5 s	-1085,7106	11min 38.9s	5,882	-1085,7130	1h44min 25.8s	7,37
SiCl ₄	-2130,0727	15 min 34.2 s	-2130,0804	39min 33.9s	4,824	-2130,0840	5h22min 21.7s	7,137
Cl ₂	-920,1706	2 min 29.2 s	-920,1730	5min 9.4s	1,499	-920,1744	43min 16.2 s	2,373
P ₂	-682,5436	3 min 10.7 s	-682,5451	8 min 16.2s	0,911	-682,5481	51min 23.0s	2,811
NaCl	-622,4355	3min 12.2 s	-622,4391	1min 52.5 s	2,347	-622,4405	29min 48.8s	3,133
MgS	-598,1141	45.9 s	-598,1290	2min	9,346	-598,1304	50min	10,257

Figura 8 - Comparação entre os tempos computacionais calculados com o funcional BMK para cada molécula com as bases pc-3, pc-4 e MCG-3d2f.

Tabela 10 - Valores da energia eletrônica para as bases MCG-3d2f, pc-3 e pc-4 calculadas com o funcional híbrido M06L.

M06L								
Moléculas	MCG-3d2f (Hartree)	Tempo	pc-3 (Hartree)	Tempo	ΔE (kcal/mol)	pc-4 (Hartree)	Tempo	ΔE (kcal/mol)
AlCl3	-1623,3249	26min 6.7s	-1623,3084	56min 36.5s	-10,348	-1623,3135	7 h 56 min 46.1s	-7,144
MgCl2	-1120,6859	5min 48.9s	-1120,6681	9 min 24.0 s	-11,138	-1120,6740	1 h 11 min 38.3 s	-7,456
P4	-1365,5606	7min 25.8s	-1365,5507	13 min 7.7 s	-6,189	-1365,5542	1 h 26 min 54.2 s	-4,032
PCl5	-2642,5491	49min 29.4s	-2642,5321	1h18min 44.5 s	-10,636	-2642,5407	9h50min 34.3s	-5,218
SiS2	-1085,9817	5 min 29.6s	-1085,9746	11min 49.6s	-4,503	-1085,9776	1h36 min 51.9 s	-2,602
SiCl4	-2130,6115	10min 53.5s	-2130,5950	24min 54.1s	-10,351	-2130,6017	3 h 23 min 41.5 s	-6,165
Cl2	-920,4032	2min 1.9s	-920,3971	5min 8.4s	-3,813	-920,3995	44 min 31.8 s	-2,306
P2	682,7181	2min 38.3s	-682,7119	9 min 9.2 s	-3,871	-682,7036	1h25min 20.4s.	-9,096
NaCl	-622,5917	2 min 33.4 s	-622,5797	1min 50.0 s	-7,533	-622,5831	14 min 46.1 s	-5,375
MgS	-598,2550	47.5s	-598,2556	2 min 35.3 s	0,339	-598,2585	20 min 28.8 s	2,116

Figura 9 - Comparação entre os tempos computacionais calculados com o funcional M06L para cada molécula com as bases pc-3, pc-4 e MCG-3d2f.

5. CONCLUSÕES

Com base nos resultados, podemos concluir que o número de funções sugerido para os conjuntos de bases gerados neste trabalho é suficiente para fornecer valores de energias atômicas bem próximas ao hf numérico, como pode ser observado na figura 4. São necessárias três funções d e duas funções f como funções de polarização. O acréscimo dessas funções melhorou os valores da energia eletrônica calculada, sem aumentar significativamente o tempo computacional.

No teste molecular, o conjunto de base MCG-3d2f apresentou valores de energia próximos aos obtidos com os conjuntos de bases cc-pv5Z, pc-3 e pc-4, quando submetidos a um cálculo DFT-B3LYP. O tempo computacional obtido para a maioria das moléculas foi inferior ou equivalente aos três conjuntos de bases tomados como referência. O conjunto MCG-3d2f também mostrou bons resultados, quando os cálculos DFT foram feitos com outro funcional híbrido BMK, superando as bases de Jensen em tempo computacional. Quando submetido a outro cálculo DFT, agora com o funcional puro M06L, o conjunto MCG-3d2f superou os conjuntos de bases pc-3 e pc-4, apresentando os menores valores de energia e de tempo computacional. Uma maneira de melhorar esses resultados seria submeter os conjuntos aqui apresentados à polarização por otimização computacional e refazer os cálculos DFT.

Como sugestão para trabalhos futuros, outros conjuntos de bases poderiam ser gerados pelo MCG, para outros grupos de átomos (metais de transição, por exemplo), e a avaliação da qualidade do conjunto ser efetuada com um número maior de funcionais. O desempenho desses conjuntos também poderia ser testado com moléculas de maior peso e, além da energia eletrônica, outras propriedades, tais como frequências vibracionais, momento de dipolo etc., também seriam consideradas. Espera-se, futuramente, melhorar esses conjuntos de bases e tornar o MCG-3d2f uma alternativa confiável de conjunto de bases capaz de fornecer bons resultados, com baixo custo e menor esforço computacional.

REFERÊNCIAS

1. SZABO, A; OSTLUND, N.S. **Modern Quantum Chemistry**: introduction to advanced electronic structure theory. New York: Dover,1988.
2. ROOHTAAN, C. C. J. New Developments in Molecular Theory. Reviews of **Modern Phys.** 69-89, 1951.
3. LEVINE, I. N. **Quantum Chemistry**. New Jersey: Prentice Hall, 2000.
4. MORGON, N.H; CUSTÓDIO, R. Função de Base: O Ajuste Variacional. **Chemkeys**. 1, 2001.
5. ATKINS, P. DE PAULA, J. FREIDMAN, R. **Quanta, Matéria e Mudança: uma Abordagem Molecular para Físico-Química**. Rio de Janeiro: LTC, 2011.
6. TRSIC, M; PINTO, M.F.S. **Química Quântica Fundamentos e Aplicações**. Barueri-SP, Elsevier, 2009.
7. W. J. Hehre, R. F. Stewart; J. A. Pople. Self-Consistent Molecular-Orbital Methods. I. Use of Gaussian Expansions of Slater-Type Atomic Orbitals. **J. Chem. Phys.** 51, 2657-2664, 1969.
8. Boys, S. F. Electronic Wave Functions I. A General Method of Calculation for the Stationary States of Any Molecular System. **Proc. R. Soc.** 1063, 542-554, 1950.
9. DA SILVA, A. B. F. **Bases Universais Geradas Pelo Método da Coordenada Geradora Hartree-Fock e suas Aplicações em Cálculos de Propriedades Atômicas e Moleculares**. 1990. Tese (Doutorado em Física)- Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, SP.
10. BUNGE, A.V. **Introdução à Química Quântica**. São Paulo: Edgar Bluncher,1941.
11. ALCÁCER, L. **Química Quântica Computacional**. Lisboa: IST Press. 2007.
12. FANTIN, P. A. **Conjunto de Bases Gaussianas de Qualidade Tripla-Zeta de Valência para Funções de Ondas Correlacionadas**. Tese (Doutorado em Física). Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, ES. 2007.
13. A. K. WILSON; D. E. WOON; K. A. PETERSON; T. H. Dunning. Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. IX. The atoms gallium through krypton. **J. Chem. Phys.** 110, 7667-7676, 1999.
14. T. H. DUNNING. Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. I. The atoms boron through neon and Hydrogen. **J. Chem. Phys.** 90, 1007-1023, 1989.
15. J. ALMLÖF ; P. R. TAYLOR. General contraction of Gaussian basis sets. I. Atomic natural orbitals for first- and second row atoms, **J. Chem. Phys.** 86, 4070 (1987).

16. RAFFENET, R. C. General Contraction of Gaussian Atomic Orbitals- Core, Valence, Polarization and Diffuse Basis Set- Molecular Integral Evaluation **J. Chem. Phys.** 58,10, 4452-4458, 1973
17. T. HASHIMOTO; K. HIRAO; H. TATEWAKI. Contracted or Uncontracted Polarization Functions? Comment on Dunning's Correlation-Consistent Basis sets. **Chem. Phys. Lett.**, 273, 345-352, 1997.
18. F. JENSEN. Polarization consistent basis sets: Principles. **J. Chem. Phys.** 115, 9113-9125; 2001.
19. F. JENSEN. Polarization consistent basis sets. II. Estimating the Kohn–Sham basis set limit. **J. Chem. Phys.** 116, 7372, 2002.
20. F. JENSEN; T. Helgaker. Polarization consistent basis sets. V. The elements Si–Cl. **J. Chem. Phys.** 121, 3463-3470, 2004.
21. F. J. JENSEN. The effect of different density functional methods on basis set parameters. **Chem. Phys. Lett.** 317, 400–403, 2000.
22. HERE, W.J; DITCHFIE, R; POPLE, J.A. Self-consistent molecular-orbital methods. further extensions of Gaussian-Type basis sets for use in molecular-orbital studies of organic-moleculares. **J. Chem. Phys.** 56, 5, 2257, 1972.
23. BINKLEY, J.S.POPLE, J.A. Self- Consistent Molecular Orbital Methods. Split Valence Gaussian- Type Basis Sets for Beryllium **J. Chem. Phys.** 66, 2, 879-880, 1977.
24. TRAN, F. HUTTER, J. Nonlocal van der Waals functionals: The case of rare-gas dimers and solids. **J. Chem. Phys.** 138, 204103, 2013.
25. POPOV, E.; MAMMETKULIYEV, M.; ELORANTA, J. Dynamics of vortex assisted metal condensation in superfluid helium. **J. Chem. Phys.** 138, 204-307, 2013.
26. SWALINA, C; PAK, M. V.; HAMMES-SCHIFFER, S. Analysis of electron-positron wave functions in the nuclear-electronic orbital framework. **J. Chem. Phys.** 136, 164105, 2012.
27. PATCHKOVSKII S. Electronic currents and Born-Oppenheimer molecular dynamics. **J. Chem. Phys.** 137, 084-109, 2012.
28. LEHTOLA, S.; MANNIEN, P.; HAKALA, M.; HÄMÄLÄINEN, K. Contraction of completeness-optimized basis sets: Application to ground state electron momentum densities. **J. Chem. Phys.** 138, 044-109, 2013.
29. CENEK, W.; SZALEWICZ, K. On asymptotic behavior of density functional theory. **J. Chem. Phys.** 139, 024104, 2013.
30. DENIS-ALPIZAR, O.; STOECKLIN, T.; HALVICK, P.; DUBERNET; M. L. The interaction of He with vibrating HCN: Potential energy surface, bound states, and rotationally inelastic cross sections. **J. Chem. Phys.** 139, 034-304, 2013.

31. VYDROV, O. A.; VOORHIS, T.V. Nonlocal van der Waals density functional: The simpler the better. **J. Chem. Phys.** 133, 244103, 2010.
32. KOPUT, J. Ab initio potential energy surface and vibration-rotation energy levels of lithium monohydroxide. **J. Chem. Phys.** 138, 234301, 2013.
33. HAPAKA, M. CHALASINSKI, G.; KOLOS, J.; ZUCHOWOSKI, P. S. First-principle interaction potentials for metastable He (3S) and Ne(3P) with closed-shell molecules: Application to Penning-ionizing systems. **J. Chem. Phys.** 139, 014307, 2013.
34. KARTON, A.; MARTIN, J. M. L. Basis set convergence of explicitly correlated double-hybrid density functional theory calculations. **J. Chem. Phys.** 135, 144119, 2011.
35. MORGON N.H.; HAIDUKE R. L. A. ATOM-SCF (modificado), 2005
36. HAIDUKE R. L. A. CONTRACT, 2002
37. M. P. MARINGOLO. **Uma Regra para Polarização de Funções de Bases Geradas pelo Método da Coordenada Geradora**. Dissertação (Mestrado em Ciências)- Instituto de Química da São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010.
38. FRISCH M. J. TRUCKS G. W., SCHLEGEL H. B., SCUSERIA G. E., ROBB M. A. E CHEESEMAN J. R.; SCALMANI, G.; BARONE, V.; MENNUCCI, B.; PETERSSON, G. A.; NAKATSUJI, H.; CARICATO, M.; LI, X.; HRATCHIAN, H. P.; IZMAYLOV, A. F.; BLOINO, J.; ZHENG, G.; SONNENGER, J. L.; HADA, M.; EHARA, M.; TOYOTA, K.; FUKUDA, R.; HASEGAWA, J.; ISHIDA, M.; NAKAJIMA, T.; HONDA, Y.; KITAO, O.; NAKAI, H.; VREVEN, T.; MONTGOMERY, J. A; PERALTA, J. E.; OGILIO, F.; BEARPARK, M.; HEYD, J. J.; BROTHERS, E.; KUDIN, K. N.; STAROVEROV, V. N.; KOBAYASHI, R.; NORMAND, J.; RAGHAVACHARI, K.; RENDELL, A.; BURANT, J. C.; IYENGAR, S. S.; TOMASI, J.; COSSI, M.; REGA, N.; MILLAM, J. M.; KLENE, M.; KNOX, J. E.; CROSS, J. B.; BAKKEN, V.; ADAMO, C.; JARAMILLO, J.; GOMPERTS, R.; STRATMANN, R. E.; YAZYEV, O.; AUSTIN, A. J.; CAMMI, R.; POMELLI, C.; OCHTERSKI, J. W.; MARTIN, R. L.; MOROKUMA, K.; ZAKRZEWSKI, V. G.; VOTH, G. A.; SALVADOR, P.; DANNENBERG, J. J.; DAPPRICH, S.; DANIELS, A. D.; FARKAS, O.; FORESMAN, J. B.; ORTIZ, J. V.; CIOŚŁOWSKI, J.; FOX, D. J.; *Gaussian 09*; n. de 2009.
39. J. TIRADO-RIVES; W. L. JORGENSEN, "Performance of B3LYP density functional methods for a large set of organic molecules," **J. Chem Theory and Comput.** 297-306, 2008.
40. MOHALLEM, J. R; DREIZLER, R. M.; TRSIC, M. Griffin-Hill-Wheeler version of Hartree-Fock equations. **Int. J. Quantum Chem. Symp.** 20, 45-55. 1986.
41. GRIFFIN J. J. WHEELER J. A. Collective Motions Nuclei by the Method of Generation Coordinates. **Phys. Rev.** 108, 311-327, 1957.

42. MOHALLEM, J. R; TRSIC, M. A Case of Analytical Solution of the Griffin-Hill-Wheeler Equation: The Ground State of the Hydrogen atom with a Gaussian Generator Function. **Atoms and Nuclei**. 322,535-537, 1985.
43. MOHALLEM, J. R. **Solução por Discretização Integral de Equações de Griffin-Hill-Wheeler Monoelétrônicas**. Tese (Doutorado em Ciências) – Instituto de Física e Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1987.
44. DOS SANTOS, J. M. T. **Aprimoramento ao Método da Coordenada Geradora e o Estudo campo da Reação Autoconsistente como Perturbação da Função Peso**. Dissertação (Mestrado em Química). Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1995.
45. BARRETO, M.T. **Bases Gaussianas Precisas Geradas com o Método da Coordenada Geradora Hartree-Fock Melhorado**. Tese (Doutorado em Física). Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2005.
46. ORESTES, E. **Uso do Método de Coordenada Geradora na Teoria do Funcional da Densidade**. Tese (Doutorado em Ciências). Universidade de São Paulo - Instituto de Química de São Carlos, São Carlos, 2007.
47. CHAHAD, A. P. **Estudo de um Formalismo para Discretizar Eficientemente as Equações Integrais do Método da Coordenada Geradora Hartree-Fock**. Tese (Doutorado em Ciências). Universidade de São Paulo – Instituto de Química de São Carlos, São Carlos 2009.
48. R. CUSTÓDIO; M. GIORDAN; N. H. MORGON; J. D. GODDARD. Application of an optimization technique to the discretized version of the Griffin–Hill–Wheeler–Hartree–Fock equations. **Int. J. Quantm Chem**. 42, 411–423, 1992.
49. BARBOSA, R. C; DA SILVA, A. B. F. A new proposal for the discretization of the Griffin-Wheeler-Hartree-Fock equations. **Nuclear Phys**. 101, 8, 1073-1077, 2003.
50. JUNIOR, M. C. **Geração de Conjunto de Bases Gaussianos Contraídos e Polarizados para Átomos da Primeira Fila da Tabela Periódica para Aplicação em Cálculos AB INITIO de Propriedades Atômicas e Moleculares**. Tese (Doutorado em Química).Universidade de São Paulo- Instituto de Química de São Carlos, São Carlos, 2005.
51. DUNNING, T.H. Gaussian Basis Functions for use in Molecular Calculations. 1. Contraction of (9s5p) Atomic Basis Set for First-Row Atoms. **J. Chem. Phys**. 53, 7 2823-& 1970.
52. DAVIDSON, E. R. Comment on Dunning’s correlation-consistent Basis Sets-Comment. **Chem. Phys. Lett.**, 260, 3-4, 514-518, 1996.
53. HASHIMOTO, T; HIRAO, K; TATEWAKI, H. Comment on Dunning’s Correlation-Consistent Basis- Sets. **Chem. Phys. Lett.**, 243, 1-2, 190-192,1995.

54. KORN W.; SHAM L. J. Shelf-Consistent Equations Including Exchange and Correlated Effects. **Phys. Rev.** 1133-1138. 1965.
55. MORGON, N. H; CUSTÓDIO R. Teoria do Funcional da Densidade. **Química Nova**, 18,1, 44-55, 1995.
56. PETER, M. W.; JOHNSON, B. G.; POPLE, J.A. The Performance of the Becke-Lee-Yang-Parr. **Chem. Phys. Lett.** 197, 499-505, 1992.
57. SERGIO, F. S.; FERNANDES, P. A.; RAMOS, M. J. General Performance of Density Functionals. **J. Chem. Phys.** 111, 10439-10452, 2007.
58. EMSL. Basis Set Exchange. Disponível em <<https://bse.pnl.gov/bse/portal>>. Acesso em 18 Setembro 2012.
59. D. E. WOON; T. H. DUNNING. Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. III. The atoms aluminum through argon. **Chem. Phys.** 97, 1358-1371, 1993.
60. F. JENSEN. The effect of Different Density Functional Methods on basis set Parameters. **Chem. Phys Lett.** 402, 510–513, 2005.
61. A. D. BOESE; J. M. L. MARTIN. Development of density functionals for thermochemical kinetics. **J. Chem. Phys.** 121, 3405 – 3416, 2004.
62. Y. ZHAO; D. G. TRUHLAR. A new local density functional for main-group thermochemistry, transition metal bonding, thermochemical kinetics, and noncovalent interactions. **J. Chem. Phys** 125, 194101- 194101, 2006.
63. Y. ZHAO; D. G. TRUHLAR. The M06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements: two new functionals and systematic testing of four M06-class functionals and 12 other functionals. **Theor. Chem. Account.** 120, 215–241, 2008.

APÊNDICE

CONJUNTOS DE BASES PARA OS ÁTOMOS Al, Cl, P, Si, S, Mg e Na.

Na

```

Na 0
s 7 1.0
0.1370968E+06      0.6442853E-04
0.2655769E+05      0.3467107E-03
0.6186464E+04      0.2155760E-02
0.1690294E+04      0.8337790E-02
0.5283570E+03      0.3575156E-01
0.1842963E+03      0.8218155E-01
0.6996929E+02      0.2372402E+00
s 5 1.0
0.1690294E+04      0.2243565E-03
0.5283570E+03     -0.1735553E-03
0.1842963E+03      0.3711987E-02
0.6996929E+02     -0.3423335E-02
0.2820190E+02      0.4780458E-01
s 4 1.0
0.1842963E+03      0.4708859E-04
0.6996929E+02      0.5972432E-04
0.2820190E+02      0.8206794E-03
0.1177084E+02      0.8172735E-03
s 1 1.0
4.96218750         1.0
s 1 1.0
2.06088249         1.0
s 1 1.0
0.82248115         1.0
s 1 1.0
0.30765891         1.0
s 1 1.0
0.10521121         1.0
s 1 1.0
0.03208349         1.0
p 6 1.0
0.2138178E+04      0.4328000E-04
0.6807653E+03      0.2346800E-03
0.2464558E+03      0.1239740E-02
0.9922470E+02      0.5034270E-02
0.4345007E+02      0.1666517E-01
0.2023961E+02      0.4631321E-01
p 1 1.0
9.80856715         1.0
p 1 1.0
4.83672812         1.0
p 1 1.0
2.37351165         1.0

```



```

p 1 1.0
1.13364101      1.0
p 1 1.0
0.51541269      1.0
p 1 1.0
0.21816293      1.0
d 1 1.0
1.13364101      1.0
d 1 1.0
0.51541269      1.0
d 1 1.0
0.21816293      1.0
f 1 1.0
1.13364101      1.0
f 1 1.0
0.51541269      1.0
****

```

Mg

```

Mg 0
s 7 1.0
0.1617662E+06      0.6360224E-04
0.3206673E+05      0.3664672E-03
0.7570299E+04      0.2074230E-02
0.2080302E+04      0.8789140E-02
0.6503658E+03      0.3257083E-01
0.2260842E+03      0.8415968E-01
0.8541362E+02      0.1585532E+00
s 5 1.0
0.2080302E+04      -0.1541284E-04
0.6503658E+03      -0.4511490E-04
0.2260842E+03      -0.6589229E-03
0.8541362E+02      -0.2503799E-02
0.3427612E+02      -0.1094697E-01
s 4 1.0
0.2260842E+03      0.3150887E-04
0.8541362E+02      0.2442839E-03
0.3427612E+02      0.1130060E-02
0.1427995E+02      0.2974782E-02
s 1 1.0
6.03664852      1.0
s 1 1.0
2.53082448      1.0
s 1 1.0
1.02846233      1.0
s 1 1.0
0.39594799      1.0
s 1 1.0
0.14114792      1.0
s 1 1.0
0.04553659      1.0
p 5 1.0
0.7188740E+03      0.3274100E-03

```

0.2451277E+03	0.1934240E-02
0.9172747E+02	0.8879400E-02
0.3712424E+02	0.3236502E-01
0.1601588E+02	0.9352776E-01
p 1 1.0	
7.25876541	1.0
p 1 1.0	
3.40625804	1.0
p 1 1.0	
1.63109376	1.0
p 1 1.0	
0.78550827	1.0
p 1 1.0	
0.37495307	1.0
p 1 1.0	
0.17484018	1.0
d 1 1.0	
0.78550827	1.0
d 1 1.0	
0.37495307	1.0
d 1 1.0	
0.17484018	1.0
f 1 1.0	
0.78550827	1.0
f 1 1.0	
0.37495307	1.0
****	

Al

Al 0	
s 10 1.0	
0.2545875E+07	0.2002485E-05
0.4101530E+06	0.2150549E-04
0.7993728E+05	0.1536086E-03
0.1850382E+05	0.8417600E-03
0.4994549E+04	0.3884870E-02
0.1543361E+04	0.1445681E-01
0.5360306E+03	0.4581785E-01
0.2054358E+03	0.1083070E+00
0.8529850E+02	0.1908434E+00
0.3767030E+02	0.1108153E+00
s 6 1.0	
0.1543361E+04	-0.4105745E-04
0.5360306E+03	-0.2836314E-03
0.2054358E+03	-0.2635687E-02
0.8529850E+02	-0.1165820E-01
0.3767030E+02	-0.4370875E-01
0.1737254E+02	-0.6116801E-01
s 4 1.0	
0.8529850E+02	0.9912466E-04
0.3767030E+02	0.2277114E-03
0.1737254E+02	0.1477573E-02
0.8213878E+01	-0.9864054E-03

```

s 1 1.0
3.90901748 1.0
s 1 1.0
1.83838085 1.0
s 1 1.0
0.83881437 1.0
s 1 1.0
0.36456311 1.0
s 1 1.0
0.14817333 1.0
s 1 1.0
0.05529321 1.0
p 6 1.0
0.2221656E+04 0.1034234E-03
0.4791056E+03 0.1303645E-02
0.1333547E+03 0.8203756E-02
0.4592131E+02 0.3594942E-01
0.1875234E+02 0.6744974E-01
0.8704381E+01 0.1362460E+00
p 3 1.0
0.1875234E+02 -0.5216766E-03
0.8704381E+01 -0.8895048E-03
0.4402182E+01 -0.4071342E-02
p 1 1.0
2.32515511 1.0
p 1 1.0
1.22940787 1.0
p 1 1.0
0.62374401 1.0
p 1 1.0
0.29106460 1.0
p 1 1.0
0.11974330 1.0
p 1 1.0
0.04162920 1.0
d 1 1.0
0.62374401 1.0
d 1 1.0
0.29106460 1.0
d 1 1.0
0.11974330 1.0
f 1 1.0
0.62374401 1.0
f 1 1.0
0.29106460 1.0
****

```

Si

```

Si 0
s 10 1.0
0.7143202E+06 0.1633552E-04
0.1423194E+06 0.8705522E-04
0.3336316E+05 0.4921341E-03

```

0.9058851E+04	0.2204770E-02
0.2804488E+04	0.8457510E-02
0.9744958E+03	0.2629126E-01
0.3741311E+03	0.6707160E-01
0.1562271E+03	0.1139539E+00
0.6984727E+02	0.9620584E-01
0.3291351E+02	-0.1397293E+00
s 7 1.0	
0.2804488E+04	-0.4681528E-05
0.9744958E+03	-0.1602222E-03
0.3741311E+03	-0.1038003E-02
0.1562271E+03	-0.6333114E-02
0.6984727E+02	-0.2189089E-01
0.3291351E+02	-0.5255652E-01
0.1609171E+02	-0.2364386E-01
s 5 1.0	
0.1562271E+03	-0.1266937E-04
0.6984727E+02	0.4175153E-04
0.3291351E+02	0.2973784E-03
0.1609171E+02	0.1256452E-02
0.8035347E+01	-0.1840957E-02
s 1 1.0	
4.03416200	1.0
s 1 1.0	
2.00456238	1.0
s 1 1.0	
0.97045371	1.0
s 1 1.0	
0.45059931	1.0
s 1 1.0	
0.19753231	1.0
s 1 1.0	
0.08048021	1.0
p 6 1.0	
0.2290912E+04	0.1381968E-03
0.5575846E+03	0.1317044E-02
0.1663116E+03	0.8054759E-02
0.5886081E+02	0.3249050E-01
0.2393345E+02	0.6793096E-01
0.1082536E+02	0.8733102E-01
p 3 1.0	
0.2393345E+02	-0.4391745E-03
0.1082536E+02	-0.1692494E-02
0.5273767E+01	-0.4303293E-02
p 1 1.0	
2.67931413	1.0
p 1 1.0	
1.37446446	1.0
p 1 1.0	
0.68934022	1.0
p 1 1.0	
0.32727056	1.0
p 1 1.0	

```

0.14240869  1.0
p 1 1.0
0.05499273  1.0
d 1 1.0
0.68934022  1.0
d 1 1.0
0.32727056  1.0
d 1 1.0
0.14240869  1.0
f 1 1.0
0.68934022  1.0
f 1 1.0
0.32727056  1.0
****

```

P

```

P 0
s 10 1.0
0.9262659E+06      0.1272179E-04
0.1951874E+06      0.6624560E-04
0.4765239E+05      0.3629980E-03
0.1328932E+05      0.1578900E-02
0.4174210E+04      0.6128680E-02
0.1456021E+04      0.1933267E-01
0.5560980E+03      0.5425340E-01
0.2292944E+03      0.1078939E+00
0.1006381E+03      0.1615061E+00
0.4635821E+02      0.6115892E-03
s 6 1.0
0.1456021E+04      -0.1255638E-03
0.5560980E+03      -0.5670197E-03
0.2292944E+03      -0.4523457E-02
0.1006381E+03      -0.1599564E-01
0.4635821E+02      -0.5380219E-01
0.2209807E+02      -0.4942879E-01
s 5 1.0
0.2292944E+03      -0.3492358E-04
0.1006381E+03      0.2940961E-04
0.4635821E+02      0.2555523E-04
0.2209807E+02      0.1520548E-02
0.1074766E+02      -0.1232743E-02
s 1 1.0
5.25864625      1.0
s 1 1.0
2.55212797      1.0
s 1 1.0
1.21134504      1.0
s 1 1.0
0.55441958      1.0
s 1 1.0
0.24125863      1.0
s 1 1.0
0.09841677      1.0

```

```

p 6 1.0
0.3736314E+04      0.6939740E-04
0.9612032E+03      0.5972235E-03
0.2917867E+03      0.3873090E-02
0.1019277E+03      0.1748461E-01
0.3995711E+02      0.4756233E-01
0.1714228E+02      0.6420530E-01
p 4 1.0
0.1019277E+03      -0.2171078E-04
0.3995711E+02      -0.3245068E-03
0.1714228E+02      -0.1809482E-02
0.7848999E+01      -0.5070522E-02
p 1 1.0
3.74049640      1.0
p 1 1.0
1.80930443      1.0
p 1 1.0
0.86628276      1.0
p 1 1.0
0.40037918      1.0
p 1 1.0
0.17419884      1.0
p 1 1.0
0.06957916      1.0
d 1 1.0
0.86628276      1.0
d 1 1.0
0.40037918      1.0
d 1 1.0
0.17419884      1.0
f 1 1.0
0.86628276      1.0
f 1 1.0
0.40037918      1.0
****

```

S

```

S 0
s 10 1.0
0.1691437E+07      0.6702497E-05
0.3489173E+06      0.3784754E-04
0.8292252E+05      0.2218138E-03
0.2240663E+05      0.1008950E-02
0.6793686E+04      0.4146429E-02
0.2281025E+04      0.1399779E-01
0.8369917E+03      0.4294935E-01
0.3312451E+03      0.9812530E-01
0.1395359E+03      0.1796077E+00
0.6174489E+02      0.9202609E-01
s 7 1.0
0.6793686E+04      0.3955853E-05
0.2281025E+04      -0.5813238E-04
0.8369917E+03      -0.3620891E-03

```

0.3312451E+03	-0.3321269E-02
0.1395359E+03	-0.1511699E-01
0.6174489E+02	-0.5965754E-01
0.2832474E+02	-0.9820292E-01
s 5 1.0	
0.3312451E+03	-0.8028954E-04
0.1395359E+03	-0.2273390E-03
0.6174489E+02	-0.1159805E-02
0.2832474E+02	-0.4302790E-03
0.1329386E+02	-0.7868441E-03
s 1 1.0	
6.29981264	1.0
s 1 1.0	
2.97485729	1.0
s 1 1.0	
1.38145724	1.0
s 1 1.0	
0.62260465	1.0
s 1 1.0	
0.26875817	1.0
s 1 1.0	
0.10966200	1.0
p 6 1.0	
0.4710680E+04	0.6696302E-04
0.1014892E+04	0.7922159E-03
0.2777730E+03	0.5740240E-02
0.9303360E+02	0.2567171E-01
0.3672959E+02	0.6010408E-01
0.1646513E+02	0.7503098E-01
p 4 1.0	
0.9303360E+02	-0.4691408E-04
0.3672959E+02	-0.6492905E-03
0.1646513E+02	-0.2629402E-02
0.8072970E+01	-0.6439642E-02
p 1 1.0	
4.17029844	1.0
p 1 1.0	
2.18631611	1.0
p 1 1.0	
1.12051378	1.0
p 1 1.0	
0.54078706	1.0
p 1 1.0	
0.23674818	1.0
p 1 1.0	
0.09056172	1.0
d 1 1.0	
0.54078706	1.0
d 1 1.0	
0.23674818	1.0
d 1 1.0	
0.09056172	1.0
f 1 1.0	

```

0.54078706  1.0
f 1 1.0
0.23674818  1.0
****

```

Cl

cl0

```

s 12 1.0
0.5056009E+07      -0.2029651E-06
0.1075509E+07      0.1081171E-04
0.2613588E+06      0.6115840E-04
0.7174829E+05      0.2719700E-03
0.2200250E+05      0.1116961E-02
0.7453375E+04      0.3739412E-02
0.2757967E+04      0.1205688E-01
0.1102339E+04      0.2859425E-01
0.4706145E+03      0.6569682E-01
0.2122142E+03      0.5475885E-01
0.9994870E+02      -0.2461237E-01
0.4861922E+02      -0.5351394E+00
s 9 1.0
0.2200250E+05      0.1387492E-05
0.7453375E+04      -0.5084559E-05
0.2757967E+04      0.5827268E-06
0.1102339E+04      -0.2586041E-03
0.4706145E+03      -0.8879656E-03
0.2122142E+03      -0.6132987E-02
0.9994870E+02      -0.1635996E-01
0.4861922E+02      -0.4513035E-01
0.2415469E+02      -0.1142071E-01
s 6 1.0
0.4706145E+03      0.2769529E-04
0.2122142E+03      0.4533757E-04
0.9994870E+02      0.4654046E-03
0.4861922E+02      0.1149294E-02
0.2415469E+02      0.3224297E-02
0.1211971E+02      -0.4133925E-02
s 1 1.0
6.07316556      1.0
s 1 1.0
3.00541428      1.0
s 1 1.0
1.45242812      1.0
s 1 1.0
0.67782974      1.0
s 1 1.0
0.30207644      1.0
s 1 1.0
0.12712119      1.0
p 8 1.0
0.7990193E+04      0.2943455E-04
0.2185107E+04      0.2240571E-03
0.6946005E+03      0.1437188E-02

```


0.2516878E+03	0.6844950E-02
0.1019464E+03	0.2396194E-01
0.4526703E+02	0.5997733E-01
0.2160780E+02	0.9958317E-01
0.1087366E+02	0.1097738E+00
p 5 1.0	
0.1019464E+03	-0.6046455E-04
0.4526703E+02	-0.5282800E-03
0.2160780E+02	-0.2389362E-02
0.1087366E+02	-0.5844593E-02
0.5657112E+01	-0.1204547E-01
p 1 1.0	
2.98391211	1.0
p 1 1.0	
1.56483061	1.0
p 1 1.0	
0.80012263	1.0
p 1 1.0	
0.39117545	1.0
p 1 1.0	
0.17932067	1.0
p 1 1.0	
0.07558763	1.0
d 1 1.0	
0.80012263	1.0
d 1 1.0	
0.39117545	1.0
d 1 1.0	
0.17932067	1.0
f 1 1.0	
0.80012263	1.0
f 1 1.0	
0.39117545	1.0
****	

Tabela A - Tamanho dos conjuntos de bases, energia eletrônica obtida e energias HF para os respectivos átomos.

Átomos	Base	Energia _(Hartree)	Hfnum _(Hartree)	$\Delta E_{(Hartree)}$
Al	18-13	-241,8764874	-241,8767072	0,0002
Cl	20-15	-459,4819221	-459,4820721	0,0002
Mg	1512	-199,6140794	-199,6146363	0,0006
Na	1512	-161,858447	-161,8589116	0,0005
P	18-13	-340,7186567	-340,7187808	0,0001
S	18-13	-397,5047145	-397,5048958	0,0002
Si	18-13	-288,854191	-288,8543624	0,0002

Tabela B- Valores de energia e tempos computacionais para as diferentes polarizações.

Moléculas	MCG2d1f _(Hartree)	Tempo	MCG3d1f _(Hartree)	Tempo2	MCG-3d2f _(Hartree)	Tempo3
AlCl3	-1623,404599	6 min0,4 s	-1623,406307	8 min53,2s	-1623,407603	30min38,0 s
MgCl2	-1120,748096	3 min11,8 s	-1120,751708	4 min40,3s	-1120,752676	8 min35,5 s
P4	-1365,604713	2 min30,5 s	-1365,604812	3 min16,4 s	-1365,608243	8 min47,4 s
PCl5	-2642,646627	23min21,1 s	-2642,65102	33min56,3 s	-2642,654782	1h6min7,4 s
SiS2	-1086,034084	2 min59,5 s	-1086,035541	4 min14,4s	-1086,035824	9min 21,9 s
SiCl4	-2130,697986	5 min16,7 s	-2130,700232	7 min 19,5 s	-2130,702123	13min 4,0 s
Cl2	-920,4487611	39,0 sec	-920,449285	52,1 s	-920,4498827	2min 29,6 s
P2	-682,7644855	45,9 sec	-682,7665295	1 min1,6 s	-682,7670689	2 min39,7 s
NaCl	-622,6270743	42,6 s	-622,6287498	58,5 s	-622,628965	3 min23,1 s
MgS	-598,3100409	32,4 sec	-598,3100409	32,5 s	-598,3196836	4 min4,0 s