



**Universidade de São Paulo**  
**Instituto de Química de São Carlos**



**Desenvolvimento de conjuntos de funções de bases de  
qualidade Duplo- $\zeta$  e Triplo- $\zeta$  para cálculos relativísticos livres  
de prolapso variacional**

Discente: Eriosvaldo Florentino Gusmão

Orientador: Prof. Dr. Roberto Luiz Andrade Haiduke

São Carlos

2021

Eriosvaldo Florentino Gusmão

Desenvolvimento de conjuntos de funções de bases de qualidade Duplo- $\zeta$  e  
Tripla- $\zeta$  para cálculos relativísticos livres de prolapso variacional

Tese apresentado ao Instituto de Química de São Carlos da  
Universidade de São Paulo como parte dos requisitos para a obtenção  
do título de Doutor em Ciências

Área de concentração: Físico-Química

Orientador: Prof. Dr. Roberto Luiz Andrade Haiduke

**São Carlos**

**2021**

### **Exemplar revisado**

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

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

Gusmão, Eriosvaldo Florentino

Desenvolvimento de conjuntos de funções de bases de qualidade Duplo-'zeta' e Triplo-'zeta' para cálculos relativísticos livres de prolapso variacional / Eriosvaldo Florentino Gusmão. — São Carlos, 2021.

85 f.

Tese (Doutorado em Físico-Química) — Instituto de Química de São Carlos / Universidade de São Paulo, 2021.

Orientador: Prof. Dr. Roberto Luiz Andrade Haiduke

1. Química teórica. 2. Química quântica. 3. Estrutura eletrônica. 4. Átomos.  
5. Física. I. Título.



## *Dedicatória*

*À minha mãe.*

*A todos aqueles que anseiam por oportunidades.*

## *Agradecimentos*

*A Deus em primeiro lugar.*

*Ao meu Professor e Orientador, o Dr. Roberto Luiz Andrade Haiduke.*

*A minha família.*

*Um agradecimento mais que especial a minha mãe, Anália Belo Florentino.*

*Ao meu pai Edvaldo, a minha avó Maria e a meus irmãos Alexandre, Adriano, Ageu, Rogério e Larissa. Ao Jean Felipe.*

*Agradeço a todos os meus professores, especialmente às professoras Cíntia Beatriz de Oliveira, Maria Suely Costa da Câmara e Lourinalda Luiza Dantas da Silva. Essas três pessoas maravilhosas me deram incentivo no início dessa jornada.*

*A todos os amigos acadêmicos que me acompanham desde o começo da graduação até os dias atuais.*

*Também deixo aqui um agradecimento especial a colega, amiga e muitas vezes irmã Aldineia.*

*Aos colegas do laboratório: Natiele, Regis, Guilherme, Gabriel, Wagner, Rafael, Fernando Georgeti, Fernando Steffler, Julia, Anne, Cristina, Hérisson e Genissom.*

*A Vânia, Shirlei e Kátia.*

*A todas as pessoas que de forma direta ou indireta contribuíram com a realização do meu trabalho.*

*Às agências de fomento CNPq pela bolsa de doutorado e à FAPESP pelos recursos computacionais.*

## RESUMO

GUSMÃO, E. F. **Desenvolvimento de conjuntos de funções de bases de qualidade Duplo- $\zeta$  e Triplo- $\zeta$  para cálculos relativísticos livres de prolapso variacional.** 2021. 85. Tese – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2021.

O avanço computacional, em termos de robustez física e aperfeiçoamento de ferramentas como as aplicadas em cálculos, tem contribuído para um grande desenvolvimento na química teórica. Investigações aprofundadas de efeitos relativísticos em átomos, moléculas e sólidos tornaram-se cada vez mais factíveis, especialmente nas últimas décadas. Contudo, ainda é necessário lidar com problemas correlatos. O chamado prolapso variacional é associado a uma má descrição das regiões mais internas dos átomos, e é também um dos problemas ligados à obtenção de funções de base numa abordagem relativística. Dentre os métodos que visam a solução deste problema, a versão polinomial da coordenada geradora Dirac-Fock (p-GCDF) tem sido usada para gerar funções de base relativísticas acuradas e livres deste problema. Partindo dessa mesma metodologia, objetivou-se, na presente pesquisa, desenvolver dois conjuntos de funções de base com boa relação entre acurácia e custo computacional. Selecionamos as “funções primitivas” para compor dois conjuntos de funções de base, propostos como de qualidade duplo- $\zeta$  e triplo- $\zeta$ . Assim, inicialmente obtemos os parâmetros otimizados para os gases nobres e, após o devido teste do balanço de energia em cada simetria (*s, p, d, f, ...*), selecionamos os conjuntos de primitivas que foram mais adequados. Dando sequência, tratamos os demais elementos de cada uma das linhas da tabela periódica tendo o gás nobre correspondente como ponto de referência. O tamanho dos conjuntos de base de cada átomo investigado foi estabelecido considerando as configurações eletrônicas e o preenchimento de novas camadas e subcamadas eletrônicas à medida que *Z* aumenta. Desta forma, otimizamos parâmetros para os átomos do hidrogênio (*Z*=1) ao radônio (*Z*=86). Após otimizar as bases, efetuamos o teste de prolapso variacional e, quando identificado este problema, seguimos com a sua eliminação via leve ajuste de um dos parâmetros p-GCDG. Os erros de base encontrados - após a eliminação do prolapso com o modelo nuclear esférico uniforme - para os gases nobres no conjunto duplo- $\zeta$  variaram entre 0,55 e 27,3 mHartree, enquanto para o conjunto triplo- $\zeta$  estes ficaram entre 0,18 e 10,58 mHartree. Para comparação, o tamanho destes conjuntos *large* para o átomo mais pesado, Rn, foram de *25s21p14d9f* e *28s23p15d10f* funções para duplo- $\zeta$  e triplo- $\zeta$ , respectivamente. Este estudo reforçou a versatilidade do procedimento usado para a remoção do prolapso, a qual é atribuída à interpretação do papel dos parâmetros da p-GCDF na discretização integral. Os resultados demonstraram que o prolapso tende a se manifestar primeiramente em alguns átomos leves à medida que o conjunto de base aumenta. Observou-se também que o efeito do prolapso é mais pronunciado em conjuntos relativísticos com menor número de funções.

**Palavras-chave:** *Efeitos relativísticos, conjuntos de funções de bases, prolapso variacional.*

## ABSTRACT

GUSMÃO, E. F. **Development of prolapse free basis sets functions of Double- $\zeta$  and Triple- $\zeta$  quality for relativistic calculations.** 2021. 85. Thesis – São Carlos Institute of Chemistry, University of São Paulo, São Carlos, 2021.

The computational advance, in terms of physical robustness and improvement of tools such as those applied in calculations, has contributed to a great development in theoretical chemistry. The in-depth investigations of relativistic effects on atoms, molecules and solids have become increasingly feasible, especially in recent decades. However, it is still necessary to deal with such issue. The so-called variational prolapse, which has been associated with a poor description of the innermost regions of atoms, and is also one of the problems that appear when basis sets are generated within a relativistic approach. Among the methods that aim to solve this problem, the polynomial version of the generating coordinate Dirac-Fock (p-GCDF) has been used to generate accurate relativistic basis sets free from this problem. Based on this methodology, the aim in this work is to develop two basis sets which have good relationship between accuracy and computational cost. The “primitive functions” were selected to compose the basis sets of double- $\zeta$  and triple- $\zeta$  qualities. In this way, optimized parameters were initially obtained for the noble gases, and after the appropriated energy balance treatment for each symmetry (*s*, *p*, *d*, *f*, ...), the sets of primitives that proved to be the most suitable were selected. The other elements of each row in the periodic table were treated afterwards with the corresponding noble gas as reference point. The size of the basis sets of each investigated atom was established considering the electron configuration and the subsequent shells and sub shells to be fill up as *Z* increases. Thus, we optimize parameters for hydrogen atoms (*Z*=1) to radon (*Z*=86). After optimizing the basis sets, the variational prolapse tests were performed and, when this problem was identified, it was promptly eliminated through slight adjustments of one of p-GCDF parameters. The basis set errors found - after the prolapse elimination with the uniform spherical nuclear model - for the noble gases in the double- $\zeta$  sets ranged between 0.55 and 27.3 mHartree, while for the triple- $\zeta$  sets they were between 0.18 and 10.58 mHartree. For comparison, the sizes of these large sets for the heaviest atom, Rn, were 25s21p14d9f and 28s23p15d10f functions for double- $\zeta$  and triple- $\zeta$ , respectively. This study reinforced the versatility of the procedure used to remove the prolapse, which is attributed to the interpretation of the role of p-GCDF parameters in integral discretization. It was observed that the prolapse tends to manifest primarily in some lighter atoms as the base set increases. Also, by comparing the results of a pre-existing relativistic set and those obtained in this work, we have observed that the prolapse effect is greater in relativistic sets with small number of functions.

**Keywords:** *Relativistic effects, basis set functions, variational prolapse.*

## *Lista de Figuras*

<b>Figura 1.</b> Representação esquemática do desenvolvimento das funções small a partir das funções large seguindo o critério do balanço cinético. As letras gregas representam os diferentes momentos angulares. ....	15
<b>Figura 2.</b> Erro do conjunto relativístico duplo- $\zeta$ otimizado com o modelo de núcleo esférico uniforme (empregando somente as configurações eletrônicas ditadas pelo princípio de Aufbau). ....	24
<b>Figura 3.</b> Erro do conjunto relativístico triplo- $\zeta$ otimizado com o modelo de núcleo esférico uniforme (empregando somente as configurações eletrônicas ditadas pelo princípio de Aufbau). ....	25
<b>Figura 4.</b> Valores de $ln$ dos expoentes das funções de momento angular $s$ obtidos por meio da aplicação da p-GCDF para o átomo de ${}_{86}\text{Rn}$ . ....	27
<b>Figura 5.</b> Diferença de energia obtida durante a adição de uma função $s$ ou $p$ de maior expoente aos conjuntos de base duplo- $\zeta$ definitivos. (empregando somente as configurações eletrônicas ditadas pelo princípio de Aufbau). ....	30
<b>Figura 6.</b> Erro do conjunto relativístico duplo- $\zeta$ livre de prolapso variacional aplicando os modelos de núcleo o esférico uniforme e o Gaussiano em função do número atômico. ....	31
<b>Figura 7.</b> Diferença de energia obtida durante a adição de uma função $s$ ou $p$ de maior expoente aos conjuntos de base triplo- $\zeta$ definitivos (empregando somente as configurações eletrônicas ditadas pelo princípio de Aufbau). ....	36
<b>Figura 8.</b> Erro do conjunto relativístico triplo- $\zeta$ livre de prolapso variacional aplicando os modelos de núcleo esférico uniforme e Gaussiano em função do número atômico (empregando somente as configurações eletrônicas ditadas pelo princípio de Aufbau). ....	37
<b>Figura 9.</b> Erro do conjunto relativístico duplo- $\zeta$ otimizado com o modelo de núcleo esférico uniforme (empregando somente as configurações eletrônicas ditadas pelo princípio de Aufbau). ....	41
<b>Figura 10.</b> Erro do conjunto relativístico triplo- $\zeta$ otimizado com o modelo de núcleo esférico uniforme (empregando somente as configurações eletrônicas ditadas pelo princípio de Aufbau). ....	42
<b>Figura 11.</b> Diferença de energia obtida durante a adição de uma função $s$ ou $p$ de maior expoente aos conjuntos de base duplo- $\zeta$ definitivos (empregando somente as configurações eletrônicas ditadas pelo princípio de Aufbau). ....	45
<b>Figura 12.</b> Erro do conjunto relativístico duplo- $\zeta$ livre de prolapso variacional aplicando os modelos de núcleo esférico uniforme e Gaussiano em função do número atômico (empregando somente as configurações eletrônicas ditadas pelo princípio de Aufbau). ....	46
<b>Figura 13.</b> Diferença de energia obtida durante a adição de uma função $s$ ou $p$ de maior expoente aos conjuntos de base triplo- $\zeta$ definitivos (empregando somente as configurações eletrônicas ditadas pelo princípio de Aufbau). ....	50
<b>Figura 14.</b> Erro do conjunto relativístico triplo- $\zeta$ livre de prolapso variacional aplicando os modelos de núcleo esférico uniforme e Gaussiano em função do número atômico (empregando somente as configurações eletrônicas ditadas pelo princípio de Aufbau). ....	51
<b>Figura 15.</b> Efeito do prolapso variacional sobre os conjuntos de base desenvolvidos. Diferenças calculadas com valores obtido aplicando-se o modelo esférico uniforme. ....	73



## *Lista de Tabelas*

<b>Tabela 1.</b> Resultados das energias totais DFC (em Hartree) e erro (em mHartree) das bases duplo- $\zeta$ e triplo- $\zeta$ para os gases nobres do ${}^2\text{He}$ ao ${}^{54}\text{Xe}$ .....	22
<b>Tabela 2.</b> Energias DFC obtidas no teste de prolapso na simetria $s$ do átomo de ${}_{46}\text{Pd}$ com configuração $[\text{Kr}]5s^24d^8$ .....	26
<b>Tabela 3.</b> Parâmetros p-GCDF finais de um conjunto relativístico com 23s14p11d funções para o átomo de ${}_{46}\text{Pd}$ . <sup>a</sup> .....	28
<b>Tabela 4.</b> Energias DFC obtidas no teste de prolapso da base final para as simetrias $s$ , $p$ e $d$ do átomo de ${}_{46}\text{Pd}$ com configuração é $[\text{Kr}]5s^24d^8$ . .....	28
<b>Tabela 5.</b> Expoentes das funções do tipo $s$ gerados pela otimização e após o ajuste dos parâmetros das p-GCDF para eliminar o prolapso variacional. ....	29
<b>Tabela 6.</b> Energia DFC obtida com dois modelos nucleares através do conjunto duplo- $\zeta$ para o elemento ${}_{36}\text{Kr}$ com o aumento do número de funções do tipo tight.....	32
<b>Tabela 7.</b> Energia DFC obtida com dois modelos nucleares através do conjunto duplo- $\zeta$ para o elemento ${}_{38}\text{Sr}$ com o aumento do número de funções do tipo tight. ....	32
<b>Tabela 8.</b> Energia DFC obtida com dois modelos nucleares através do conjunto duplo- $\zeta$ para o elemento ${}_{48}\text{Cd}$ com o aumento do número de funções do tipo tight. ....	32
<b>Tabela 9.</b> Energia DFC obtida com dois modelos nucleares através do conjunto duplo- $\zeta$ para o elemento ${}_{54}\text{Xe}$ com o aumento do número de funções do tipo tight. ....	33
<b>Tabela 10.</b> Energias DFC obtidas no teste de prolapso na simetria $s$ do átomo de ${}_{40}\text{Zr}$ com configuração $[\text{Kr}]5s^24d^2$ .....	33
<b>Tabela 11.</b> Parâmetros p-GCDF finais de um conjunto relativístico com 24s15p12d funções para o átomo de ${}_{40}\text{Zr}$ . <sup>a</sup> .....	34
<b>Tabela 12.</b> Energias DFC obtidas no teste de prolapso da base final para as simetrias $s$ , $p$ e $d$ do átomo de ${}_{40}\text{Zr}$ com configuração é $[\text{Kr}]5s^24d^2$ .....	34
<b>Tabela 13.</b> Expoentes das funções do tipo $s$ gerados pela otimização e após o ajuste dos parâmetros das p-GCDF para eliminar o prolapso variacional. ....	35
<b>Tabela 14.</b> Energia DFC obtida com dois modelos nucleares através do conjunto triplo- $\zeta$ para o elemento ${}_{36}\text{Kr}$ com o aumento do número de funções do tipo tight.....	37
<b>Tabela 15.</b> Energia DFC obtida com dois modelos nucleares através do conjunto triplo- $\zeta$ para o elemento ${}_{38}\text{Sr}$ com o aumento do número de funções do tipo tight. ....	38
<b>Tabela 16.</b> Energia DFC obtida com dois modelos nucleares através do conjunto triplo- $\zeta$ para o elemento ${}_{48}\text{Cd}$ com o aumento do número de funções do tipo tight.....	38
<b>Tabela 17.</b> Energia DFC obtida com dois modelos nucleares através do conjunto triplo- $\zeta$ para o elemento ${}_{54}\text{Xe}$ com o aumento do número de funções do tipo tight. ....	38
<b>Tabela 18.</b> Energias DFC obtidas no teste de prolapso na simetria $s$ do átomo de ${}_{55}\text{Cs}$ cuja configuração é $[\text{Xe}]6s^1$ .....	43
<b>Tabela 19.</b> Parâmetros p-GCDF finais de um conjunto relativístico com 24s15p12d funções para o átomo de ${}_{55}\text{Cs}$ . <sup>a</sup> .....	43
<b>Tabela 20.</b> Expoentes das funções do tipo $s$ gerados pela otimização e após o ajuste dos parâmetros das p-GCDF para eliminar o prolapso variacional. ....	44
<b>Tabela 21.</b> Energia DFC obtida com dois modelos nucleares por meio do conjunto duplo- $\zeta$ para o elemento ${}_{56}\text{Ba}$ com o aumento do número de funções do tipo tight.....	46

<b>Tabela 22.</b> Energia DFC obtida com dois modelos nucleares por meio do conjunto duplo- $\zeta$ para o elemento ${}_{70}\text{Yb}$ com o aumento do número de funções do tipo tight. ....	47
<b>Tabela 23.</b> Energia DFC obtida com dois modelos nucleares por meio do conjunto duplo- $\zeta$ para o elemento ${}_{80}\text{Hg}$ com o aumento do número de funções do tipo tight. ....	47
<b>Tabela 24.</b> Energia DFC obtida com dois modelos nucleares através do conjunto duplo- $\zeta$ para o elemento ${}_{86}\text{Rn}$ com o aumento do número de funções do tipo tight.....	48
<b>Tabela 25.</b> Energias DFC obtidas no teste de prolapso na simetria s do átomo de ${}_{55}\text{Cs}$ com configuração $[\text{Xe}]6s^1$ .....	48
<b>Tabela 26.</b> Parâmetros p-GCDF finais de um conjunto relativístico com 24s15p12d funções para o átomo de ${}_{55}\text{Cs}$ . <sup>a</sup> .....	48
<b>Tabela 27.</b> Expoentes das funções do tipo s gerados pela otimização e após o ajuste dos parâmetros das p-GCDF para eliminar o prolapso variacional. ....	49
<b>Tabela 28.</b> Energia DFC obtida com dois modelos nucleares através do conjunto triplo- $\zeta$ para o elemento ${}_{56}\text{Ba}$ com o aumento do número de funções do tipo tight.....	51
<b>Tabela 29.</b> Energia DFC obtida com dois modelos nucleares através do conjunto triplo- $\zeta$ para o elemento ${}_{70}\text{Yb}$ com o aumento do número de funções do tipo tight. ....	52
<b>Tabela 30.</b> Energia DFC obtida com dois modelos nucleares através do conjunto triplo- $\zeta$ para o elemento ${}_{80}\text{Hg}$ com o aumento do número de funções do tipo tight. ....	52
<b>Tabela 31.</b> Energia DFC obtida com dois modelos nucleares através do conjunto triplo- $\zeta$ para o elemento ${}_{86}\text{Rn}$ com o aumento do número de funções do tipo tight.....	53
<b>Tabela 32.</b> Parâmetros p-GCDF definitivos do conjunto relativístico duplo- $\zeta$ para os átomos do ${}_{1}\text{H}$ ao ${}_{54}\text{Xe}$ (os valores entre parênteses são potências de base 10). ....	55
<b>Tabela 33.</b> Energias DFC (em Hartree) obtidas com o conjunto de base duplo- $\zeta$ e desvios com relação a resultados numéricos (em mHartree) para dois modelos nucleares aplicados aos átomos do ${}_{1}\text{H}$ ao ${}_{54}\text{Xe}$ . .....	59
<b>Tabela 34.</b> Parâmetros p-GCDF definitivos do conjunto relativístico triplo- $\zeta$ para os átomos do ${}_{1}\text{H}$ ao ${}_{54}\text{Xe}$ (os valores entre parênteses são potências de base 10). ....	60
<b>Tabela 35.</b> Energias DFC (em Hartree) obtidas com o conjunto de base triplo- $\zeta$ e desvios com relação a resultados numéricos (em mHartree) para dois modelos nucleares aplicados aos átomos do ${}_{1}\text{H}$ ao ${}_{54}\text{Xe}$ . .....	64
<b>Tabela 36.</b> Parâmetros p-GCDF definitivos do conjunto relativístico duplo- $\zeta$ para os átomos do ${}_{55}\text{Cs}$ ao ${}_{86}\text{Rn}$ (os valores entre parênteses são potências de base 10). ....	65
<b>Tabela 37.</b> Energias DFC (em Hartree) obtidas com o conjunto de base duplo- $\zeta$ e desvios com relação a resultados numéricos (em mHartree) para dois modelos nucleares aplicados aos átomos do ${}_{55}\text{Cs}$ ao ${}_{86}\text{Rn}$ .....	68
<b>Tabela 38.</b> Parâmetros p-GCDF definitivos do conjunto relativístico triplo- $\zeta$ para os átomos do ${}_{55}\text{Cs}$ ao ${}_{86}\text{Rn}$ (os valores entre parênteses são potências de base 10). ....	69
<b>Tabela 39.</b> Energias DFC (em Hartree) obtidas com o conjunto de base triplo- $\zeta$ e desvios com relação a resultados numéricos (em mHartree) para dois modelos nucleares aplicados aos átomos do ${}_{55}\text{Cs}$ ao ${}_{86}\text{Rn}$ .....	72

## *Lista de Abreviaturas e Siglas*

**DC** – Dirac-Coulomb

**DEFATOM** – *An atomic Dirac-Fock-Roothaan program*

**DF** – Dirac-Fock

**DFC** – Dirac-Fock-Coulomb

**DI** – Discretização integral

**GCDF** – Coordenada Geradora Dirac-Fock (do inglês – *Generator Coordinate Dirac-Fock*)

**GTF** – Função do Tipo Gaussinas (do inglês – *Gaussian Type Functions*)

**IUPAC** – União Internacional de química pura e Aplicada (do inglês – *International Union of Pure and Applied Chemistry*)

**LIGO** – Observatório de Interferometria a Laser de Ondas Gravitacionais (do inglês – *Laser Interferometer Gravitational-Wave Observatory*)

**NQM** – Momento de Quadrupolo Nuclear (do inglês – *Nuclear Quadrupole Moment*)

**p-GCDF** – Coordenada Geradora Dirac-Fock polinomial (do inglês – *polynomial version of the Generator Coordinate Dirac-Fock*)

**RPF** – Relativístico Livre de prolapso (do inglês – *Relativistic Prolapse Free*)

**SCF** – Campo auto-consistente (do inglês – *Self Consistent Field*)

## Sumário

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	4
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS</b> .....	9
<b>3</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	10
<b>3.1</b>	<b>O Formalismo de quatro componentes</b> .....	10
3.1.1	Soluções auto-consistentes para sistemas multieletrônicos .....	11
<b>3.2</b>	<b>Método da Coordenada Geradora para Cálculos Relativísticos</b> .....	13
3.2.1	Condição do balanço cinético .....	15
<b>3.3</b>	<b>Versão polinomial do método da coordenada geradora</b> .....	16
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	20
<b>4.1</b>	<b>Parte I – Desenvolvimento das funções de base primitivas para os átomos do hidrogênio ao xenônio</b> .....	21
4.1.1	Determinação dos tamanhos dos conjuntos de funções primitivas .....	21
4.1.2	Otimização das funções primitivas dos demais elementos de cada período .....	23
4.1.2.1	Otimizações para o conjunto duplo- $\zeta$ .....	23
4.1.2.2	Otimizações para o conjunto triplo- $\zeta$ .....	24
4.1.3	Identificação e remoção do prolapso variacional .....	25
4.1.3.1	Remoção do prolapso do conjunto duplo- $\zeta$ .....	26
4.1.3.2	Remoção do prolapso do conjunto triplo- $\zeta$ .....	33
<b>4.2</b>	<b>Parte II – Desenvolvimento das funções de base para os átomos do césio ao radônio</b> ..	39
4.2.1	Determinação dos tamanhos dos conjuntos de funções primitivas .....	39
4.2.2	Otimização das funções primitivas dos demais elementos deste período .....	40
4.2.2.1	Otimizações para os conjuntos de base duplo- $\zeta$ e triplo- $\zeta$ .....	41
4.2.3	Identificação e remoção do prolapso variacional .....	42
4.2.3.1	Remoção do prolapso do conjunto de base duplo- $\zeta$ .....	42
4.2.3.2	Remoção do prolapso do conjunto triplo- $\zeta$ .....	48
<b>4.3</b>	<b>Parte III – Apresentação e discussão dos parâmetros p-GCDF e dos desvios calculados para as bases livres de prolapso de qualidade duplo-<math>\zeta</math> e triplo-<math>\zeta</math> voltadas para aplicação nos elementos do <math>{}_1\text{H}</math> ao <math>{}_{86}\text{Rn}</math></b> .....	54
<b>4.4</b>	<b>Parte IV – Considerações gerais</b> .....	73
<b>5</b>	<b>CONCLUSÕES</b> .....	74
	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	76

# 1 INTRODUÇÃO

Em setembro de 2015, de forma pioneira, cientistas do observatório de Interferometria a Laser de Ondas Gravitacionais (*Laser Interferometer Gravitational-Wave Observatory*, LIGO) detectaram, diretamente ondas gravitacionais oriundas da fusão de buracos negros [1]. Essas ondas podem ser descritas como distorções no espaço-tempo e sua detecção direta supera a dificuldade prática até então encontrada por astrofísicos em observá-las, visto que, como aponta Berti[2], até mesmo fenômenos astrofísicos violentos com as mais fortes ondas gravitacionais induzem sinais de diminuta magnitude nestes observatórios. A observação destas distorções no espaço-tempo lança novas perspectivas, não somente para a astrofísica, mas para as ciências como um todo e, especialmente, para a física moderna. A detecção dessas ondas gravitacionais também consolida um dos aspectos mais interessantes da teoria da relatividade, na qual Einstein [3] previu, a cerca de cem anos, a existência de tais ondas de distorção no espaço-tempo.

As teorias de Einstein foram testadas com sucesso em inúmeros outros casos e efeitos relativísticos têm sido considerados e incorporados em um número cada vez mais significativo de estudos do comportamento físico e químico da matéria. Por exemplo, a unificação da teoria da relatividade e da mecânica quântica num formalismo consistente foi alcançada por Dirac em 1928 [4]. A equação de Dirac propiciou ainda a determinação de soluções para antipartículas, que não eram conhecidas até então. De fato, as antipartículas foram descobertas experimentalmente em 1932. Assim, por exemplo, soluções para pósitrons são encontradas ao analisar o problema eletrônico[5–7]. Entretanto, se acreditava inicialmente que os efeitos relativísticos seriam desprezíveis, para propriedades relacionadas com a estrutura eletrônica. Porém, desde de 1970 foi provado que tais contribuições não podem ser ignoradas, uma vez que estão diretamente relacionadas ao entendimento de diversas propriedades de sistemas atômicos e moleculares. Assim, como a necessidade de se investigar efeitos relativísticos não é recente, diversos fenômenos químicos, especialmente aqueles ligados à periodicidade de propriedades de elementos, têm sido investigados sob a ótica da relatividade.

O trabalho de Desclaux[8], publicado em 1973, foi um dos pioneiros no que concerne à descrição de efeitos relativísticos sobre as propriedades eletrônicas. Assim, nesse estudo foram abordados elementos químicos na faixa de números atômicos ( $Z$ ) entre 1 e 120, o que foi feito por meio de cálculos Dirac-Fock de átomos no estado fundamental. Por sua vez, Pitzer[9] publicou em 1979 um estudo comparativo no qual usou resultados relativísticos para analisar as propriedades de átomos e moléculas. Ainda em 1979, Pyykko e Desclaux[10], apresentaram

uma avaliação semelhante concentrada na investigação sobre efeitos relativísticos e a periodicidade de elementos, analisando inclusive propriedades em moléculas, tais como comprimentos de ligação, potencial de ionização e afinidade eletrônica.

Tradicionalmente, um dos efeitos práticos, mais claros e dramáticos citado como exemplo do impacto da relatividade é a cor do ouro, como aponta Balasubramanian[11]. As propriedades deste elemento, de um ponto relativístico, foram primeiramente interpretadas por Pyykkö[12]. Estima-se que um elétron  $1s$  do átomo de ouro se mova a cerca de 60% da velocidade da luz e que a sua massa seja 25% maior que a massa de repouso desta partícula ( $m_0$ ). Assim, como o raio de Bohr diminui com o aumento da massa[13], esse orbital  $1s$  se torna mais contraído que a sua contraparte não-relativística. Essa contração interna substancial é acompanhada também pela contração dos demais orbitais  $s$ , inclusive aqueles de valência e, embora, os efeitos relativísticos sejam menos efetivos sobre os elétrons  $6s$  do átomo de ouro, eles ainda são suficientes para alterar suas propriedades químicas e espectroscópicas, mesmo em moléculas e sólidos. As contrações não se limitam somente aos orbitais  $s$ , sendo que os orbitais  $p$  também sofrem contração. Por outro lado, os orbitais  $d$  e  $f$  apresentam expansão, que ocorre uma vez que estes elétrons experimentam agora uma menor carga nuclear efetiva devido ao maior efeito de blindagem mais eficiente dos orbitais  $s$  e  $p$  mais internos contraídos [11,12,14]. Isso também implica que os orbitais  $s$  e  $p$  são estabilizados, enquanto os orbitais  $d$  e  $f$  são desestabilizados. Desta forma, a energia de excitação entre as bandas  $5d - 6s$  para o ouro relativístico é menor que aquela prevista em cálculos não-relativísticos.

Anomalias no comportamento de elementos mais pesados causadas por efeitos relativísticos são marcantes, como aponta McKelvey[15]. Além do ouro, um outro exemplo clássico é o do mercúrio. Em temperatura ambiente ele se apresenta no estado líquido. Além disto, em solução, apresenta-se na forma de íon molecular com carga positiva +2 ( $\text{Hg}_2^{+2}$ ) e, diferentemente dos demais elementos de sua família, forma compostos como o cloreto de mercúrio  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  e o nitrato mercurioso ( $\text{HgNO}_3$ ). Possivelmente estes estados seriam estabilizados como consequência da combinação de efeitos relativísticos com o preenchimento de orbitais  $4f$ , contraindo os orbitais  $6s$  [9]. Adicionalmente, ao longo do grupo 13 são observados estados de oxidação +3 do boro até o índio, enquanto o tálio é predominantemente monovalente. Observa-se que o grupo 14 possui elementos com estados de oxidação predominantes de +2 ou +4. Estes comportamentos anômalos também têm sido investigados e interpretados com acurácia por cálculos relativísticos.

É importante ressaltar que tais comportamentos anômalos causados por efeitos relativísticos se tornam ainda mais evidentes ao se abordar as propriedades dos chamados elementos superpesados e que resultados importantes incluindo efeitos relativísticos foram

obtidos por meio de cálculos atômicos como demonstrado por Kaldor, Eliav e colaboradores [16–24]. Entre esses resultados, Macedo *et al.* [25] destacam que o elemento  $_{103}\text{Lr}$  apresenta o elétron mais externo localizado em  $7p$ , ao invés do subnível  $6d$ , como era esperado devido a comparação com o seu análogo, localizado na linha anterior da tabela, o  $_{71}\text{Lu}$  [18]. Por sua vez, o  $_{104}\text{Rf}$  apresenta estado fundamental  $7s^26d^2$  ( $^3F_2$ ) correspondendo a uma diferença de 0,30 eV em comparação ao estado  $7s^27p^6d$  ( $^3D_2$ ) [19]. Além disto, diferentes estados fundamentais também foram encontrados para os elementos  $_{111}\text{Rg}$  e  $_{112}\text{Cn}$  [20,21]. Também foram identificados comportamentos físicos e químicos bastantes interessantes nos demais elementos abordados. Os cálculos da estrutura eletrônica apontam que o elemento  $_{113}\text{Nh}$  deve ter forte tendência à ionização [22], enquanto o  $_{114}\text{Fl}$  apresenta maiores potenciais de ionização e maiores energias de excitação que o seu análogo, o  $_{82}\text{Pb}$  [23]. Os elementos com os números atômicos 113, 115, 117 e 118 foram oficialmente nomeados recentemente [26], sendo que, destes, os cálculos relativísticos apontam que o  $_{118}\text{Og}$  possui uma afinidade eletrônica positiva apesar de ser um gás nobre [24].

Fundamentalmente, efeitos relativísticos têm sido incluídos nos cálculos mecânico-quânticos através da solução da equação de Dirac. Certamente, estes cálculos foram beneficiados pelos significativos avanços computacionais recentes. Cabe ressaltar aqui que a popularização inicial de cálculos computacionais de pequenas moléculas, se deu com computadores modestos. Paralelamente ao crescimento do poder computacional, há de se notar que logo ficaram evidentes tanto a necessidade quanto a possibilidade de realizar tratamentos mais avançados de estrutura eletrônica, como os que incluem efeitos relativísticos. Então, além de métodos adequados a esses tratamentos, buscou-se determinar também conjuntos de funções base apropriados para a descrição dos sistemas, uma vez que a abordagem por meio de funções de base se tornou predominante na atualidade.

Então, o tratamento de sistemas atômicos e moleculares tem sido conduzido por cálculos computacionais com o uso de diversos tipos de funções de base. Entre estas, funções Gaussianas [27] têm sido empregadas comumente nesses cálculos e, atualmente, há uma grande variedade de alternativa de conjuntos dessas funções disponíveis para o emprego em cálculos não-relativísticos. Essas funções Gaussianas também são utilizadas em cálculos relativísticos, nos quais inicialmente eram selecionados conjuntos não-relativísticos complementados pela adição de funções com expoentes maiores, para um melhor tratamento dos orbitais internos. Definido um tipo de função de base, devem-se delimitar critérios de ajuste a serem empregados no aprimoramento desses conjuntos para o sistema e/ou propriedades de interesse [28]. Neste aspecto, o método variacional tem sido um dos critérios mais empregados para se desenvolver e adaptar funções de base. Neste procedimento, o ajuste é realizado visando a obtenção das

menores energias eletrônicas possíveis, o que é justificado pois, de acordo com o teorema variacional, de maneira ideal, a energia exata representa um valor mínimo e, quanto menor a energia obtida com uma chamada função tentativa, maior seria a sobreposição entre esta função tentativa e a função de onda exata do sistema.

Todavia, a aplicação do método variacional no desenvolvimento de conjuntos de base relativísticos tem sido acompanhada por uma deficiência relacionada a uma descrição inadequada das regiões mais internas dos átomos, o que é conhecido como prolapso variacional. Assim, bases que apresentam essa deficiência tendem a apresentar menores energias atômicas em comparação com resultados obtidos por procedimentos numéricos [29–32]. Entretanto, o prolapso nem sempre é grave o suficiente para produzir energias menores que os valores numéricos de referência, sendo que outras propostas precisam ser consideradas para detectar este problema em casos gerais. Na verdade, cálculos relativísticos deveriam utilizar o teorema Minimax[33] durante a otimização de conjuntos de base. Entretanto, a aplicação desta estratégia é muito mais complicada e, na prática, somente o teorema variacional tem sido considerado.

O prolapso variacional tende a aparecer em átomos com maior número atômico  $Z$ , sendo que este problema se agrava ainda mais a medida que  $Z$  aumenta. Conjuntos de base com esta deficiência também podem fornecer resultados insatisfatórios para propriedades moleculares, tem se então buscado conjuntos livres de prolapso variacional. Uma destas alternativas encontradas para tanto é o uso dos chamados conjuntos de funções de bases relativísticos livres de prolapso variacional, entre eles foram desenvolvidos recentemente os de qualidade quadruplo- $\zeta$  (*Relativistic Prolapse-Free of quadruple- $\zeta$  quality*, RPF-4Z)[34–38]. Nestes conjuntos, o emprego do método da coordenada geradora Dirac-Fock (*Generator Coordinate Dirac-Fock*, GCDF) se tornou uma excelente alternativa para a geração dessas funções, resultando ainda em reduzido custo computacional nos processos iniciais de otimização e remoção do prolapso nas bases afetadas pelo prolapso.

Além da superação do problema do prolapso variacional, é necessário considerar a qualidade dos resultados obtidos para propriedades moleculares, sendo que funções de polarização são requeridas para a satisfatória representação da estrutura eletrônica nestes sistemas e, desta maneira, para a obtenção das mais variadas propriedades moleculares. Certas propriedades moleculares são bastante desafiadoras em termos da qualidade dos conjuntos de funções de bases, sendo possível citar os gradientes de campos elétricos nas posições nucleares como exemplo. Nestes casos, se torna fundamental a descrição tanto da polarização dos elétrons de valência como daquela dos elétrons internos. Por sua vez, estes gradientes podem ser usados para determinar o momento de quadrupolo nuclear (*Nuclear Quadrupole Moment*, NQM), uma



quantidade fundamental para diversas propriedades espectroscópicas [39–41]. A União Internacional de Química Pura e Aplicada (*International Union of Pure and Applied Chemistry*, IUPAC) define o NQM como sendo "um parâmetro que descreve a forma efetiva da distribuição de carga nuclear" [41]. Em outras palavras, o modelo nuclear pontual é totalmente inapropriado ao considerar tal propriedade. Assim, é possível entender o momento de quadrupolo nuclear como uma propriedade intrínseca de cada núcleo, a qual está relacionada com o formato assumido pela distribuição de carga positiva no núcleo, de forma que valores de NQM diferentes de zero indicam que tais cargas não estão distribuídas esfericamente.

## 2 OBJETIVOS

Determinar, os conjuntos relativísticos de funções Gaussianas primitivas para comporem os conjuntos de base dos elementos de hidrogênio ao radônio. Testar a presença do prolapso variacional, propor ajustes para eliminar este problema e, assim, gerar dois conjuntos de funções base livres de prolapso e mais compactos que os já disponíveis com esta característica. Desta forma, os seguintes pontos foram considerados:

- Escolha do número de funções primitivas requeridas para descrever adequadamente cada um dos elementos de gás nobre, via teste do balanço das energias em cada simetria ( $s, p, d, f, \dots$ ) e análise dos erros dos conjuntos obtidos com relação a resultados de métodos numéricos, para buscar conjuntos visando qualidade duplo- e triplo- $\zeta$ ;
- Otimização dos parâmetros dos gases nobres via a versão polinomial do método da coordenada geradora Dirac-Fock;
- Otimização dos parâmetros ao longo de cada linha da tabela periódica tomando como referência os resultados dos gases nobres;
- Análise e remoção do prolapso variacional, quando encontrado nos conjuntos de primitivas, para garantir conjuntos livres de prolapso adequados à aplicação em cálculos com dois modelos de núcleo finito, esférico uniforme e Gaussiano.

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 O Formalismo de quatro componentes

Antes de adentrar nesse formalismo, é pertinente discutir uma importante relação estabelecida entre a massa de uma partícula em movimento e sua massa estacionária, a qual é expressa pela equação

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

em que  $m_0$  é a massa de repouso,  $m$  representa a massa relativística da partícula se movendo com uma velocidade  $v$  e  $c$  é a velocidade da luz. Na prática, essa relação expressa que a massa sofre aumento devido a efeito relativístico. No caso de um elétron, por ser mais pesado possui energia cinética maior, assim para contrabalancear esse aumento o orbital tornasse mais contraído. Por exemplo, elétrons que transitam por regiões muito próximas ao núcleo (elétrons de “caroço”), principalmente em átomos pesados, com é o caso do ouro, apresentam essa tendência.

De maneira consistente, Dirac unificou a mecânica quântica e a teoria da relatividade. Assim, foi postulada uma equação relativística para o movimento de um elétron em um campo eletromagnético. Como um grande trunfo, sua teoria prevê corretamente o *spin* de partículas, não havendo a necessidade de que esta propriedade seja previamente postulada, como ocorre na mecânica quântica não-relativística. Além disso, a proposta de Dirac introduz na química quântica um meio natural de tratar os efeitos magnéticos [42], descrevendo também acoplamentos *spin-orbita*. Eventualmente, efeitos relativísticos em propriedades eletrônicas de átomos e moléculas puderam ser quantificados. Formalmente, Dirac demonstrou que a parte espacial da função de onda desse elétron deveria ser descrita por um vetor de quatro componentes,

$$\Psi(\vec{r}) = \begin{bmatrix} \psi_1(\vec{r}) \\ \psi_2(\vec{r}) \\ \psi_3(\vec{r}) \\ \psi_4(\vec{r}) \end{bmatrix}. \quad (2)$$

As duas primeiras componentes,  $\psi_1(\vec{r})$  e  $\psi_2(\vec{r})$ , são denominadas componentes *large*, enquanto que as duas restantes,  $\psi_3(\vec{r})$  e  $\psi_4(\vec{r})$ , são conhecidas como componentes *small*. As

soluções da equação de Dirac para átomos hidrogenóides em coordenadas esféricas polares ( $r$ ,  $\phi$  e  $\theta$ ), com a determinação dessas quatro componentes, introduzem quatro números quânticos, aos quais não há uma correspondência exata com os números quânticos não-relativísticos. Além disto, é possível obter corretamente todo o espectro do átomo de hidrogênio e, até mesmo, descrever a sua estrutura fina. É observada ainda uma diferença qualitativa importante nos diagramas de energia para o átomo hidrogenóide de Dirac quando comparado ao de Schrödinger, pois os três orbitais  $p$ , os cinco orbitais  $d$ , e, assim por diante, não são mais degenerados [43], o que ocorre por conta do acoplamento spin-órbita.

### 3.1.1 Soluções auto-consistentes para sistemas multieletrônicos

Assim como ocorre na mecânica quântica não-relativística, a energia dos sistemas multieletrônicos pode ser encontrada a partir do seu operador Hamiltoniano e de funções de onda aproximadas. Aqui será discutido o formalismo para tratamento de átomos multieletrônicos, que é bastante similar à abordagem de moléculas. Ao incluir um termo de repulsão de Coulomb para os elétrons, a expressão para a energia Dirac-Fock-Coulomb (DFC) é dada pela relação  $E = \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle$ , sendo que  $\psi$  é a função de onda normalizada e  $\hat{H}_{DC}$  é o operador Hamiltoniano Dirac-Coulomb (DC) de um átomo com  $n$  elétrons e com carga nuclear  $Z$ , tendo como expressão

$$\hat{H}_{DC} = \sum_i^n \hat{H}_{D_i} + \sum_{i>j}^n V_{ij}, \quad (3)$$

na qual está contido, o Hamiltoniano monoelétrônico de Dirac  $\hat{H}_{D_i}$  e a interação instantânea de Coulomb entre os elétrons  $i$  e  $j$ , (note que existem outras correções relativísticas que deveriam ser consideradas para uma descrição ainda mais acurada da repulsão intereletrônica, como o termo de Breit, que não são consideradas neste caso, assim como nos conjuntos de funções de base quadruplo- $\zeta$  [34,44–46]). Então,  $V_{ij}$  é representado em termos da distância entre os elétrons  $i$  e  $j$ ,  $r_{ij}$ , ou seja,

$$V_{ij} = \frac{1}{r_{ij}}. \quad (4)$$

Por sua vez, o Hamiltoniano de Dirac é comumente representado na forma

$$\hat{H}_{D,i} = c\tilde{\alpha}_i\hat{p}_i + \tilde{\beta}_im_0c^2 \mp V_{nuc,i}. \quad (5)$$

Nessa expressão  $\hat{p}_i$  é o operador de momento e  $c$  é a velocidade da luz. Além disto, o segundo termo à direita corresponde à energia associada com a massa de repouso do elétron. Ainda,  $V_{nuc,i}$  é o potencial de interação entre o núcleo e o  $i$ -ésimo elétron, enquanto  $\tilde{\alpha}_i$  e  $\tilde{\beta}_i$  são as matrizes de Dirac, que podem ser representadas como

$$\alpha = \begin{pmatrix} 0 & \sigma \\ \sigma & 0 \end{pmatrix} \text{ e } \beta = \begin{pmatrix} I & 0 \\ 0 & -I \end{pmatrix}, \quad \text{sendo } I = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}. \quad (6)$$

Então, as matrizes na Equação 6 são do tipo 4 X 4, sendo que  $\sigma$  corresponde a um vetor constituído por matrizes 2 X 2, as matrizes de Pauli que assumem a forma

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}. \quad (7)$$

Assim, o operador Hamiltoniano é matricial, de tal maneira que a função de onda pode ser escrita como,

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \psi_1(1) & \psi_2(1) & \cdots & \psi_n(1) \\ \psi_1(2) & \psi_2(2) & \cdots & \psi_n(2) \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ \psi_1(n) & \psi_2(n) & \cdots & \psi_n(n) \end{vmatrix}. \quad (8)$$

Essa é uma representação apropriada para uma função de  $n$ -partículas que obedece ao princípio da exclusão de Pauli.[6] No determinante de Slater estão contidos os *spinors* monoelétrônicos, ou seja,

$$\Psi_x = \begin{pmatrix} g_k(r)\chi_k^{m_j} \\ if_k(r)\chi_{-k}^{m_j} \end{pmatrix} = \frac{1}{r} \begin{pmatrix} u_k(r)\chi_k^{m_j} \\ iv_k(r)\chi_{-k}^{m_j} \end{pmatrix}. \quad (9)$$

Estes *spinors* são funções de quatro componentes (vetores 4x1). Na expressão anterior, os termos  $g_k$  e  $f_k$  são, respectivamente, as funções radiais *large* (L) e *small* (S), enquanto que o termo  $\chi^{m_j}$  representa funções spin-angulares. Essas funções *spin*-angulares são vetores 2x1

em termos de harmônicos esféricos. A função radial possui uma condição de contorno bem definida em  $r = 0$ , assim, é apropriado fazer as seguintes substituições  $r g_k(r) = u_k(r)$  e  $r f(r) = v_k(r)$  [6].

### 3.2 Método da Coordenada Geradora para Cálculos Relativísticos

Em cálculos auto-consistentes (*Self Consistent Field*, SCF) a função de onda total é interpretada como combinações anti-simétricas de produtos de *spinors* mono-eletrônicos, que podem ser escritos da seguinte maneira,

$$\Psi_{nkm} = \begin{pmatrix} r^{-1}P_{nk}(r)\chi_{km}(\theta, \vartheta) \\ ir^{-1}Q_{nk}(r)\chi_{-km}(\theta, \vartheta) \end{pmatrix}, \quad (10)$$

nos quais  $P_{nk}(r)$  e  $Q_{nk}(r)$ , são respectivamente as funções radiais *large* e *small*, o termo  $\chi$  corresponde a funções spin-angulares, enquanto  $n$  e  $k$  são números quânticos.

A equação radial de um elétron em um campo central  $V$  pode ser escrita na forma.

$$F_k \phi_{nk} = \varepsilon_{nk} \phi_{nk}, \quad (11)$$

onde,

$$F_k = \begin{pmatrix} V & c \Pi_k \\ c \Pi_k^+ & V - 2c^2 \end{pmatrix} \text{ e } \phi_k = \begin{pmatrix} P_{nk}(r) \\ Q_{nk}(r) \end{pmatrix}. \quad (12)$$

Nessas expressões,  $F_k$  é o operador Dirac-Hartree-Fock,  $\varepsilon_{nk}$  corresponde ao autovalor, o termo  $\phi_{nk}$  é o autovetor, sendo que são dados os operadores  $\Pi_k^+ = (d/dr + k/r)$  e  $\Pi_k = (-d/dr + k/r)$ . Então, no método da coordenada geradora, as funções radiais *large* e *small* são escritas como superposições contínuas, ou seja,

$$P_{nk}(r) = \int X_k^L(r, \gamma) f_{nk}^L(\gamma) d\gamma \text{ e } Q_{nk}(r) = \int X_k^S(r, \gamma) f_{nk}^S(\gamma) d\gamma. \quad (13)$$

Assim,  $f_{nk}^L$  e  $f_{nk}^S$  são as funções peso *large* e *small*, enquanto  $X_k^L$  e  $X_k^S$  são, respectivamente, as funções geradoras *large* e *small*, as quais são geralmente funções do tipo Gaussianas (*Gaussian-type Functions*, GTF).

A aplicação do teorema variacional em termos das funções peso,  $f_{nk}^T$ , (onde  $T$  é  $L$  ou  $S$ ), produz as equações integrais  $DF$ ,

$$\int [F_k^{LL}(\gamma, \eta) f_{nk}^L(\eta) + F_k^{LS}(\gamma, \eta) f_{nk}^S(\eta)] d\eta = \int \varepsilon_{nk} S_k^{LL}(\gamma, \eta) f_{nk}^L(\eta) d\eta \quad (14)$$

e

$$\int [F_k^{SL}(\gamma, \eta) f_{nk}^L(\eta) + F_k^{SS}(\gamma, \eta) f_{nk}^S(\eta)] d\eta = \int \varepsilon_{nk} S_k^{SS}(\gamma, \eta) f_{nk}^S(\eta) d\eta, \quad (15)$$

onde  $F_k^{LL}$ ,  $F_k^{SS}$ ,  $F_k^{SL}$  e  $F_k^{LS}$  são integrais de Fock e  $S_k^{LL}$ ,  $S_k^{SS}$ ,  $S_k^{LS}$  e  $S_k^{SL}$  representam integrais de sobreposição, advindas de integração em coordenadas espaciais usando funções geradoras *large* e *small*.

Estas duas últimas equações são tratadas pelo emprego do método da discretização integral (DI). Neste procedimento, a fim de obter uma integração numérica, é feita a escolha de conjuntos de pontos de discretização equidistantes. Além disto, esta distribuição de pontos ocorre após a troca de rótulos [47] no espaço da coordenada geradora  $\gamma_i$  com o uso da equação

$$\theta_i = \frac{\ln(\gamma_i)}{A} \quad (16)$$

na qual o valor ótimo estipulado para o parâmetro de escala  $A$  é 6,0. São então selecionados os limites,  $\theta_{max}$  e  $\theta_{min}$ , para que a coordenada geradora possa varrer um espaço de integração adequado. Esses parâmetros definem todos os expoentes  $i$  das funções de base a serem geradas por meio da relação,

$$\theta_{max} = \theta_{min} + (N - 1)\Delta\theta \quad (17)$$

Nessa equação,  $\theta_{min}$  é ponto inicial da malha de integração e  $N$  é o número de pontos de discretização, dado um valor de incremento para a malha de pontos definido pela variação  $\Delta\theta$ , também entendido como o intervalo de integração. Assim,  $N$  também define o tamanho da base. Como discutido por Guimarães[48] “Essa troca de rótulos deu às funções peso, para cálculos com funções Gaussianas, a condição necessária para que estas sejam discretizáveis agora em pontos igualmente espaçados.”

Com o emprego do método DI as integrais dadas pelas equações (8) e (9) podem ser escritas na forma matricial como  $F_k f_{nk} = S_k f_k E_k$ , sendo a matriz de sobreposição  $S_k$  composta em um bloco diagonal, dado pela seguinte expressão

$$S_k = \begin{pmatrix} S_k^{LL} & 0 \\ 0 & S_k^{SS} \end{pmatrix}. \quad (18)$$

Após a discretização,  $f_k$  assume um papel semelhante aos coeficientes de combinação de funções de base. Por sua vez, a matriz Dirac-Fock (DF) pode então ser escrita da forma  $F_k = o_k + t_k$ . As matrizes  $o_k$  e  $t_k$  correspondem, respectivamente, às integrais de um e de dois elétrons,

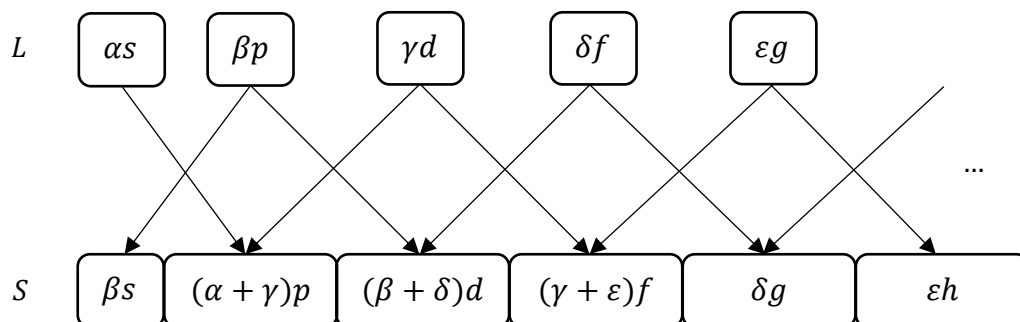
$$o_k = \begin{pmatrix} V_k^{LL} & c \Pi_k^{LS} \\ c \Pi_k^{SL} & V_k^{SS} - 2c^2 S_k^{SS} \end{pmatrix} \text{ e } t_k = \begin{pmatrix} J_k^{LL} - K_k^{LL} & -K_k^{LS} \\ -K_k^{SL} & J_k^{SS} - K_k^{SS} \end{pmatrix} \quad (19)$$

As expressões que compõem essas duas matrizes fazem parte do formalismo matemático usados por Jorge e Silva [6,49,50] na criação e aplicação do método da coordenada geradora Dirac-Fock, pelo qual são obtidas as funções Gaussianas *large*  $X_k^L$  e *small*  $X_k^S$ . Devo destacar ainda que Jorge e Silva [6,49,50] descrevem, nesses textos-referência, o formalismo fundamental ao método.

### 3.2.1 Condição do balanço cinético

Normalmente, as funções Gaussianas *small* são geradas de maneira a satisfazer as condições de balanço cinético [51–53], o que é necessário para evitar o aparecimento de um problema conhecido como colapso variacional. Neste caso, são obtidos valores de energias muito menores que as energias relativísticas possivelmente exatas, o que ocorre por conta de contaminação das soluções eletrônicas pelas soluções positrônicas. Assim, quando o balanço cinético é empregado, são desenvolvidos somente conjuntos de funções de base *large*, enquanto que as funções *small* são determinadas diretamente das funções *large* selecionadas. Assim, para uma função do tipo *large* de momento angular  $l > 0$  são geradas duas funções *small* de mesmo expoente, uma de momento angular  $l-1$  e outra de momento angular  $l+1$ . A **Figura 1** esquematiza o desenvolvimento dessas funções *small* a partir das funções *large*.

**Figura 1.** Representação esquemática do desenvolvimento das funções *small* a partir das funções *large* seguindo o critério do balanço cinético. As letras gregas representam os diferentes momentos angulares.



Fonte: Autoria própria. Recriado a partir de Teodoro[54] e de Reiher e Wolf[51].



Como consequência do balanço cinético, a componente *small* de uma base contém funções de maior momento angular que as da componente *large*. Uma vez que o número de funções *small* é aproximadamente o dobro do número de funções *large*, o número total de funções e o número de integrais a serem resolvidas aumenta consideravelmente, o que eleva o custo computacional.

Alguns meios para reduzir esse problema do número excessivo de funções já foram desenvolvidos. Para ilustrar, os métodos chamados “quase-relativísticos” foram propostos com este intuito como apontam Nakajima e Hirao[55]. Nesse mesmo trabalho eles discutem a aproximação de Douglas-Kroll-Hess, que basicamente reduz um problema de quatro componentes a um problema de dois componentes. Alternativamente, de maneira a reduzir a demanda por recursos computacionais, Visscher[56] sugeriu aproximações para o tratamento das integrais de repulsão eletrônica que envolvem somente funções “*small*”, (SS|SS).

Tais estratégias de redução de demanda computacional são comumente empregadas em cálculos de sistemas moleculares. Entretanto, os cálculos atômicos realizados aqui não se utilizam delas, ou seja, os componentes *small* gerados pelo balanço cinético são rigorosamente considerados. Nesta etapa da pesquisa, as integrais eletrônicas seguem exatamente as formulas dadas por Huzinaga[57] no pacote do DFRATOM[58].

### 3.3 Versão polinomial do método da coordenada geradora

A versão polinomial do método da coordenada geradora (*Polynomial version of the Generator Coordinate Dirac-Fock*, p-GCDF), introduzida por Haiduke e colaboradores [59] foi usada na obtenção de conjuntos adaptados de funções de base Gaussianas adaptadas com tamanhos reduzidos e de boa qualidade para uso em cálculos Dirac-Fock-Coulomb. Esse modelo define uma expansão polinomial para cada simetria de orbital atômico ( $w = s, p, d, f$ , etc), sendo ela expressa por

$$\Theta_i^w = \frac{\ln(\gamma_i^{(w)})}{A} = \Theta_{min}^{(w)} + \Delta\Theta_1^{(w)}(i-1) + \Delta\Theta_2^{(w)}(i-1)^2 + \dots + \Delta\Theta_q^{(w)}(i-1)^q. \quad (20)$$

com  $i = 1, 2, 3, \dots, N$ , sendo  $N$  o número de pontos de discretização. Os parâmetros  $\Theta_{min}^{(w)}$  e  $\Delta\Theta_q^{(w)}$  são o ponto inicial da malha e o incremento de ordem  $q$  usados para se obter os pontos de discretização. Cada expoente das Gaussianas,  $\gamma_i^{(w)}$ , é então obtido pela seguinte expansão

$$\gamma_i^{(w)} = \exp A \left\{ \Theta_{min}^{(w)} + \Delta\Theta_1^{(w)}(i-1) + \Delta\Theta_2^{(w)}(i-1)^2 + \dots + \Delta\Theta_q^{(w)}(i-1)^q \right\} \quad (21)$$

Assim como no método da coordenada geradora tradicional, o parâmetro escalar  $A$  tem valor 6,0.

A versão polinomial do método da coordenada geradora tem sido empregada com sucesso. Conjuntos adaptados de funções de base de tamanho reduzido foram desenvolvidos por esse método e, depois, aplicados em cálculos Dirac-Fock-Coulomb e Dirac-Fock-Breit. Bases adaptadas[44,45,60,61] acuradas e competitivas têm permitido ainda obter resultados livres de prolapso variacional. Energias de ionização calculadas com bases geradas por essa metodologia apresentaram excelentes resultados com dados experimentais, se mostrando capazes de descrever estruturas eletrônicas dos átomos estudados (He, Be, Ne, Mg, Ar e Ca), tanto na região de valência quanto para o “caroço”[62].

Fazendo uso da p-GCDF, Macedo e colaboradores [25] obtiveram conjuntos de bases relativísticas para átomos superpesados com números atômicos de 104 a 118. Também empregando a p-GCDF, Teodoro e colaboradores desenvolveram conjuntos relativísticos de funções Gaussianas livres de prolapso variacional para átomos com  $Z$  de 87 a 118[35]. Ainda nessa mesma linha de pesquisa, Teodoro e colaboradores finalizaram a construção de conjuntos livres de prolapso de qualidade quadruplo- $\zeta$ , tanto para elementos dos blocos  $s$  e  $p$ [36] como para aqueles dos blocos  $d$  e  $f$ [37,38] da tabela periódica.

### 3.4 Modelos nucleares atômicos usados em cálculos relativísticos

Matsuoka e Watanabe[58] conceberam um programa computacional para a criação de conjuntos de bases para cálculos moleculares relativísticos, (*An atomic Dirac-Fock-Roothaan program – DFRATOM*), o qual pode ser usado no processo de obtenção de funções de base. De modo auto-consistente, as equações Dirac-Fock-Roothaan são resolvidas e as expansões em termos dos coeficientes de base são otimizadas. O Hamiltoniano Dirac-Coulomb, como apresentado na Equação 4, é aplicado ao sistema atômico. Assim os desenvolvedores introduziram a possibilidade de se usar três modelos diferentes para descrever o núcleo de um átomo: modelo pontual, modelo esférico uniforme (com distribuição de carga positiva uniforme) e modelo Gaussiano (com distribuição Gaussiana de carga positiva).

O modelo de carga pontual considera que o potencial de atração elétron-núcleo  $V^P(r)$ , é estritamente determinado pela carga nuclear  $Z$ :

$$V^P(r) = -\frac{eZ}{r}. \quad (22)$$

Por sua vez, o modelo esférico uniforme, que parte do pressuposto de que o núcleo apresenta uma distribuição de carga uniforme em uma esfera de raio  $R_0$ , nos fornece um potencial harmônico contido em uma esfera, levando à soluções exatas do tipo Gaussianas próximas da origem. Para Visscher[63] esse mesmo raio pode ser descrito matematicamente pela formula

$$R_0 = \sqrt{\frac{5}{3} \langle R^2 \rangle} \quad (23)$$

A densidade da carga nuclear deve assumir a seguinte forma

$$\rho_0^U = \frac{3eZ}{4\pi R_0^3} \quad (24)$$

assumindo que

$$\rho^U(R) = \rho_0^U, \quad R \leq R_0 \text{ e} \quad (25)$$

$$\rho^U(R) = 0, \quad R > R_0. \quad (26)$$

Dessa forma o potencial é então representado como

$$V^U(r) = -\frac{eZ}{2R_0} \left( 3 - \frac{r^2}{R_0^2} \right), \quad r \leq R_0 \text{ e} \quad (27)$$

$$V^U(r) = -\frac{eZ}{r}, \quad r > R_0.$$

Uma das vantagens desse modelo é o uso de funções Gaussianas para expandir os *spinors* (Equação 8). Além disto, as integrais dessas funções são relativamente fáceis de serem resolvidas permitindo a sua aplicação em uma variedade de cálculos moleculares [64–67].

O modelo proposto por Visser e colaboradores [68,69] é o modelo Gaussiano, o qual se tornou popular em cálculos relativísticos e usualmente abreviado como modelo Gaussiano. Nele a função de onda eletrônica é tratada como expansão de funções do tipo Gaussianas se constituindo numa alternativa bastante eficiente para descrever ambas as integrais de atração elétron-núcleo e de repulsão elétron-elétron. O raio atômico e o parâmetro exponencial  $\xi$  são obtidos pelas relações:

$$R = \sqrt{\frac{5}{3}} a, \quad \xi = \frac{3}{2} a^{-2} \quad \text{e} \quad a = 0,836 A^{1/3} + 0,570 \quad (28)$$

nas quais o termo  $a$  é o raio médio da carga nuclear registrado em fentômetros e  $A$  é a massa do átomo dada em unidades atômicas (*atomic units, a.u.*)[70].

Parpia e Mohanty[71] investigaram com o emprego de conjuntos de bases relativísticos um modelo de núcleo finito seguindo a distribuição de cargas do tipo Fermi, o qual ficou conhecido como modelo de “núcleo de Fermi”. É considerado que a distribuição de Fermi apresenta uma descrição mais física da densidade de carga do núcleo [70]. A essa distribuição é atribuída uma “casca” de espessura finita, dada a relação  $\rho(r) = \rho_0 / (1 + e^{(r-c)/a})$ , na qual  $\rho_0$  é a densidade de carga nuclear,  $r$  é o raio de contato a partir do centro do núcleo,  $c$  é chamado de “raio de meia densidade” e  $a$  é um parâmetro que define a espessura dessa casca quando  $\rho(0) < \rho_0$ .

Alcançar resultados com o nível de sofisticação dos cálculos relativísticos exige que o núcleo dos átomos seja tratado da melhor maneira possível. Nesse sentido o modelo de carga pontual carece de uma representação física fidedigna[72]. Visscher e Dyall[63] demonstraram que todos os três núcleos finitos citados anteriormente fornecem energias totais maiores que aquelas obtidas por meio do modelo pontual e concluíram que a maior parte da diferença observada é proveniente da mudança de energia dos *spinors* do tipo  $s$  mais internos.

Ishikawa e Quiney[73] defendem em seu estudo a substituição desse modelo pontual pela aproximação do modelo finito de distribuição de carga positiva uniforme. Como já mencionado, é importante ressaltar que as condições de contorno desse modelo de núcleo levam a soluções do tipo Gaussianas nas proximidades dos núcleos. Ou seja, quando um modelo de núcleo finito é considerado, funções Gaussianas são formalmente mais adequadas que funções de Slater neste limite. Em contrapartida Visscher e colaboradores [68] alertam sobre a desvantagem desse modelo uniforme não ser facilmente estendido aos cálculos multicêntricos. Segundo ele o uso do modelo Gaussiano apresenta vantagens muito importantes e, entre elas, é possível citar autovalores de energia que convergem rapidamente em função do tamanho da base e o espaçamento consideravelmente reduzido dos expoentes, especialmente os mais localizados, como nos casos dos correspondentes ao *spinors* de momento angular  $s$ , ou seja, a acurácia desse modelo Gaussiano é comparável e ele permite o uso de funções de bases menores que aquelas aplicadas ao modelo de carga pontual.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A seguir serão discutidos os resultados obtidos na otimização das funções Gaussianas primitivas para o desenvolvimento das bases de qualidade duplo- $\zeta$  e triplo- $\zeta$ , na identificação do prolapso variacional e na sua eventual remoção com o objetivo de propiciar os conjuntos de base definitivos.

O algoritmo SIMPLEX[74] foi empregado junto ao programa DFRATOM[58,63] para calcular e gerar os parâmetros de todas as bases primitivas. A partir dos parâmetros então otimizados o programa DFRATOM[58,63] foi novamente aplicado para identificar a presença de prolapso variacional nas bases. Dois modelos nucleares finitos foram considerados neste processo, o esférico uniforme e o Gaussiano. Assim como proposto em trabalhos anteriores, se busca obter conjuntos livres de prolapso com uma maior gama de aplicação.

Como o balanço cinético foi aplicado em todos os cálculos de energia aqui realizados, tal protocolo de desenvolvimento de conjuntos de base foi focado nas funções primitivas do tipo *large*, ou seja, dado um certo conjunto *large*, o respectivo conjunto *small* é gerado automaticamente de acordo com as restrições impostas pelas condições de balanço cinético. Assim, ao nos referirmos a um tamanho de conjunto de base, indicaremos somente o tamanho do respectivo conjunto *large*.

A apresentação dos resultados está dividida em quatro partes:

Parte I – Desenvolvimento das funções de base primitivas para os átomos do Hélio ao Xenônio.

Parte II – Desenvolvimento das funções de base primitivas para os átomos do Césio ao Radônio.

Parte III – Apresentação e discussão dos parâmetros p-GCDF e dos desvios calculados para as bases livres de prolapso de qualidade duplo- $\zeta$  e triplo- $\zeta$  voltadas para aplicação nos elementos do  ${}^1\text{H}$  ao  ${}^{86}\text{Rn}$ .

Parte IV – Considerações gerais.

## 4.1 Parte I – Desenvolvimento das funções de base primitivas para os átomos do hidrogênio ao xenônio

### 4.1.1 Determinação dos tamanhos dos conjuntos de funções primitivas

Os tamanhos dos conjuntos de funções de base primitivas para os átomos do hidrogênio ( $Z=1$ ) ao xenônio ( $Z=54$ ) foram selecionados mediante os estudos de otimização dos parâmetros p-GCDG dos gases nobres: hélio, neônio, argônio, criptônio e xenônio. Inicialmente, tomamos conjuntos não-relativísticos como cc-pVTZ[75–80], para obter bons parâmetros iniciais (via regressão linear). Em seguida, estes parâmetros p-GCDF das simetrias relativísticas do tipo  $s$ ,  $p$  e  $d$  dos orbitais atômicos desses elementos foram otimizados via aplicação de minimização SIMPLEX[74] em termos de cálculos de energia do tipo Dirac-Fock-Coulomb (*DFC*). Porém, em certos casos, foi necessário partir de parâmetros previamente otimizados para outros elementos com a finalidade de encontrar melhores resultados. Tal estratégia foi considerada uma vez que o algoritmo SIMPLEX costuma ser bastante dependente do ponto de partida (valores iniciais dos parâmetros), o que pode levar ao encontro de diferentes mínimos locais insatisfatórios.

Além disto, como a experiência adquirida no grupo de pesquisa já demonstrou anteriormente, um procedimento mais fácil de ser controlado e que ainda se mantém eficiente é obtido quando o polinômio p-GCDF é truncado no termo cúbico, ou seja, somente forma considerados quatro parâmetros para cada simetria  $w$  ( $\Theta_{min}^{(w)}$  e  $\Delta\Theta_q^{(w)}$ , com  $q = 1, 2$  e  $3$ ). Desta maneira os gases nobres foram tomados como pontos de referência para encontrar o tamanho adequado das funções primitivas dos demais átomos na linha correspondente da tabela periódica, fazendo a necessária redução dos conjuntos em função das subcamadas sendo preenchidas ao longo de cada período.

Como já discutido, em cálculos de estrutura eletrônica usando o formalismo de quatro componentes normalmente se consideram modelos de núcleo finitos. Assim, nas etapas iniciais, nas quais determinamos os números de funções de base primitivas e otimizamos os parâmetros p-GCDF, foi considerado o modelo de núcleo esférico uniforme. As otimizações foram feitas de forma rigorosa, de modo que os parâmetros p-GCDF finais de um cálculo SIMPLEX eram usados para reiniciar novamente a busca pelos parâmetros ótimos até que não fossem mais encontradas variações expressivas na energia total. Isto constitui um processo de refinamento dos valores dos parâmetros. Este procedimento foi mantido para todos os demais elementos, abordados em seguida.

Ainda tomando como referência os gases nobres, cada uma das simetrias ( $s, p, d, f, \dots$ ) foi testada para averiguar se as funções presentes apresentavam o balanço de energia adequado. Em outras palavras, foi verificado o efeito da adição e da remoção de uma função de cada simetria (após a necessária reotimização dos parâmetros), o qual foi avaliado comparativamente no grupo de simetrias presentes para checar se estas estariam balanceadas, ou seja, se efeitos semelhantes eram encontrados de uma simetria para outra. Assim, os conjuntos de funções primitivas (funções *large*) dados pela sequência  $6s, 12s7p, 15s10p, 19s14p8d$  e  $23s17p11d$  foram selecionados para compor a base duplo- $\zeta$  para os elementos dos gases nobres He, Ne, Ar, Kr e Xe, respectivamente, enquanto as sequências  $7s, 13s8p, 17s11p, 20s15p9d$  e  $24s18p12s$  representa o tamanho escolhido para compor os conjuntos de bases triplo- $\zeta$  desses mesmos átomos na mesma ordem. A **Tabela 1** contém as energias e os erros obtidos com os conjuntos de funções primitivas das bases duplo- $\zeta$  e triplo- $\zeta$  em relação ao valor numérico  $DFC[63]$  para os gases nobres do  ${}^2\text{He}$  ao  ${}_{54}\text{Xe}$ .

**Tabela 1.** Resultados das energias totais DFC (em Hartree) e erro (em mHartree) das bases duplo- $\zeta$  e triplo- $\zeta$  para os gases nobres do  ${}^2\text{He}$  ao  ${}_{54}\text{Xe}$ .

Átomo	Z	duplo- $\zeta$			triplo- $\zeta$		
		Tamanho	$E_{DFC}$	Erro	Tamanho	$E_{DFC}$	Erro
He	2	6s	-2,861264	0,549	7s	-2,861636	0,177
Ne	10	12s7p	-128,690342	1,589	13s8p	-128,691363	0,567
Ar	18	15s10p	-528,680513	3,250	17s11p	-528,682672	1,090
Kr	36	19s14p8d	-2788,854694	5,869	20s15p9d	-2788,857903	2,660
Xe	54	23s17p11d	-7446,894039	7,986	24s18p12d	-7446,890016	4,023

Fonte: Autoria Própria.

Dentre os resultados obtidos com as otimizações usando as funções primitivas pretendidas de qualidade duplo- $\zeta$ , o átomo de  ${}^2\text{He}$  possui erro da ordem de 0,549 mHartree, o qual é o menor erro observado para esta base por conta do menor número de elétrons deste sistema. Como esperado, o erro da base aumentou com o incremento de Z para os demais gases nobres, sendo que o maior erro obtido foi para o  ${}_{54}\text{Xe}$  (7,986 mHartree). Nas otimizações com as funções primitivas da base triplo- $\zeta$ , o hélio apresentou erro ainda menor que o do conjunto duplo- $\zeta$  (0,177 mHartree), o que está de acordo com a qualidade esperada. Comparando os resultados para essas duas bases, foi observado de modo geral que os erros das primitivas para aquela do tipo triplo- $\zeta$  são cerca de duas a três vezes menores que os erros encontrados com as funções primitivas duplo- $\zeta$ . Além disto, os erros do conjunto quadruplo- $\zeta$  desenvolvido previamente[44] também são cerca de duas a três vezes menores que os erros do conjunto triplo- $\zeta$  deste estudo. Novamente, isto reforça a perspectiva de qualidade buscada nesta tese.

#### 4.1.2 Otimização das funções primitivas dos demais elementos de cada período

Os conjuntos de funções primitivas relativísticas selecionadas para os átomos de gases nobres regem o tamanho dos conjuntos para os demais elementos dispostos na mesma linha da tabela periódica, ou seja, eles definem o tamanho máximo que, via comparação com o gás nobre do período anterior, permite estabelecer o tamanho da base esperado ao longo do preenchimento de cada subcamada. Em outras palavras, o tamanho da base é incrementado apenas durante o preenchimento de novas subcamadas ao avança nesta tabela.

Como exemplo ilustrativo, o conjunto de primitivas triplo- $\zeta$  para Xe é  $24s18p12d$ , tamanho que deve ser o mesmo para todos os elementos onde a subcamada  $5p$  está sendo preenchida (do In ao Xe). Por sua vez, o tamanho do conjunto triplo- $\zeta$  para o gás nobre anterior, Kr, é  $20s15p9d$ . Assim, os elementos do quinto período que não possuem elétrons  $5p$  e que estão em processo de preenchimento da subcamada  $4d$ , devem apresentar o mesmo tamanho que Xe nas demais simetrias ( $s$  e  $d$ ), mas o número de funções  $p$  deveria ser igual aquele do Kr, ou seja,  $24s15p12d$  seria a escolha óbvia para os elementos do Y ao Cd. Os elementos anteriores do período, Rb e Sr, que não possuem elétrons  $4d$  ou  $5p$  e estão em preenchimento da subcamada  $5s$  deveriam ter um conjunto triplo- $\zeta$  de tamanho  $24s15p9d$ .

Nesta fase do trabalho, os parâmetros p-GCDF iniciais para cada elemento foram aqueles previamente otimizados para elementos vizinhos. Assim, como exemplo, o gás nobre Xe permite seguir no sentido Xe→In. A partir dos parâmetros do índio, pode-se seguir com a sequência Cd→Y e, depois, Sr→Rb. Entretanto, eventuais ajustes podem ser necessários, principalmente ao comparar os parâmetros encontrados no início do período com aqueles do gás nobre anterior. Como é importante lembrar, o SIMPLEX normalmente é fortemente dependente dos parâmetros iniciais e pode, eventualmente, encontrar mínimos locais inconsistentes com os mínimos encontrados para os demais elementos. Este problema pode até mesmo se propagar ao longo de uma sequência de elementos.

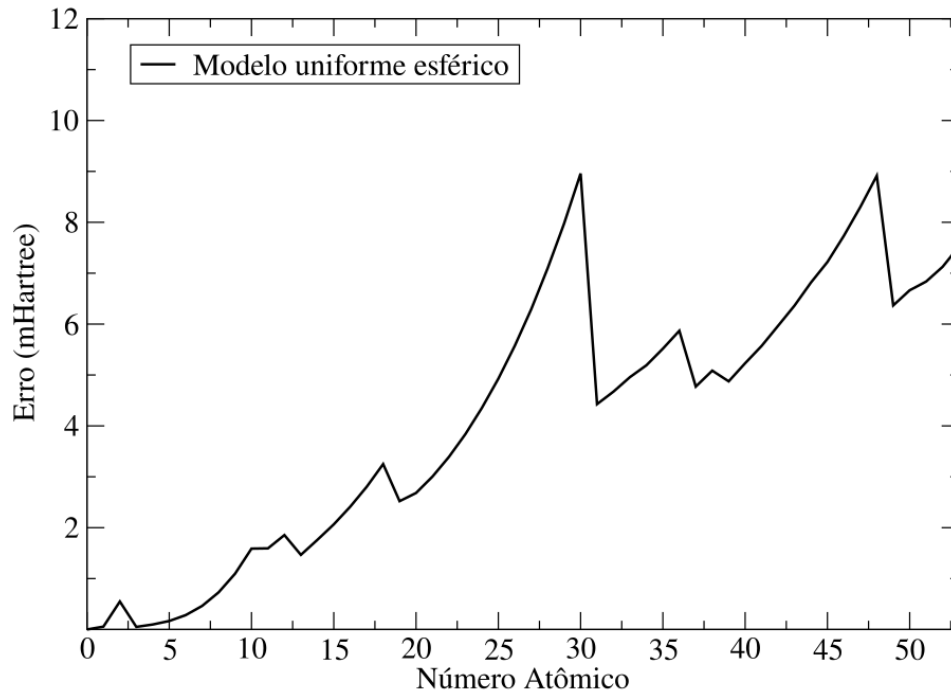
##### 4.1.2.1 Otimizações para o conjunto duplo- $\zeta$

Como discutido (seção 4.4.1), estabelecido o tamanho dos conjuntos de funções primitivas dos átomos de gases nobres prosseguimos otimizando os demais elementos, empregando sempre o modelo de núcleo esférico uniforme nesse processo. Desta forma,



avaliamos o comportamento desta base otimizada, a **Figura 2** contém o perfil dos erros calculados a partir das energias totais  $DFC$  obtidas para essa série de otimizações com relação aos resultados numéricos de referência.

**Figura 2.** Erro do conjunto relativístico duplo- $\zeta$  otimizado com o modelo de núcleo esférico uniforme (empregando somente as configurações eletrônicas ditadas pelo princípio de Aufbau).



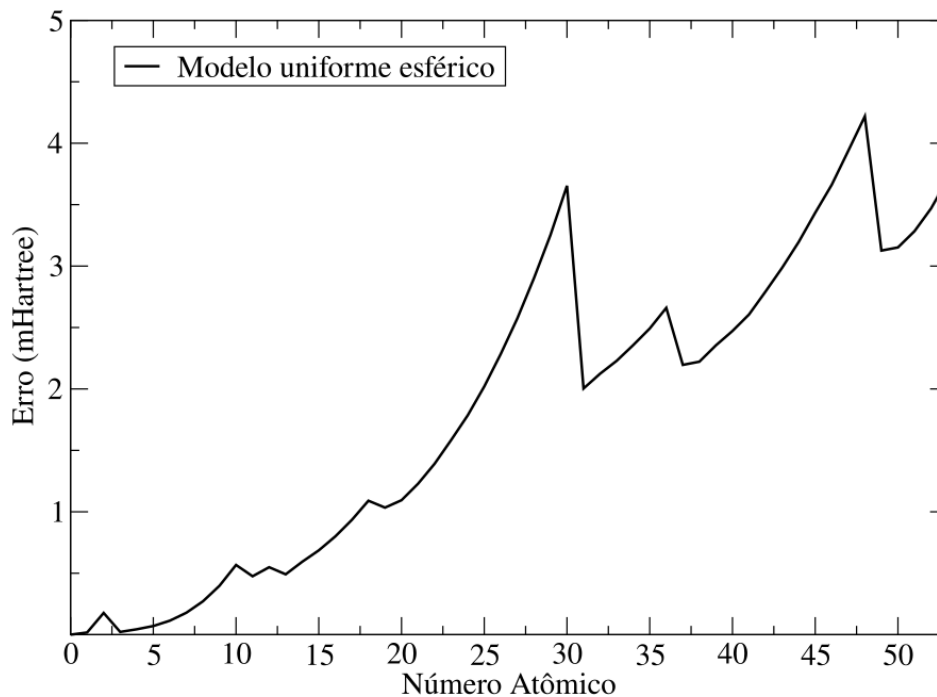
Fonte: Autoria própria.

Observa-se que o erro calculado em relação ao resultado numérico apresenta comportamento periódico, sofrendo aumento à medida que o número atômico se eleva e variações abruptas ao passar de uma subcamada sendo preenchida para a seguinte. Em outras palavras, é possível notar que ocorrem oscilações nos erros à medida que novas subcamadas começam a ser preenchidas, ocorre um aumento repentino no tamanho da base, assim o erro depende do número de elétrons em cada subcamada que está sendo preenchida.

#### 4.1.2.2 Otimizações para o conjunto triplo- $\zeta$

O perfil das variações obtidas nos erros após as otimizações para o conjunto triplo- $\zeta$  é ilustrado na **Figura 3**, sendo bastante similar ao obtido anteriormente (Figura 2). Contudo, a magnitude dos erros com relação aos valores numéricos de referência é menor agora.

**Figura 3.** Erro do conjunto relativístico triplo- $\zeta$  otimizado com o modelo de núcleo esférico uniforme (empregando somente as configurações eletrônicas ditadas pelo princípio de Aufbau).



Fonte: Autoria própria.

#### 4.1.3 Identificação e remoção do prolapso variacional

Como discutido anteriormente, a detecção do prolapso variacional não costuma sempre ser uma tarefa simples. Nos casos mais gerais, a identificação do prolapso variacional em conjuntos de funções de base relativísticas tem sido feita por meio de testes onde são acrescentadas funções extras, de maior expoente, aos conjuntos originais e se analisam as variações de energia observadas [29–31]. Com a adição dessas funções de maior expoente (funções *tight*) seria esperada uma redução nas energias totais DFC, o que comprovaria a ausência do prolapso em tais conjuntos de funções de base. Essa diferença de energias pode ser expressa como

$$\Delta E = E_{DFC} - E_{DFC}^{+1\text{função}} \quad (29)$$

Assim, definindo  $\Delta E$  desta forma, notamos que valores negativos correspondem a testes que indicam a ocorrência de prolapso variacional no conjunto original. Este teste precisa ser realizado nas várias simetrias, principalmente *s* e *p*, pois o prolapso variacional tem sido detectado em *spinors*  $s_{1/2}$  e  $p_{1/2}$  [30,31,81–83].

Testes mais rigorosos ainda podem ser realizados com o acréscimo de até três funções de cada tipo de simetria em átomos representativos [34]. Entretanto, para ter certeza que o prolapso é eliminado, de forma geral, o modelo nuclear Gaussiano é também empregado nesses testes, ou seja, a experiência tem mostrado que é possível obter um conjunto sem sinais de prolapso com um dado modelo nuclear, mas que ainda apresenta sinais indubitáveis de prolapso com outro destes modelos, e, para propor um conjunto livre de prolapso que visa aplicação num espectro mais amplo, é necessário garantir que o problema foi solucionado em todos os casos possíveis.

Como mencionado anteriormente, os parâmetros p-GCDF usados para modelos teste com o modelo Gaussiano foram os mesmos obtidos nas otimizações com modelo de núcleo esférico uniforme. Além disto, as funções *tight* são geradas inequivocamente nesta tese por meio de extrapolação do polinômio p-GCDF, o que por si só constitui uma vantagem das expansões polinomiais empregadas. Assim, se temos parâmetros aplicáveis para gerar  $N$  funções de base de uma dada simetria, basta utilizar um valor de  $N+1$  nas expressões p-GCDF (Equação 21) para obter uma função *tight*, e, assim por diante, se forem necessárias mais funções *tight*.

#### 4.1.3.1 Remoção do prolapso do conjunto duplo- $\zeta$

Efetuada os testes para o conjunto de base de qualidade duplo- $\zeta$ , identificamos a existência de prolapso em *spinors*  $s_{1/2}$  dos átomo de paládio ( $Z = 46$ ) ao xenônio ( $Z = 54$ ). A diferença de energia entre a base original e sua versão acrescida de uma função do tipo *tight*  $s$  ( $\Delta E$ ) encontrada para o paládio pela equação 30, que é apresentada na **Tabela 2**, possui sinal negativo no caso dos cálculos empregando o modelo de núcleo Gaussiano, o que caracteriza a existência de prolapso variacional. Como mencionado, mesmo nos casos onde o prolapso é apresentado com apenas um dos modelos de núcleo finito, consideramos que a base era acometida pelo prolapso variacional.

**Tabela 2.** Energias DFC obtidas no teste de prolapso na simetria  $s$  do átomo de  ${}_{46}\text{Pd}$  com configuração  $[\text{Kr}]5s^24d^8$ .

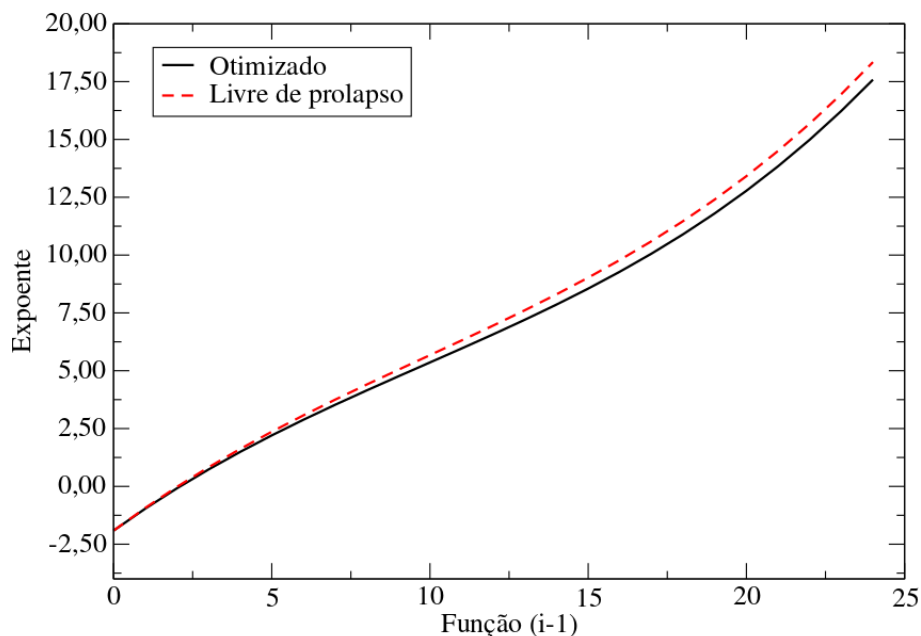
Cálculo	Energia DFC (Hartree)	
	Esférico uniforme	Gaussiano
23s14p11d	-5044,272458	-5044,272842
+1 <i>tight</i> $s$	-5044,272461	-5044,272735
$\Delta E$	0,000003	-0,000107

Fonte: Autoria Própria.

Em estudos prévios com o p-GCDF, foi verificado que os parâmetros polinomiais podem ser levemente alterados para eliminar o prolapso variacional de uma base [34,44–46]. Assim, a remoção do prolapso é feita em um procedimento que consiste em pequenas elevações no valor do parâmetro  $\Delta\theta_1^{(w)}$  de cada simetria acometida por este problema ( $s$  ou  $p$ ) dos átomos identificados. O pequeno aumento do valor de  $\Delta\theta_1^{(w)}$  tem como efeito um deslocamento de quase todas as funções daquela simetria (exceto pela mais difusa) na direção de expoentes levemente maiores, o que melhora a descrição da região mais próxima do núcleo e pode, eventualmente, corrigir o prolapso variacional. Esse mesmo procedimento foi seguido aqui, com a finalidade de remover o prolapso em nossos conjuntos relativísticos.

A **Tabela 3** mostra o conjunto de parâmetros obtidos e já ajustados para remover o prolapso da base duplo- $\zeta$  do paládio. Neste caso,  $\Theta_{min}^w$  fornece diretamente a função mais difusa de cada simetria. Por sua vez, o padrão alternante de sinais para  $\Delta\theta_1^{(w)}$ ,  $\Delta\theta_2^{(w)}$  e  $\Delta\theta_3^{(w)}$  é característico de bases desenvolvidas pela p-GCDF, que resulta num padrão semelhante a um “S deitado” quando o logaritmo natural ( $\ln$ ) dos expoentes é plotado contra os valores de  $(i-1)$ . Para exemplificar esse comportamento usamos os expoentes gerados para o átomo de radônio, **Figura 4**, este apresenta padrão semelhante ao encontrado em gráficos obtidos a partir de bases com otimização completa de todos os expoentes.

**Figura 4.** Valores de  $\ln$  dos expoentes das funções de momento angular  $s$  obtidos por meio da aplicação da p-GCDF para o átomo de  ${}_{86}\text{Rn}$ .



Fonte: Autoria Própria.

Deve-se ressaltar ainda que, do átomo de  ${}^1\text{H}$  ao átomo de  ${}^{45}\text{Rh}$ , os parâmetros p-GCDF são exatamente aqueles obtidos após as otimizações, sem quaisquer ajustes posteriores, já que não foi encontrado prolapso nos conjuntos duplo- $\zeta$  destes elementos.

**Tabela 3.** Parâmetros p-GCDF finais de um conjunto relativístico com  $23s14p11d$  funções para o átomo de  ${}_{46}\text{Pd}$ .<sup>a</sup>

$w$	$\Theta_{min}^w$	$\Delta\Theta_{min}^{(w)}$	$\Delta\Theta_2^{(w)}$	$\Delta\Theta_3^{(w)}$
$s$	-5,198198482823(-01)	1,770000000000(-01)	-5,977076166307(-03)	2,473993435160(-04)
$p$	-1,216189055589(-01)	1,674919984752(-01)	-1,009968672923(-02)	7,455734548461(-04)
$d$	-2,826347293566(-01)	1,821898377537(-01)	-1,306384270595(-02)	9,439041202807(-04)

<sup>a</sup> Os valores entre parênteses indicam as potências de base 10 dos respectivos parâmetros.

Fonte: Autoria Própria.

Após a aplicação do procedimento para remover o prolapso, o teste com funções *tight* para o átomo de paládio. Como observado na **Tabela 4**, esse novo conjunto de cálculos trouxe consigo valores de  $\Delta E$  sempre positivos em ambos os modelos nucleares e para todas as simetrias de orbitais ocupados. Assim, as energias totais finais obtidas com os dois modelos de núcleo foram -5044,271548 e -5044,271956 Hartree, resultando em erros de 8,648 e 8,621 mHartree, respectivamente.

**Tabela 4.** Energias DFC obtidas no teste de prolapso da base final para as simetrias  $s$ ,  $p$  e  $d$  do átomo de  ${}_{46}\text{Pd}$  com configuração  $[Kr]5s^24d^8$ .

Cálculo	Energia DFC (Hartree)			
	Esférico uniforme	$\Delta E$	Gaussiano	$\Delta E$
23s14p11d	-5044,271548		-5044,271956	
+1 <i>tight s</i>	-5044,271564	0,000015	-5044,271957	0,000001
+1 <i>tight p</i>	-5044,273265	0,001717	-5044,273673	0,001717
+1 <i>tight d</i>	-5044,271979	0,000431	-5044,272387	0,000431

Fonte: Autoria Própria.

Após a remoção do prolapso, é possível observar também as mudanças causadas nos expoentes das funções Gaussianas do tipo  $s$  (Tabela 5), nota-se uma tendência muito clara de aumento dos valores dos expoentes da base ajustada devido ao incremento no valor de  $\Delta\Theta_1^{(s)}$ . Como mencionado, estas variações dos expoentes condizem com a discussão apresentada anteriormente, assim, entendemos que o deslocamento das funções Gaussianas promove uma melhor descrição das regiões mais internas. Além disto, se a variação nos valores de  $\Delta\Theta_1^{(s)}$  for mínima, não há grandes prejuízos para as energias obtidas. Entretanto, vários testes devem ser realizados neste estágio para descobrir qual é a menor variação necessária deste parâmetro que é capaz de eliminar o prolapso com ambos os núcleos.

**Tabela 5.** Expoentes das funções do tipo  $s$  gerados pela otimização e após o ajuste dos parâmetros das p-GCDF para eliminar o prolapso variacional.

$i^*$	Otimizado	Ajustado
23	4,437023764E+07	1,313664077E+08
22	9,613175220E+06	2,709146512E+07
21	2,337329928E+06	6,269872641E+06
20	6,320963016E+05	1,613968349E+06
19	1,884467086E+05	4,580083394E+05
18	6,138580439E+04	1,420122622E+05
17	2,165476342E+04	4,768528721E+04
16	8,199305024E+03	1,718624772E+04
15	3,302712422E+03	6,589430009E+03
14	1,402705836E+03	2,663892889E+03
13	6,225820356E+02	1,125433413E+03
12	2,862152126E+02	4,924804532E+02
11	1,350787391E+02	2,212362802E+02
10	6,486515345E+01	1,011239126E+02
9	3,141218005E+01	4,661369797E+01
8	1,520473632E+01	2,147669441E+01
7	7,290979954E+00	9,802740678E+00
6	3,432820711E+00	4,393248774E+00
5	1,572919713E+00	1,916082901E+00
4	6,951591046E-01	8,060556380E-01
3	2,937082265E-01	3,241678800E-01
2	1,175802157E-01	1,235267990E-01
1	4,420492416E-02	4,420492416E-02

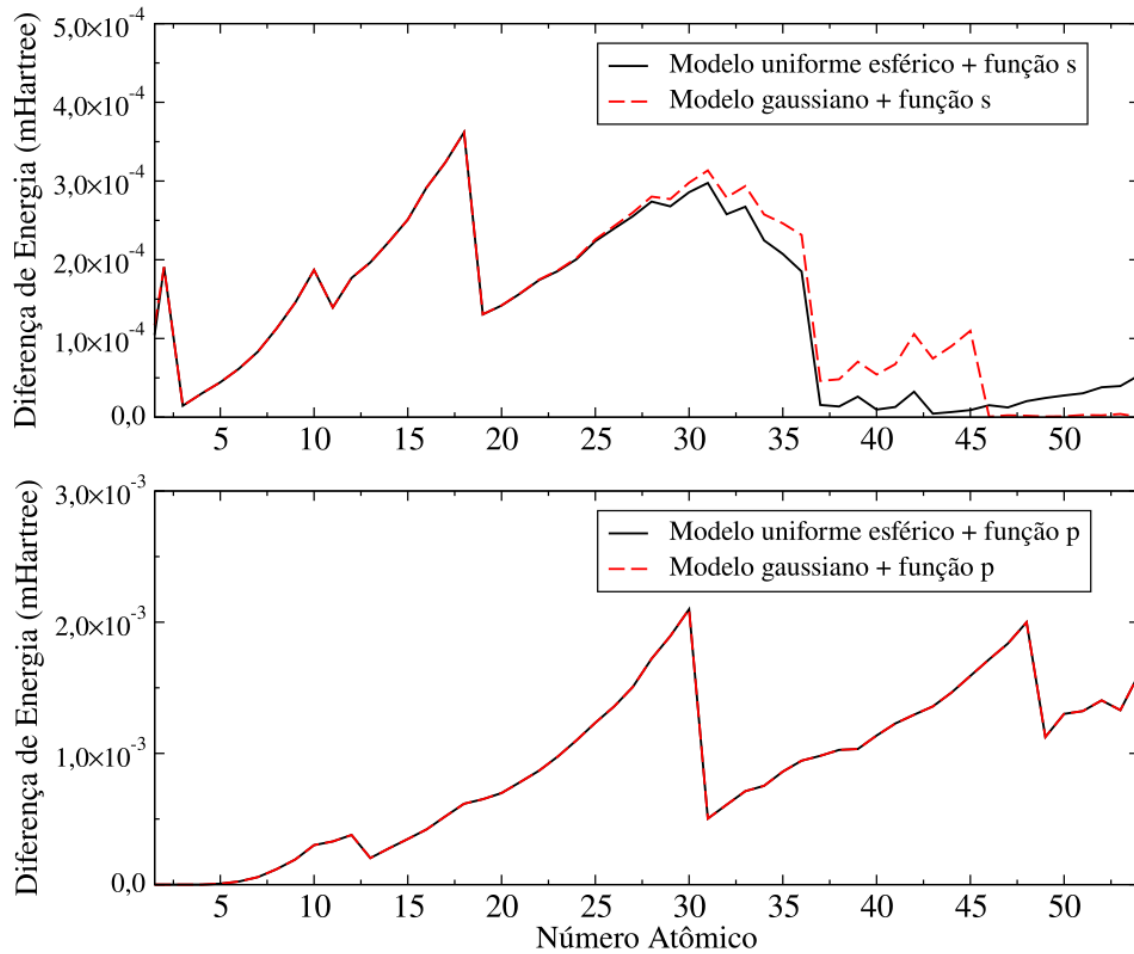
\*Os exponenciais apresentados são de base 10, representados por E.

Fonte: Autoria Própria.

Como comentando anteriormente, apenas a função mais difusa do tipo  $s$  não apresenta elevação de seu expoente, visto que esta depende unicamente do parâmetro  $\Theta_{min}^s$ . Sendo assim, espera-se que os expoentes mais compactos sejam os mais afetados pela remoção do prolapso. Isso é observado tanto no afastamento das linhas dos testes com o  ${}_{86}\text{Rn}$  (Figura 4) quanto nos expoentes dispostos anteriormente na Tabela 5.

Finalmente, a **Figura 5** apresenta os resultados dos testes de prolapso efetuados nas bases definitivas do  ${}_{1}\text{H}$  ao  ${}_{54}\text{Xe}$ . Os valores positivos encontrados nas diferenças de energia indicam a ausência de prolapso em todos os elementos. Em outras palavras, o procedimento para eliminação do prolapso teve sucesso em todos os casos investigados. O gráfico mostra os resultados de apenas um acréscimo de funções  $s$  e  $p$ , que costumam estar envolvidas com a ocorrência de prolapso em casos previamente estudados. Contudo, foram conduzidos testes semelhantes com acréscimos de até 3 funções *tight*  $s$  e  $p$ . Além disto, alguns átomos representativos foram analisados ainda frente ao acréscimo de até 3 funções do tipo  $d$ , com o intuito de se certificar da eliminação do prolapso nas bases.

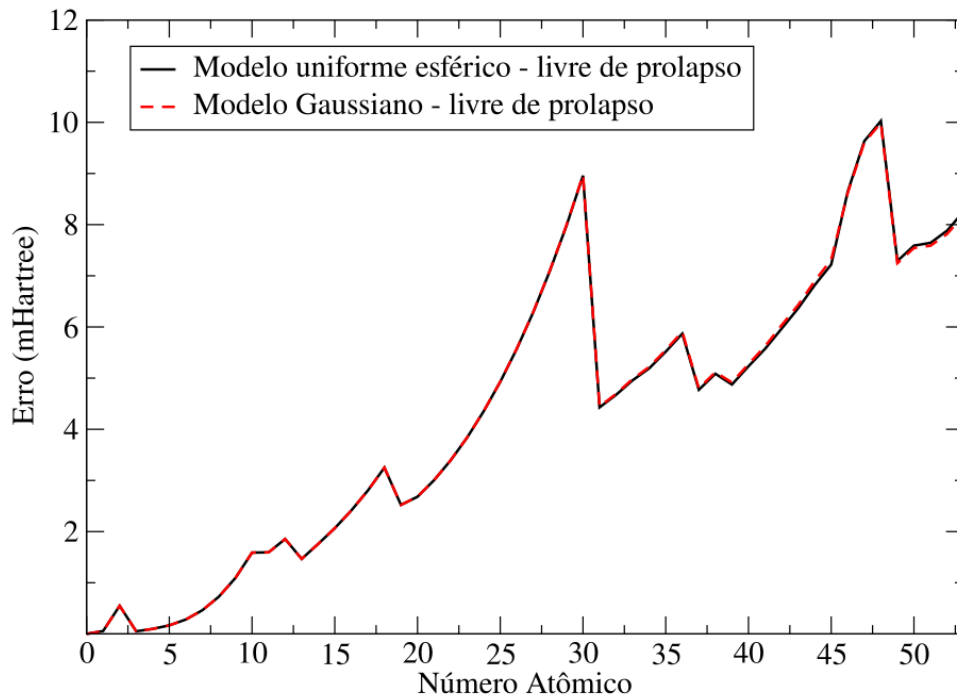
**Figura 5.** Diferença de energia obtida durante a adição de uma função  $s$  ou  $p$  de maior expoente aos conjuntos de base duplo- $\zeta$  definitivos. (empregando somente as configurações eletrônicas ditadas pelo princípio de Aufbau).



Fonte: Autoria Própria.

Deste modo, não tendo encontrado mais problemas de prolapso nas energias, apresentamos na **Figura 6** um novo perfil do erro dos conjuntos de base definitivos de qualidade duplo- $\zeta$  como função do número atômico. Os resultados obtidos para ambos os modelos de núcleo atômico possuem comportamentos idênticos do  ${}^1\text{H}$  até o  ${}_{45}\text{Rh}$  e, a partir de então, as linhas se separam um pouco, mostrando que os erros correspondentes ao modelo de núcleo esférico uniforme se tornam ligeiramente superiores aos do modelo Gaussiano. Os valores observados para o  ${}_{54}\text{Xe}$  correspondem a erros de 8,64 e 7,18 mHartree para os modelos esférico uniforme e Gaussiano, respectivamente.

**Figura 6.** Erro do conjunto relativístico duplo- $\zeta$  livre de prolapso variacional aplicando os modelos de núcleo o esférico uniforme e o Gaussiano em função do número atômico.



Fonte: Autoria Própria.

Os picos correspondem a elementos onde um subnível está sendo completamente preenchido, sendo que o erro do próximo átomo cai por conta do aumento repentino do conjunto de base ao iniciar o preenchimento de uma nova subcamada. Por exemplo, o átomo  ${}_{30}\text{Zn}$  possui configuração  $[\text{Ar}]4s^23d^{10}$ , com erro de 9,0 mHartree, enquanto o  ${}_{31}\text{Ga}$  apresenta configuração  $[\text{Zn}]4p^1$ , com erro de 4,4 mHartree. Assim, o segundo e também o maior pico existentes no gráfico correspondem aos preenchimentos dos subníveis  $3d$  (Zn) e  $4d$  (Cd).

Alguns átomos foram estudados mais detalhadamente, com o intuito de investigar a presença de prolapso variacional nas demais simetrias e também a fim de se comparar com os resultados obtidos com o conjunto de base quadruplo- $\zeta$  previamente desenvolvidos [34], sendo que os átomos selecionados foram o Kr, Sr, Cd e o Xe. As **Tabelas 6 a 9** apresentam os padrões de convergência das energias obtidas com adições de até três funções *tight* de cada uma das simetrias (*s*, *p* e *d*). Desse conjunto de átomos,  ${}_{36}\text{Kr}$  e  ${}_{38}\text{Sr}$  não haviam apresentado prolapso após a etapa de otimização, enquanto que os resultados ilustrados para  ${}_{48}\text{Cd}$  e  ${}_{54}\text{Xe}$  são aqueles obtidos após o procedimento para remoção do prolapso. Esses resultados apresentam tendência similar àquela observada por Haiduke e da Silva[44] com conjuntos quadruplo- $\zeta$ . Há casos nos quais a diferença somente pode ser observada após a sexta casa decimal (Tabelas 8 e 9), contudo estes resultados, embora não tão sensíveis quanto os demais, são considerados na remoção do prolapso.



**Tabela 6.** Energia DFC obtida com dois modelos nucleares através do conjunto duplo- $\zeta$  para o elemento  ${}_{36}\text{Kr}$  com o aumento do número de funções do tipo *tight*.

Conjunto	Energia DFC (Hartree)	
	Uniforme esférico	Gaussiano
<i>19s14p8d</i>	-2788,854694	-2788,854717
+1 <i>tight s</i>	-2788,854879	-2788,854949
+2 <i>tight s</i>	-2788,854882	-2788,854949*
+3 <i>tight s</i>	-2788,854882*	-2788,854949*
+1 <i>tight p</i>	-2788,855639	-2788,855662
+2 <i>tight p</i>	-2788,855762	-2788,855785
+3 <i>tight p</i>	-2788,855774	-2788,856111
+1 <i>tight d</i>	-2788,855005	-2788,855028
+2 <i>tight d</i>	-2788,855008	-2788,855031
+3 <i>tight d</i>	-2788,855008*	-2788,855031*

\*Casos nos quais a diferença somente pode ser percebida após a sexta casa decimal.

Fonte: Autoria Própria.

**Tabela 7.** Energia DFC obtida com dois modelos nucleares através do conjunto duplo- $\zeta$  para o elemento  ${}_{38}\text{Sr}$  com o aumento do número de funções do tipo *tight*.

Conjunto	Energia DFC (Hartree)	
	Esférico uniforme	Gaussiano
<i>19s14p8d</i>	-3178,074794	-3178,074853
+1 <i>tight s</i>	-3178,074807	-3178,074901
+2 <i>tight s</i>	-3178,074808	-3178,074901
+3 <i>tight s</i>	-3178,074808*	-3178,074901
+1 <i>tight p</i>	-3178,075820	-3178,075879
+2 <i>tight p</i>	-3178,075965	-3178,076024
+3 <i>tight p</i>	-3178,075981	-3178,076040
+1 <i>tight d</i>	-3178,075250	-3178,075309
+2 <i>tight d</i>	-3178,075255	-3178,075314
+3 <i>tight d</i>	-3178,075255	-3178,075314

\*Casos nos quais a diferença somente pode ser percebida após a sexta casa decimal.

Fonte: Autoria Própria.

**Tabela 8.** Energia DFC obtida com dois modelos nucleares através do conjunto duplo- $\zeta$  para o elemento  ${}_{48}\text{Cd}$  com o aumento do número de funções do tipo *tight*.

Conjunto	Energia DFC (Hartree)	
	Esférico uniforme	Gaussiano
<i>19s14p8d</i>	-5593,308271	-5593,308848
+1 <i>tight s</i>	-5593,308291	-5593,308850*
+2 <i>tight s</i>	-5593,308292	-5593,308850*
+3 <i>tight s</i>	-5593,308292	-5593,308850*
+1 <i>tight p</i>	-5593,310271	-5593,310848
+2 <i>tight p</i>	-5593,310517	-5593,311096
+3 <i>tight p</i>	-5593,31052	-5593,311103
+1 <i>tight d</i>	-5593,308760	-5593,309338
+2 <i>tight d</i>	-5593,308769	-5593,309347
+3 <i>tight d</i>	-5593,308770	-5593,309347

\*Casos nos quais a diferença somente pode ser percebida após a sexta casa decimal.

Fonte: Autoria Própria.

**Tabela 9.** Energia DFC obtida com dois modelos nucleares através do conjunto duplo- $\zeta$  para o elemento  $_{54}\text{Xe}$  com o aumento do número de funções do tipo *tight*.

Conjunto	Energia DFC (Hartree)	
	Esférico uniforme	Gaussiano
<i>19s14p8d</i>	-7446,885395	-7446,886882
+1 <i>tight s</i>	-7446,885448	-7446,886882*
+2 <i>tight s</i>	-7446,885451	-7446,886882*
+3 <i>tight s</i>	-7446,885452	-7446,886882*
+1 <i>tight p</i>	-7446,887002	-7446,888490
+2 <i>tight p</i>	-7446,887145	-7446,888638
+3 <i>tight p</i>	-7446,887145*	-7446,888638*
+1 <i>tight d</i>	-7446,885747	-7446,887235
+2 <i>tight d</i>	-7446,885755	-7446,887243
+3 <i>tight d</i>	-7446,885756	-7446,887243*

\*Casos nos quais a diferença somente pode ser percebida após a sexta casa decimal.

Fonte: Autoria Própria.

#### 4.1.3.2 Remoção do prolapso do conjunto triplo- $\zeta$

Avaliando os resultados obtidos para esse conjunto de base e observando novamente o aumento de  $Z$ , constatamos a ocorrência do prolapso variacional na simetria  $s_{1/2}$  a partir do átomo de  $_{40}\text{Zr}$ , como se pode ver na **Tabela 10**. A diferença de energia entre o conjunto original e sua versão acrescida de uma função *tight s* apresentou sinal negativo no teste com o modelo esférico uniforme e, assim, caracterizou a existência de prolapso. Comparado com a série de cálculos da base anterior, nota-se que o surgimento do prolapso na simetria  $s_{1/2}$  ocorre agora um pouco mais cedo ao longo da série atômica. Esta tendência se mantém quando se analisa o conjunto quadruplo- $\zeta$  [44]. Assim, o prolapso nesta simetria aparece inicialmente no Pd ( $Z = 46$ ), Zr ( $Z = 40$ ) e Rb ( $Z = 37$ ), respectivamente, nos conjuntos de qualidade duplo-, triplo- e quadruplo- $\zeta$ .

**Tabela 10.** Energias DFC obtidas no teste de prolapso na simetria  $s$  do átomo de  $_{40}\text{Zr}$  com configuração  $[\text{Kr}]5s^24d^2$ .

Cálculo	Energia DFC (Hartree)	
	Esférico uniforme	Gaussiano
24s15p12d	-3597,080735	-3597,080830
+1 <i>tight s</i>	-3597,080734	-3597,080866
$\Delta E$	*	0,000036

\*A diferença neste caso somente pode ser identificada após a sexta casa decimal, sendo da ordem de -0,00072 mHartree.

Fonte: Autoria Própria.

A remoção do prolapso segue o mesmo procedimento empregado na base duplo- $\zeta$ . A seguir, a **Tabela 11** traz o conjunto de parâmetros finais para a base triplo- $\zeta$  do átomo de  $_{40}\text{Zr}$ .

**Tabela 11.** Parâmetros p-GCDF finais de um conjunto relativístico com  $24s15p12d$  funções para o átomo de  ${}_{40}\text{Zr}$ .<sup>a</sup>

$w$	$\Theta_{min}^w$	$\Delta\Theta_{min}^{(w)}$	$\Delta\Theta_2^{(w)}$	$\Delta\Theta_3^{(w)}$
$s$	-5,753000093827(-01)	1,710000000000(-01)	-5,478396497492(-03)	2,191286335037(-04)
$p$	-2,287230395000(-01)	1,642048103303(-01)	-9,028930372685(-03)	6,065413459907(-04)
$d$	-4,166896159764(-01)	1,789944496194(-01)	-1,068667216663(-02)	6,749583688944(-04)

<sup>a</sup> Os valores entre parênteses indicam as potências de base 10 dos respectivos parâmetros.

Fonte: Autoria Própria.

Observando a **Tabela 12**, é possível identificar que os sinais de  $\Delta E$  para o conjunto definitivo de base triplo- $\zeta$  são positivos para ambos os modelos nucleares. Como não foi encontrado prolapso relativo às demais simetrias, apenas o parâmetro  $\Delta\Theta_1^{(s)}$  foi ajustado nessa etapa. Do átomo de  ${}_{1}\text{H}$  ao átomo de  ${}_{39}\text{Y}$ , os parâmetros finais são exatamente iguais aqueles obtidos após a sequência de otimizações iniciais, visto que não foi identificado prolapso nestes casos.

**Tabela 12.** Energias DFC obtidas no teste de prolapso da base final para as simetrias  $s$ ,  $p$  e  $d$  do átomo de  ${}_{40}\text{Zr}$  com configuração  $[Kr]5s^24d^2$ .

Cálculo	Energia DFC (Hartree)			
	Esférico uniforme	$\Delta E$	Gaussiano	$\Delta E$
$24s15p12d$	-3597,08047		-3597,08061	
+1 <i>tight s</i>	-3597,08048	$5,105 \times 10^{-06}$	-3597,08061	$2,750 \times 10^{-08}$
+1 <i>tight p</i>	-3597,08104	$5,699 \times 10^{-04}$	-3597,08118	$5,699 \times 10^{-04}$
+1 <i>tight d</i>	-3597,08059	$1,227 \times 10^{-04}$	-3597,08073	$1,227 \times 10^{-04}$

Fonte: Autoria Própria.

Os novos expoentes assim obtidos para as funções Gaussianas do tipo  $s$  deste átomo estão disponíveis na **Tabela 13**. Outra vez, como no caso do paládio (seção 4.1.3.1), a mesma tendência de aumento nos valores desses expoentes foi encontrada na eliminação do prolapso para o zircônio, como observado para o Paládio com o conjunto duplo- $\zeta$ . Em outras palavras, os expoentes mais difusos foram mantidos e os expoentes mais compactos se tornaram mais espaçados, assim, permitindo que a região tenha um recobrimento mais equilibrado.

A **Figura 7** sumariza os resultados dos testes efetuados para a versão definitiva dos conjuntos de base triplo- $\zeta$ , nos quais os valores obtidos mais uma vez indicam ausência de prolapso variacional.

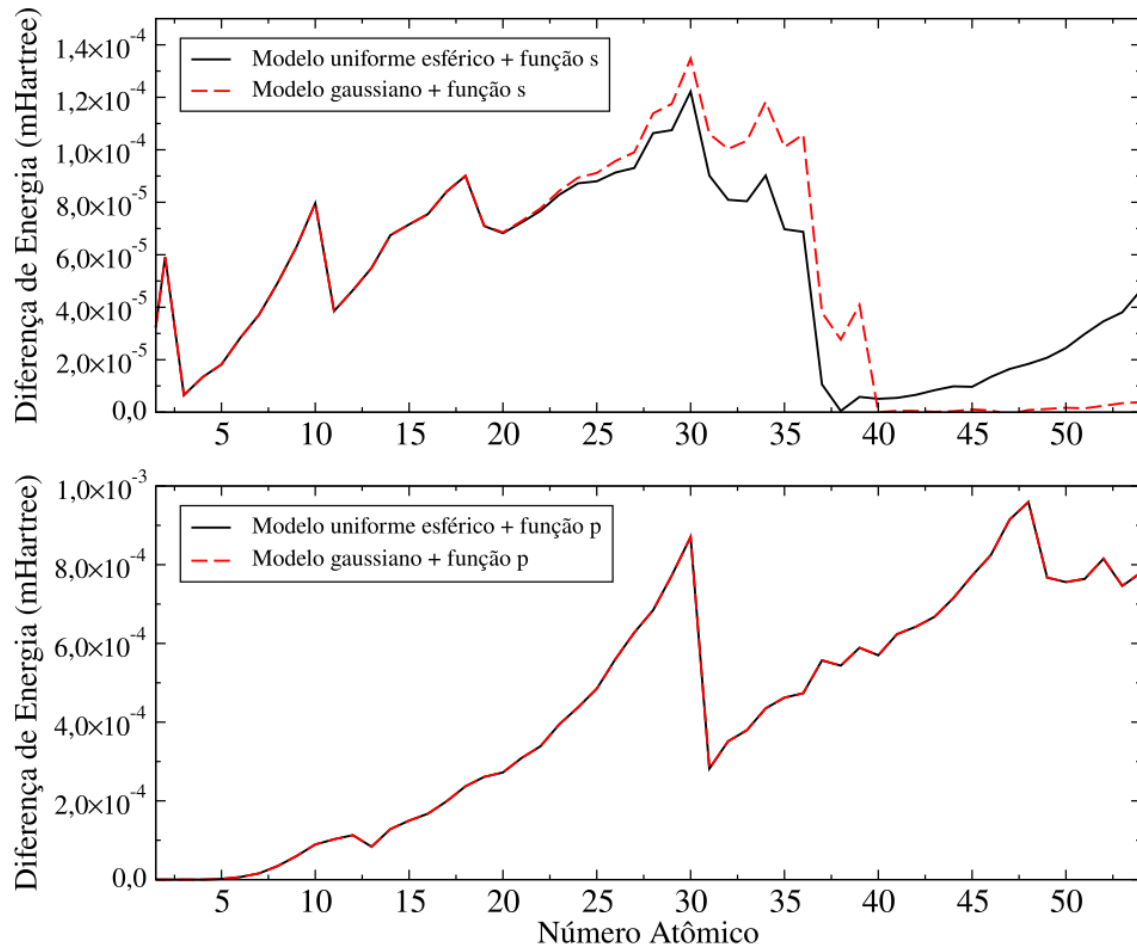
**Tabela 13.** Expoentes das funções do tipo  $s$  gerados pela otimização e após o ajuste dos parâmetros das p-GCDF para eliminar o prolapso variacional.

$i^*$	Otimizado	Ajustado
24	4,938759216E+07	1,396427542E+08
23	1,103330804E+07	2,981811499E+07
22	2,745456325E+06	7,091904361E+06
21	7,549501094E+05	1,863976670E+06
20	2,276097667E+05	5,371393910E+05
19	7,464598859E+04	1,683745593E+05
18	2,642037668E+04	5,696169341E+04
17	1,001296038E+04	2,063385022E+04
16	4,031354253E+03	7,940404524E+03
15	1,710717952E+03	3,220653231E+03
14	7,591347245E+02	1,366023908E+03
13	3,494992986E+02	6,011178722E+02
12	1,656283888E+02	2,722839222E+02
11	8,016010444E+01	1,259561520E+02
10	3,930889281E+01	5,903720798E+01
9	1,937788613E+01	2,781732007E+01
8	9,527502031E+00	1,307259561E+01
7	4,635352582E+00	6,079102131E+00
6	2,214071197E+00	2,775377972E+00
5	1,030100235E+00	1,234195419E+00
4	4,631487509E-01	5,303942779E-01
3	1,996588779E-01	2,185449865E-01
2	8,187623886E-02	8,566116869E-02
1	3,168854385E-02	3,168854385E-02

\*Os exponenciais apresentados são de base 10, representados por E.

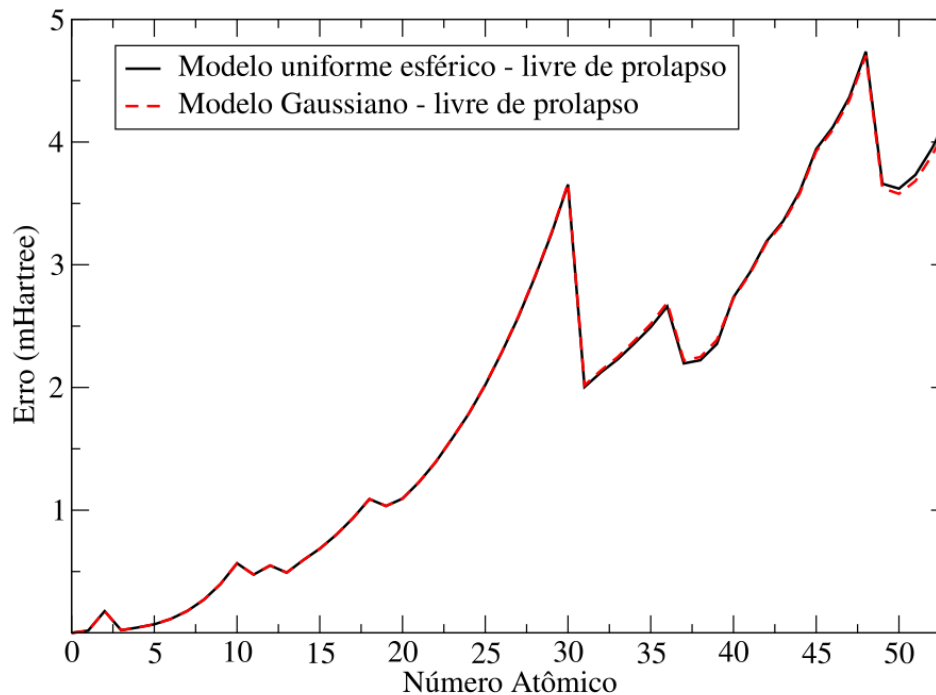
Fonte: Autoria Própria.

**Figura 7.** Diferença de energia obtida durante a adição de uma função  $s$  ou  $p$  de maior expoente aos conjuntos de base triplo- $\zeta$  definitivos (empregando somente as configurações eletrônicas ditadas pelo princípio de Aufbau).



Finalmente, o perfil para o erro da versão final da base triplo- $\zeta$  foi traçado na **Figura 8**, onde se observa que o crescimento segue o padrão esperado durante a ocupação de novas subcamadas. Mais uma vez, o erro obtido difere um pouco dependendo do modelo nuclear utilizado, com o modelo esférico uniforme apresentando erros um pouco maiores que os do modelo Gaussiano para os elementos mais pesados.

**Figura 8.** Erro do conjunto relativístico triplo- $\zeta$  livre de prolapso variacional aplicando os modelos de núcleo esférico uniforme e Gaussiano em função do número atômico (empregando somente as configurações eletrônicas ditadas pelo princípio de Aufbau).



Fonte: Autoria Própria.

Estudando mais detalhadamente o padrão de convergência das energias para os elementos  ${}_{36}\text{Kr}$ ,  ${}_{38}\text{Sr}$ ,  ${}_{48}\text{Cd}$  e  ${}_{54}\text{Xe}$  (Tabelas 14 a 17) foi possível constatar a inexistência inequívoca de prolapso em todas as simetrias atômicas dos conjuntos triplo- $\zeta$  definitivos. Além disto, os resultados apresentam as mesmas tendências observadas com a base quadruplo- $\zeta$  [34] e, também, para a base duplo- $\zeta$  desenvolvida nesse estudo.

**Tabela 14.** Energia DFC obtida com dois modelos nucleares através do conjunto triplo- $\zeta$  para o elemento  ${}_{36}\text{Kr}$  com o aumento do número de funções do tipo *tight*.

Conjunto	Energia DFC (Hartree)	
	Esférico uniforme	Gaussiano
<i>19s14p8d</i>	-2788,857903	-2788,857933
+1 <i>tight s</i>	-2788,857972	-2788,858039
+2 <i>tight s</i>	-2788,857974	-2788,858039*
+3 <i>tight s</i>	-2788,857974*	-2788,858039*
+1 <i>tight p</i>	-2788,858377	-2788,858406
+2 <i>tight p</i>	-2788,858440	-2788,858470
+3 <i>tight p</i>	-2788,858446	-2788,858475
+1 <i>tight d</i>	-2788,857991	-2788,858021
+2 <i>tight d</i>	-2788,857992	-2788,858022
+3 <i>tight d</i>	-2788,857992*	-2788,858022*

\*Casos nos quais a diferença somente pode ser percebida após a sexta casa decimal.

Fonte: Autoria Própria.

**Tabela 15.** Energia DFC obtida com dois modelos nucleares através do conjunto triplo- $\zeta$  para o elemento  $_{38}\text{Sr}$  com o aumento do número de funções do tipo *tight*.

Conjunto	Energia DFC (Hartree)	
	Esférico uniforme	Gaussiano
<i>19s14p8d</i>	-3178,077657	-3178,077721
+1 <i>tight s</i>	-3178,077658	-3178,077749
+2 <i>tight s</i>	-3178,077658*	-3178,077749*
+3 <i>tight s</i>	-3178,077658*	-3178,077749*
+1 <i>tight p</i>	-3178,078201	-3178,078265
+2 <i>tight p</i>	-3178,078279	-3178,078344
+3 <i>tight p</i>	-3178,078287	-3178,078351
+1 <i>tight d</i>	-3178,077765	-3178,077829
+2 <i>tight d</i>	-3178,077766	-3178,077830
+3 <i>tight d</i>	-3178,077766*	-3178,077830*

\*Casos nos quais a diferença somente pode ser percebida após a sexta casa decimal.

Fonte: Autoria Própria.

**Tabela 16.** Energia DFC obtida com dois modelos nucleares através do conjunto triplo- $\zeta$  para o elemento  $_{48}\text{Cd}$  com o aumento do número de funções do tipo *tight*.

Conjunto	Energia DFC (Hartree)	
	Esférico uniforme	Gaussiano
<i>19s14p8d</i>	-5593,313561	-5593,314131
+1 <i>tight s</i>	-5593,313580	-5593,314132
+2 <i>tight s</i>	-5593,313581	-5593,314132*
+3 <i>tight s</i>	-5593,313581*	-5593,314132*
+1 <i>tight p</i>	-5593,314521	-5593,315090
+2 <i>tight p</i>	-5593,314628	-5593,315198
+3 <i>tight p</i>	-5593,314629	-5593,315200
+1 <i>tight d</i>	-5593,313769	-5593,314339
+2 <i>tight d</i>	-5593,313776	-5593,314345
+3 <i>tight d</i>	-5593,313776*	-5593,314345*

\*Casos nos quais a diferença somente pode ser percebida após a sexta casa decimal.

Fonte: Autoria Própria.

**Tabela 17.** Energia DFC obtida com dois modelos nucleares através do conjunto triplo- $\zeta$  para o elemento  $_{54}\text{Xe}$  com o aumento do número de funções do tipo *tight*.

Conjunto	Energia DFC (Hartree)	
	Esférico uniforme	Gaussiano
<i>19s14p8d</i>	-7446,889533	-7446,891017
+1 <i>tight s</i>	-7446,889580	-7446,891021
+2 <i>tight s</i>	-7446,889583	-7446,891021*
+3 <i>tight s</i>	-7446,889584	-7446,891021*
+1 <i>tight p</i>	-7446,890313	-7446,891797
+2 <i>tight p</i>	-7446,890349	-7446,891839
+3 <i>tight p</i>	-7446,890349*	-7446,891839*
+1 <i>tight d</i>	-7446,889707	-7446,891190
+2 <i>tight d</i>	-7446,889711	-7446,891195
+3 <i>tight d</i>	-7446,889711*	-7446,891195*

\*Casos nos quais a diferença somente pode ser percebida após a sexta casa decimal.

Fonte: Autoria Própria.

## 4.2 Parte II – Desenvolvimento das funções de base para os átomos do cézio ao radônio

### 4.2.1 Determinação dos tamanhos dos conjuntos de funções primitivas

Do mesmo modo que ocorreu para as otimizações dos conjuntos de funções de base para os átomos do hidrogênio ao xenônio, também partimos de um gás nobre, radônio, para determinar a quantidade de funções e, assim, otimizar os parâmetros p-GCDF dos demais átomos, desde o cézio. O procedimento de otimização dos parâmetros iniciais a partir de regressão linear, como o que foi aplicado para os gases nobres do hélio ao xenônio, tornou-se inviável uma vez que os conjuntos já disponíveis, como aqueles determinados por Dyal[82], apresentam prolapso variacional e um número excessivo de funções do tipo  $s$  e  $p$ . Assim, logo nas primeiras otimizações realizadas partindo de dados obtidos com regressão linear, foram encontrados resultados insatisfatórios de energia DFC, mesmo efetuando uma série de ajustes manuais nos parâmetros para reiniciar as otimizações. Assim, tornou-se evidente que este procedimento não era mais adequado para iniciar o tratamento de átomos desta linha da tabela periódica.

As funções primitivas do conjunto triplo- $\zeta$  para o átomo de radônio foram então otimizadas tendo como ponto de partida os parâmetros ajustados a partir da base quadruplo- $\zeta$  previamente desenvolvida por Haiduke e da Silva[45]. Este procedimento permitiu atingir resultados mais adequados. Depois, o conjunto triplo- $\zeta$  serviu como modelo para desenvolver o conjunto duplo- $\zeta$  deste elemento.

Foram escolhidos os conjuntos de primitivas com tamanhos dados por  $25s21p14d9f$  funções, para a base duplo- $\zeta$ , e  $28s23p15d10f$ , para a base triplo- $\zeta$ . Assim, foram subtraídas e acrescentadas funções individuais em cada simetria, o que foi feito com o fim de averiguar que os conjuntos estavam realmente balanceados. Observa-se que o grupo  $25s21p14d9f$  contém  $2s4p3d$  funções a mais que o conjunto duplo- $\zeta$  para o átomo de xenônio e, além disto, nove funções  $f$  foram acrescentadas para descrever o novo subnível preenchido no radônio. De modo similar, o grupo  $28s23p15d10f$  possui  $4s5p3d$  funções a mais que o conjunto duplo- $\zeta$  selecionado para o xenônio, com 10 funções  $f$  para descrever os orbitais  $4f$ .

Comparando com valores numéricos de referência, a base duplo- $\zeta$  para o átomo de radônio apresentou energia total Dirac-Fock-Coulomb igual a -23601,991204 Hartree, com erro de



14,316 mHartree, o qual corresponde quase ao dobro do erro da base otimizada para o átomo de xenônio. Fazendo a mesma comparação com a base triplo- $\zeta$ , a energia total obtida é de -23602,006291 Hartree e o seu erro é de 0,771 mHartree, quatro vezes menor que o erro obtido para o átomo  $_{54}\text{Xe}$  com o conjunto correspondente. Este último resultado é aparentemente incompatível, mas se deve lembrar que estes conjuntos ainda apresentam prolapso variacional, de forma que as energias determinadas antes da eliminação de prolapso tendem a ser menores que os valores sem prolapso.

#### 4.2.2 Otimização das funções primitivas dos demais elementos deste período

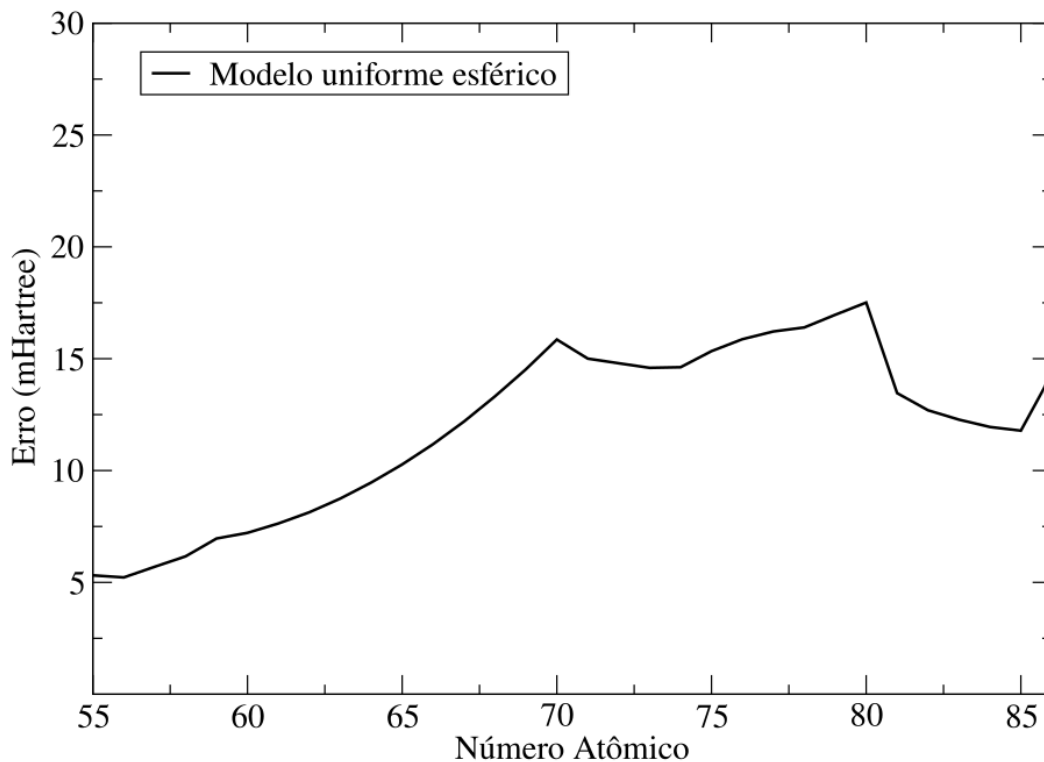
Seguindo os mesmos procedimentos empregados na Parte I deste trabalho, o conjunto de primitivas geradas para o átomo de radônio regem os tamanhos das bases dos demais átomos na mesma linha, ou seja, do césio ao radônio, incluindo todos os lantanídeos. Desta maneira, os parâmetros otimizados do radônio foram utilizados para iniciar a otimização do astato e assim por diante. Cada átomo na sequência partiu de resultados obtidos do átomo vizinho previamente otimizado. Alguns ajustes nos números de funções também foram necessários ao longo do preenchimento de subníveis eletrônicos. Neste caso, como existem muitos elementos neste período, pode ser necessário incluir alguma função de outra simetria, além de adicionar novas funções associadas à subcamada cujo preenchimento está sendo realizado.

Especificamente neste estudo, se fosse mantido o critério de somente incluir novas funções para descrever as subcamadas sendo preenchidas, então 17 funções  $p$  deveriam ter sido empregadas no conjunto duplo- $\zeta$  dos átomos do  $_{55}\text{Cs}$  até  $_{80}\text{Hg}$ , ou seja, o mesmo número de funções  $p$  do xenônio. Entretanto, o erro obtido seria muito grande, principalmente para os elementos ao final deste intervalo, e foi verificado que uma função  $p$  adicional deveria ser considerada para alcançar um melhor desempenho. No caso do conjunto triplo- $\zeta$  dos átomos do Cs ao Hg, 18 funções  $p$  seriam a escolha óbvia. Porém, novamente foi preciso adicionar mais 1 ou 2 funções  $p$  para estes elementos. Há também algumas configurações eletrônicas alternativas que precisam ser avaliadas individualmente durante a escolha do tamanho do conjunto de base, como, por exemplo, as configurações  $[\text{Xe}]6s^25d^1$  do lantânio e  $[\text{Xe}]6s^24f^15d^1$  do cério, onde o número de funções  $d$  precisou ser avaliado cuidadosamente.

#### 4.2.2.1 Otimizações para os conjuntos de base duplo- $\zeta$ e triplo- $\zeta$

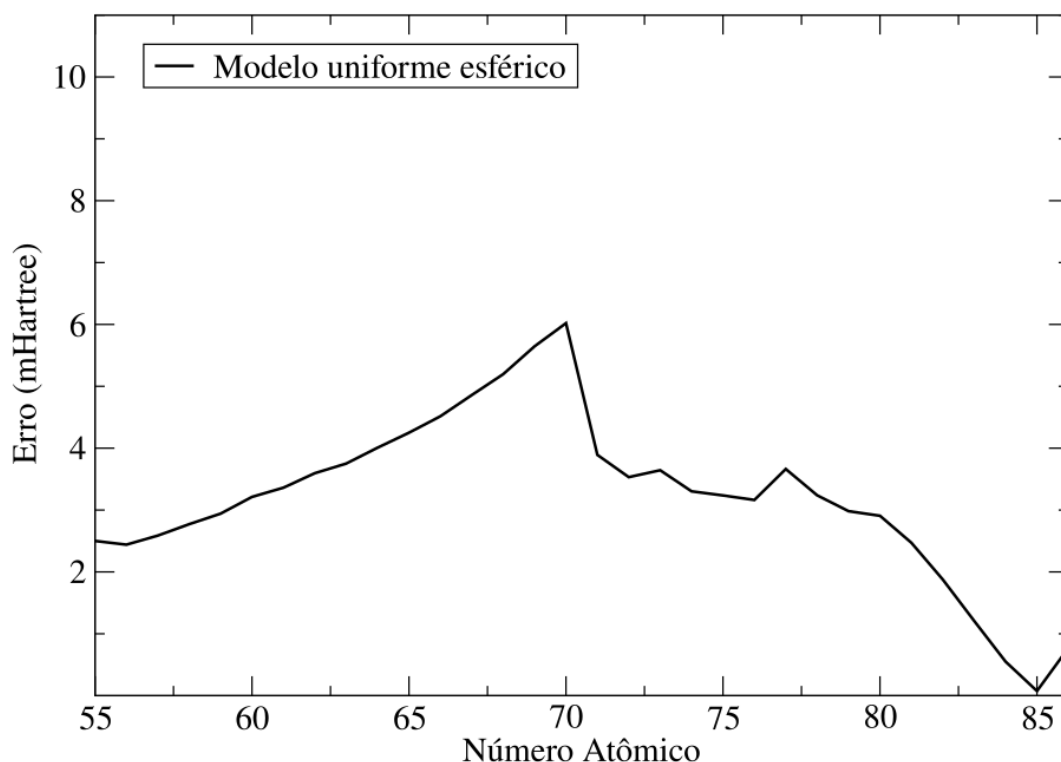
As **Figuras 9 e 10** mostram o comportamento do erro calculado para os dois conjuntos de funções de base partindo do  $^{55}\text{Cs}$  ao  $^{86}\text{Rn}$ . Como esses resultados ainda apresentam prolapso variacional, é natural que esse perfil mude para os resultados finais. Assim, comparando as figuras com e sem prolapso, é possível se ter uma noção mais clara do efeito geral deste problema sobre as energias totais. Inicialmente, o comportamento do erro parece incoerente nas **figuras 8 e 9**, com uma tendência de redução muito mais expressiva para os elementos mais pesados. Porém, isto é certamente esperado considerando que o efeito do prolapso realmente aumenta de acordo com o número atômico.

**Figura 9.** Erro do conjunto relativístico duplo- $\zeta$  otimizado com o modelo de núcleo esférico uniforme (empregando somente as configurações eletrônicas ditadas pelo princípio de Aufbau).



Fonte: Autoria Própria.

**Figura 10.** Erro do conjunto relativístico triplo- $\zeta$  otimizado com o modelo de núcleo esférico uniforme (empregando somente as configurações eletrônicas ditadas pelo princípio de Aufbau).



Fonte: Autoria Própria.

#### 4.2.3 Identificação e remoção do prolapso variacional

A identificação e remoção do prolapso variacional nos átomos do sexto período é realizada da mesma maneira que ocorreu para os átomos do  ${}^1\text{H}$  ao  ${}_{54}\text{Xe}$ . Entretanto, testes mais rigorosos foram empregados para todos os átomos da sequência, dado a maior complexidade das estruturas eletrônicas.

##### 4.2.3.1 Remoção do prolapso do conjunto de base duplo- $\zeta$

Como observado na parte I dessa tese, os átomos a partir do  ${}_{46}\text{Pd}$  apresentaram prolapso variacional na simetria  $s_{1/2}$ , o que indica que encontraríamos prolapso nas bases para todos os átomos com números atômicos superiores. Essa confirmação se deu naturalmente, uma vez que testamos e encontramos prolapso variacional nas simetrias de momento angular  $s$  de todos os átomos da sequência, do  ${}_{55}\text{Cs}$  ao  ${}_{86}\text{Rn}$ . Por exemplo, a **Tabela 18** apresenta o teste de prolapso efetuado com a base criada para o  ${}_{55}\text{Cs}$ .

Então, efetuamos a remoção do prolapso reajustando o parâmetro  $\Delta\theta_1^{(s)}$ , como mostra a Tabela 19. Entretanto, foi necessário ajustar o quarto algarismo significativo deste parâmetro para elementos com números atômicos maiores que 54, de tal forma que a eliminação do prolapso cause o menor efeito possível sobre as energias totais.

**Tabela 18.** Energias *DFC* obtidas no teste de prolapso na simetria *s* do átomo de  $^{55}\text{Cs}$  cuja configuração é  $[\text{Xe}]6s^1$ .

Cálculo	Energia <i>DFC</i> (Hartree)	
	Esférico uniforme	Gaussiano
23s14p11d	-7786,764738	-7786,766063
+1 <i>tight s</i>	-7786,764627	-7786,766232
$\Delta E$	-0,000111	0,000169

Fonte: Autoria Própria.

**Tabela 19.** Parâmetros p-GCDF finais de um conjunto relativístico com 24s15p12d funções para o átomo de  $^{55}\text{Cs}$ .<sup>a</sup>

<i>w</i>	$\theta_{min}^w$	$\Delta\theta_1^{(w)}$	$\Delta\theta_2^{(w)}$	$\Delta\theta_3^{(w)}$
<i>s</i>	-6,582114956411(-01)	1,695000000000(-01)	-5,029583897043(-03)	1,869324086406(-04)
<i>p</i>	-3,353535428731(-01)	1,721134528395(-01)	-9,295255937662(-03)	4,977539356938(-04)
<i>d</i>	-7,625122707219(-02)	1,513707746239(-01)	-9,100745439695(-03)	7,765671908332(-04)

<sup>a</sup> Os valores entre parênteses indicam as potências de base 10 dos respectivos parâmetros.

Fonte: Autoria Própria.

Com esse conjunto ajustado, as energias apresentaram a tendência esperada, sendo que a diferença causada pelo acréscimo de 1 função *s* foi da ordem de 0,06 mHartree para o modelo esférico uniforme e de 0,0003 mHartree para o modelo Gaussiano, de tal forma que ambos os valores de  $\Delta E$  foram positivos, comprovando a remoção do prolapso. Os efeitos do procedimento adotado sobre os expoentes da simetria *s* encontram-se na **Tabela 20**, onde novamente houve um leve aumento nos expoentes, principalmente naqueles das funções mais compactas, o que deve aprimorar a descrição da região mais próxima dos núcleos.

Ainda no que diz respeito aos testes realizados com o  $^{55}\text{Cs}$ , investigamos a presença de prolapso nos *spinors* de momento angular *p*, também com o a acréscimo de até três funções do tipo *tight*, sem detectar sinais de deficiências nas energias correspondentes. De fato, o prolapso não foi detectado na simetria *p* de nenhum dos elementos investigados. Assim, a **Figura 11** apresenta os resultados dos testes de prolapso efetuados nos conjuntos de base definitivos, do  $^{55}\text{Cs}$  ao  $^{86}\text{Rn}$ . Novamente, como nos resultados obtidos do  $^1\text{H}$  ao  $^{54}\text{Xe}$ , obtemos valores positivos para as diferenças de energia,  $\Delta E$ . A curvatura que observamos com o modelo esférico

uniforme na parte superior da figura indica uma maior sensibilidade da energia à inclusão de funções *tight* do tipo *s*. Além disto, o comportamento observado com o modelo Gaussiano nesta mesma figura também foi relatado em cálculos com a base quadruplo- $\zeta$ , ou seja, a energia dada por este modelo é muito menos sensível à inclusão de funções *tight s*.

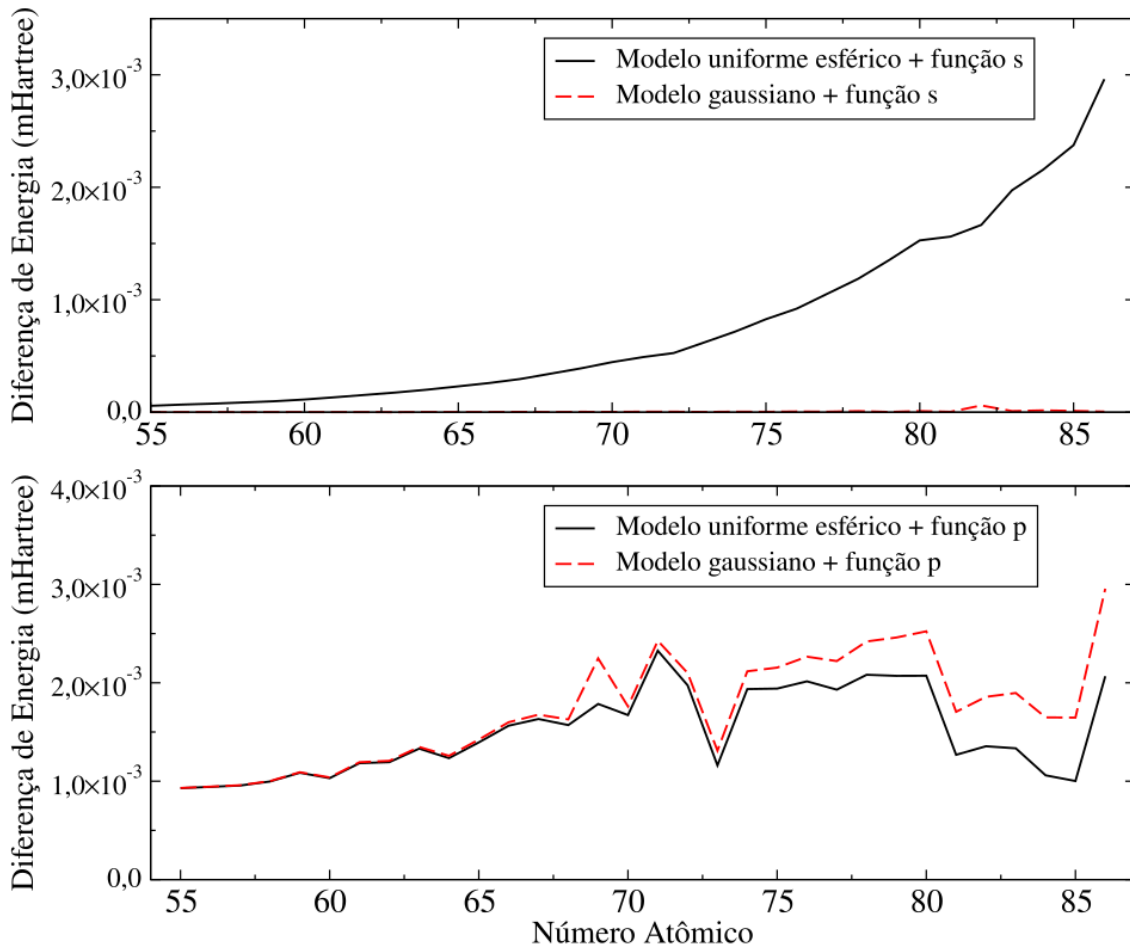
**Tabela 20.** Expoentes das funções do tipo *s* gerados pela otimização e após o ajuste dos parâmetros das p-GCDF para eliminar o prolapso variacional.

<i>i</i> *	Otimizado	Ajustado
25	4,901484535E+07	1,174367889E+08
24	1,183890623E+07	2,735121288E+07
23	3,142706279E+06	7,000954903E+06
22	9,107132610E+05	1,956246713E+06
21	2,861689887E+05	5,927246807E+05
20	9,685095432E+04	1,934295515E+05
19	3,506735854E+04	6,753213066E+04
18	1,349265460E+04	2,505493494E+04
17	5,479795340E+03	9,811800128E+03
16	2,333357305E+03	4,028599356E+03
15	1,034726363E+03	1,722609445E+03
14	4,746511382E+02	7,619462120E+02
13	2,237204430E+02	3,462931781E+02
12	1,076208288E+02	1,606286746E+02
11	5,248363403E+01	7,553341490E+01
10	2,577304636E+01	3,576592439E+01
9	1,265899675E+01	1,693914421E+01
8	6,177345394E+00	7,970444456E+00
7	2,974753133E+00	3,701008337E+00
6	1,404183328E+00	1,684540368E+00
5	6,453538657E-01	7,465243952E-01
4	2,868472085E-01	3,199522689E-01
3	1,224783521E-01	1,317292984E-01
2	4,990010071E-02	5,175030864E-02
1	1,926878261E-02	1,926878261E-02

\*Os exponenciais apresentados são de base 10, representados por E.

Fonte: Aatoria Própria.

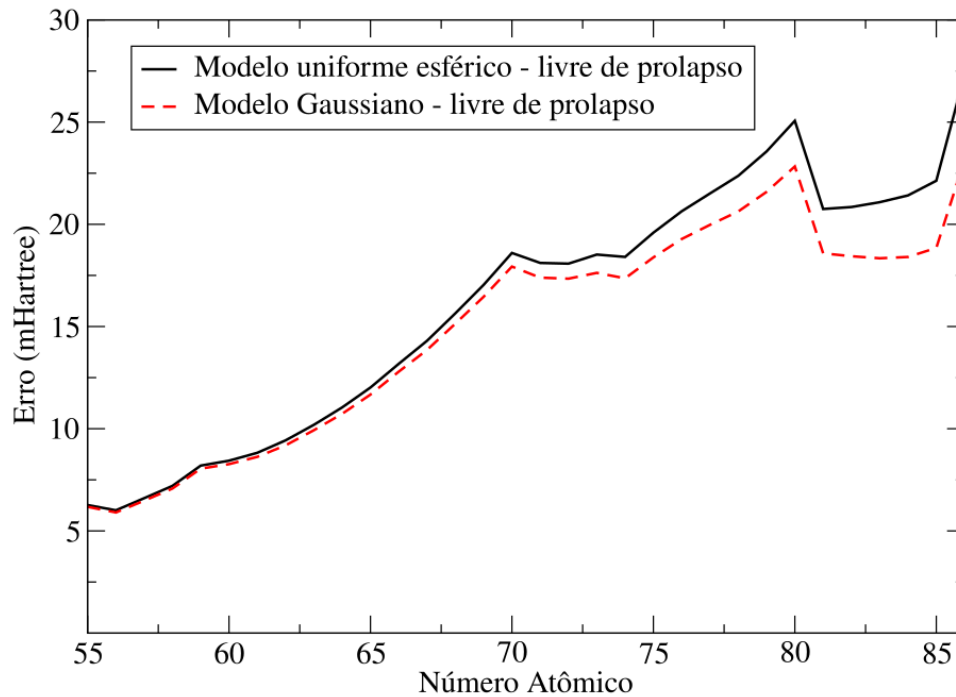
**Figura 11.** Diferença de energia obtida durante a adição de uma função  $s$  ou  $p$  de maior expoente aos conjuntos de base duplo- $\zeta$  definitivos (empregando somente as configurações eletrônicas ditadas pelo princípio de Aufbau).



Fonte: Autoria Própria.

Observamos agora como o conjunto de base duplo- $\zeta$  livre de prolapso variacional se comporta à medida que o número atômico aumenta do  $^{55}\text{Cs}$  ao  $^{86}\text{Rn}$ , sendo que os dados apresentados na **Figura 12** são os erros calculados em relação aos valores numéricos de referência. O pico observado com o elemento  $^{70}\text{Yb}$  pode ser justificado pelo preenchimento completo do subnível  $4f$ .

**Figura 12.** Erro do conjunto relativístico duplo- $\zeta$  livre de prolapso variacional aplicando os modelos de núcleo esférico uniforme e Gaussiano em função do número atômico (empregando somente as configurações eletrônicas ditadas pelo princípio de Aufbau).



Fonte: Autoria Própria.

Os átomos representativos selecionados para a investigação mais detalhada da presença do prolapso foram  $_{56}\text{Ba}$ ,  $_{70}\text{Yb}$ ,  $_{80}\text{Hg}$  e  $_{86}\text{Rn}$ . Como já discutido, todas as bases desenvolvidas para esses átomos apresentaram previamente prolapso na simetria  $s_{1/2}$ . Entretanto, após o ajuste que fornece os conjuntos definitivos, como mostram as tabelas 21 a 24, energias livres de sinais de prolapso são obtidas com as adições de até três funções *tight* de cada uma das simetrias ocupadas.

**Tabela 21.** Energia DFC obtida com dois modelos nucleares por meio do conjunto duplo- $\zeta$  para o elemento  $_{56}\text{Ba}$  com o aumento do número de funções do tipo *tight*.

Conjunto	Energia DFC (Hartree)	
	Esférico uniforme	Gaussiano
$25s18p11d$	-8135,637108	-8135,639109
+1 <i>tight</i> $s$	-8135,637175	-8135,639109
+2 <i>tight</i> $s$	-8135,637180	-8135,639110
+3 <i>tight</i> $s$	-8135,637181	-8135,639110
+1 <i>tight</i> $p$	-8135,638050	-8135,640053
+2 <i>tight</i> $p$	-8135,638093	-8135,640103
+3 <i>tight</i> $p$	-8135,638093	-8135,640103
+1 <i>tight</i> $d$	-8135,637479	-8135,639480
+2 <i>tight</i> $d$	-8135,637490	-8135,639491
+3 <i>tight</i> $d$	-8135,637490	-8135,639491

\*Casos nos quais a diferença somente pode ser percebida após a sexta casa decimal.

Fonte: Autoria Própria.

**Tabela 22.** Energia DFC obtida com dois modelos nucleares por meio do conjunto duplo- $\zeta$  para o elemento  ${}_{70}\text{Yb}$  com o aumento do número de funções do tipo *tight*.

Conjunto	Energia DFC (Hartree)	
	Esférico uniforme	Gaussiano
<i>25s18p11d9f</i>	-14067,645524	-14067,659299
+1 <i>tight s</i>	-14067,645964	-14067,659307
+2 <i>tight s</i>	-14067,645998	-14067,659309
+3 <i>tight s</i>	-14067,646001	-14067,659310
+1 <i>tight p</i>	-14067,647196	-14067,661059
+2 <i>tight p</i>	-14067,647198	-14067,661060
+3 <i>tight p</i>	-14067,647198	-14067,661060
+1 <i>tight d</i>	-14067,647010	-14067,660785
+2 <i>tight d</i>	-14067,647068	-14067,660843
+3 <i>tight d</i>	-14067,647070	-14067,660845
+1 <i>tight f</i>	-14067,646420	-14067,660195
+2 <i>tight f</i>	-14067,646431	-14067,660206
+3 <i>tight f</i>	-14067,646431	-14067,660206

\*Casos nos quais a diferença somente pode ser percebida após a sexta casa decimal.  
Fonte: Autoria Própria.

**Tabela 23.** Energia DFC obtida com dois modelos nucleares por meio do conjunto duplo- $\zeta$  para o elemento  ${}_{80}\text{Hg}$  com o aumento do número de funções do tipo *tight*.

Conjunto	Energia DFC (Hartree)	
	Esférico uniforme	Gaussiano
<i>25s21p14d9f</i>	-19648,824186	-19648,873329
+1 <i>tight s</i>	-19648,825714	-19648,873339
+2 <i>tight s</i>	-19648,825833	-19648,873346
+3 <i>tight s</i>	-19648,825843	-19648,873347
+1 <i>tight p</i>	-19648,826258	-19648,875852
+2 <i>tight p</i>	-19648,826277	-19648,875856
+3 <i>tight p</i>	-19648,826277*	-19648,875856
+1 <i>tight d</i>	-19648,825158	-19648,874301
+2 <i>tight d</i>	-19648,825206	-19648,874349
+3 <i>tight d</i>	-19648,825208	-19648,874351
+1 <i>tight f</i>	-19648,824489	-19648,873631
+2 <i>tight f</i>	-19648,824491	-19648,873634
+3 <i>tight f</i>	-19648,824491*	-19648,873634*

\*Casos nos quais a diferença somente pode ser percebida após a sexta casa decimal.  
Fonte: Autoria Própria.



**Tabela 24.** Energia DFC obtida com dois modelos nucleares através do conjunto duplo- $\zeta$  para o elemento  ${}_{86}\text{Rn}$  com o aumento do número de funções do tipo *tight*.

Conjunto	Energia DFC (Hartree)	
	Esférico uniforme	Gaussiano
<i>25s18p14d9f</i>	-23601,978200	-23602,081092
+1 <i>tight s</i>	-23601,981161	-23602,081097
+2 <i>tight s</i>	-23601,981410	-23602,081111
+3 <i>tight s</i>	-23601,981433	-23602,081112
+1 <i>tight p</i>	-23601,980267	-23602,084048
+2 <i>tight p</i>	-23601,980312	-23602,084058
+3 <i>tight p</i>	-23601,980313	-23602,084058*
+1 <i>tight d</i>	-23601,979139	-23602,082031
+2 <i>tight d</i>	-23601,979192	-23602,082084
+3 <i>tight d</i>	-23601,979194	-23602,082086
+1 <i>tight f</i>	-23601,979022	-23602,081913
+2 <i>tight f</i>	-23601,979028	-23602,081920
+3 <i>tight f</i>	-23601,979028*	-23602,081920*

\*Casos nos quais a diferença somente pode ser percebida após a sexta casa decimal.  
Fonte: A autoria Própria.

#### 4.2.3.2 Remoção do prolapso do conjunto triplo- $\zeta$

Nos testes iniciais com a base triplo- $\zeta$ , foram encontrados indícios de prolapso variacional nas simetrias  $s_{1/2}$  através das energias obtidas com ambos os modelos de núcleo atômico, como observa-se a partir dos sinais negativos das diferenças de energia na **Tabela 25**.

**Tabela 25.** Energias DFC obtidas no teste de prolapso na simetria  $s$  do átomo de  ${}_{55}\text{Cs}$  com configuração  $[\text{Xe}]6s^1$ .

Cálculo	Energia DFC (Hartree)	
	Esférico uniforme	Gaussiano
<i>24s15p12d</i>	-7786,767550	-7786,769063
+1 <i>tight s</i>	-7786,767464	-7786,769011
$\Delta E$	-0,000086	-0,000053

Fonte: A autoria Própria.

Tendo identificado a presença de prolapso variacional em ambos os modelos, prosseguimos efetuando os ajustes necessários até encontrar o parâmetro  $\Delta\theta_1^{(s)}$  ótimo, ou seja, que fosse capaz de produzir o comportamento correto das energias frente à inclusão de funções de maior expoente com a menor variação possível no valor deste parâmetro.

**Tabela 26.** Parâmetros p-GCDF finais de um conjunto relativístico com *24s15p12d* funções para o átomo de  ${}_{55}\text{Cs}$ .<sup>a</sup>

$w$	$\theta_{min}^w$	$\Delta\theta_1^{(w)}$	$\Delta\theta_2^{(w)}$	$\Delta\theta_3^{(w)}$
<i>s</i>	-6,898488157771(-01)	1,528000000000(-01)	-4,073652439606(-03)	1,342217419225(-04)
<i>p</i>	-3,458729536949(-01)	1,693248262085(-01)	-9,182541345217(-03)	4,702094523434(-04)
<i>d</i>	-9,938038847511(-02)	1,304946906614(-01)	-4,674150601774(-03)	4,246425993283(-04)

<sup>a</sup> Os valores entre parênteses indicam as potências de base 10 dos respectivos parâmetros.

Fonte: A autoria Própria.

Comparando os expoentes da base original com aqueles da base ajustada, observou-se o comportamento esperado, com uma elevação sutil nos valores, o que é apresentado na **Tabela 27**.

**Tabela 27.** Expoentes das funções do tipo  $s$  gerados pela otimização e após o ajuste dos parâmetros das  $p$ -GCDF para eliminar o prolapso variacional.

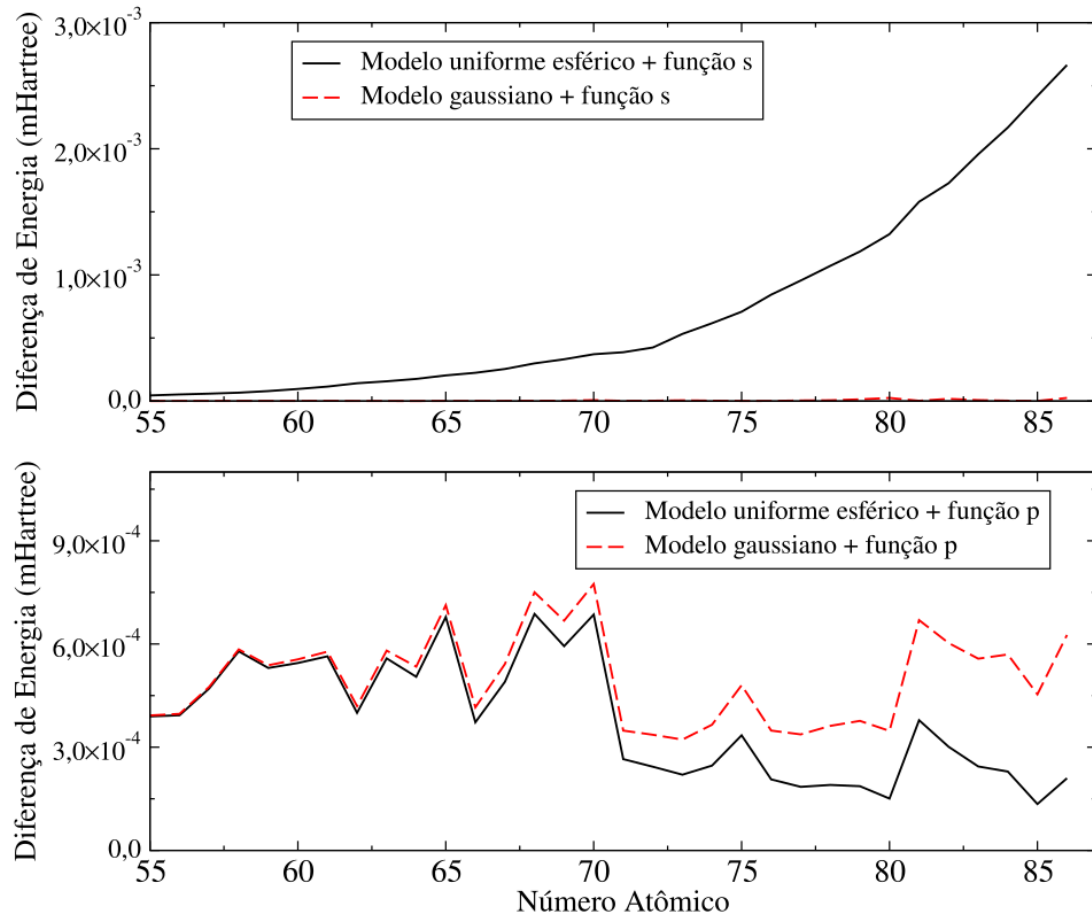
$i^*$	Otimizado	Ajustado
28	6,065271298E+07	1,254817154E+08
27	1,667449567E+07	3,358065874E+07
26	4,949784541E+06	9,703515127E+06
25	1,578892242E+06	3,013016927E+06
24	5,385831870E+05	1,000479423E+06
23	1,955188771E+05	3,535496011E+05
22	7,517296754E+04	1,323212639E+05
21	3,046304346E+04	5,219723810E+04
20	1,294866444E+04	2,159760026E+04
19	5,745373287E+03	9,328354914E+03
18	2,648223343E+03	4,185503488E+03
17	1,261930825E+03	1,941489008E+03
16	6,186749988E+02	9,265486797E+02
15	3,105540214E+02	4,527402654E+02
14	1,588403441E+02	2,254130583E+02
13	8,238251544E+01	1,138045403E+02
12	4,311827136E+01	5,798186360E+01
11	2,266424179E+01	2,966731970E+01
10	1,190628037E+01	1,517118521E+01
9	6,221105536E+00	7,716444953E+00
8	3,217489089E+00	3,884839355E+00
7	1,639178101E+00	1,926586060E+00
6	8,186461946E-01	9,366229733E-01
5	3,988677204E-01	4,442257588E-01
4	1,886798713E-01	2,045534018E-01
3	8,623583728E-02	9,100708580E-02
2	3,789806419E-02	3,893236073E-02
1	1,593730176E-02	1,593730176E-02

\*Os exponenciais apresentados são de base 10, representados por E.  
Fonte: Autoria Própria.

Partindo das funções primitivas obtidas nas otimizações, prosseguimos testando e eliminando o prolapso em cada um dos átomos da linha do  ${}_{86}\text{Rn}$ . Testamos as simetrias  $s$  e  $p$  dos conjuntos triplo- $\zeta$  definitivos de todos os átomos, sendo que as diferenças de energia devido ao acréscimo das funções extras são mostradas na **Figura 13**. Novamente, não foi detectado prolapso na simetria  $p$ . Isto não é surpreendente, pois, como observamos para a simetria  $s_{1/2}$ , o prolapso tende a se manifestar mais tardiamente (em termos do número atômico) de acordo com a redução no tamanho dos conjuntos de base. Assim, como o conjunto quadruplo- $\zeta$  somente mostra sinais de prolapso nos *spinors*  $p_{1/2}$  a partir do elemento tálio ( $Z=81$ ) [44], seria razoável esperar que o prolapso nesta simetria se manifeste em elementos com números atômicos maiores quando consideramos os conjuntos duplo- $\zeta$  e triplo- $\zeta$ . Neste caso, tal

problema só deve surgir em algum elemento mais pesado que o radônio com estas bases menores.

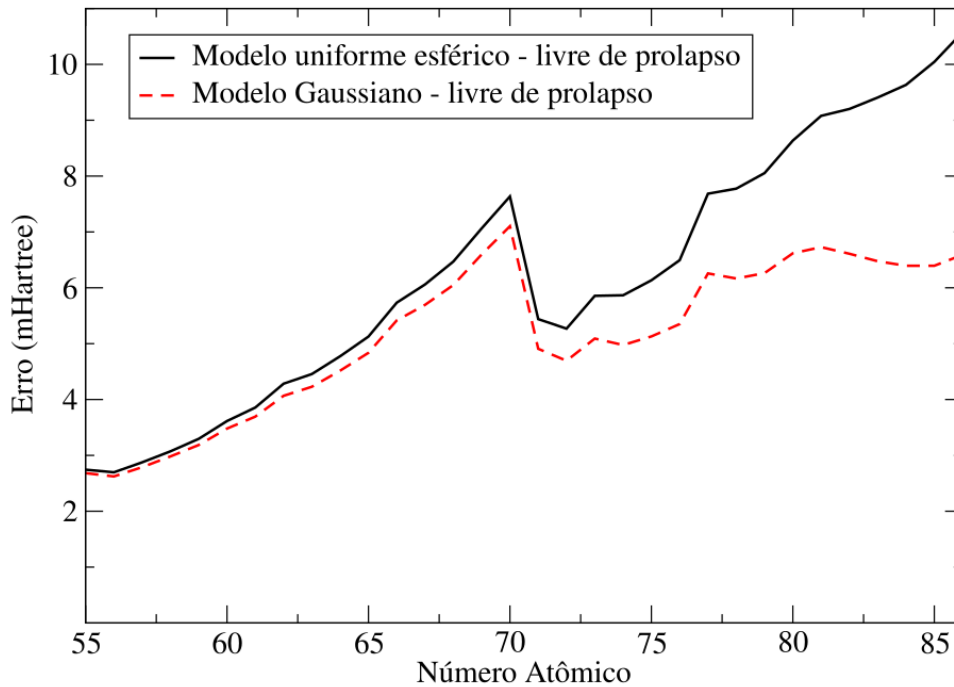
**Figura 13.** Diferença de energia obtida durante a adição de uma função  $s$  ou  $p$  de maior expoente aos conjuntos de base triplo- $\zeta$  definitivos (empregando somente as configurações eletrônicas ditadas pelo princípio de Aufbau).



Fonte: Autoria Própria.

Tendo as versões definitivas desses conjuntos de primitivas livres do prolapso variacional, o perfil dos erros é ilustrado na **Figura 14**. A separação observada entre os dois modelos nucleares continua sendo evidente, assim como o comportamento periódico e a elevação do erro à medida que o número atômico cresce. Comparando as **Figuras 9 e 13**, fica claro que o efeito do prolapso sobre as energias  $DFC$  aumenta consideravelmente com o número atômico considerado.

**Figura 14.** Erro do conjunto relativístico triplo- $\zeta$  livre de prolapso variacional aplicando os modelos de núcleo esférico uniforme e Gaussiano em função do número atômico (empregando somente as configurações eletrônicas ditadas pelo princípio de Aufbau).



Fonte: Autoria Própria.

O grupo de elementos usados para os testes mais rigorosos com o conjunto de base triplo- $\zeta$  também não apresentou nenhum sinal da existência de prolapso nos *spinors* de maior momento angular. Os padrões de convergência encontrados para esses testes se encontram nas **Tabelas 28 a 31**.

**Tabela 28.** Energia DFC obtida com dois modelos nucleares através do conjunto triplo- $\zeta$  para o elemento  $_{56}\text{Ba}$  com o aumento do número de funções do tipo *tight*.

Conjunto	Energia DFC (Hartree)	
	Esférico uniforme	Gaussiano
25s18p11d	-8135,640419	-8135,642388
+1 tight s	-8135,640471	-8135,642389
+2 tight s	-8135,640476	-8135,642389*
+3 tight s	-8135,640477	-8135,642389*
+1 tight p	-8135,640812	-8135,642785
+2 tight p	-8135,640815	-8135,642791
+3 tight p	-8135,640815*	-8135,642791*
+1 tight d	-8135,640645	-8135,642614
+2 tight d	-8135,640657	-8135,642626
+3 tight d	-8135,640657*	-8135,642626*

\*Casos nos quais a diferença somente pode ser percebida após a sexta casa decimal.

Fonte: Autoria Própria.

**Tabela 29.** Energia DFC obtida com dois modelos nucleares através do conjunto triplo- $\zeta$  para o elemento  $_{70}\text{Yb}$  com o aumento do número de funções do tipo *tight*.

Conjunto	Energia DFC (Hartree)	
	Esférico uniforme	Gaussiano
<i>25s18p11d9f</i>	-14067,656515	-14067,670158
+1 <i>tight s</i>	-14067,656886	-14067,670165
+2 <i>tight s</i>	-14067,656919	-14067,670167
+3 <i>tight s</i>	-14067,656922	-14067,670168
+1 <i>tight p</i>	-14067,657200	-14067,670932
+2 <i>tight p</i>	-14067,657204	-14067,670933
+3 <i>tight p</i>	-14067,657204*	-14067,670933*
+1 <i>tight d</i>	-14067,657034	-14067,670677
+2 <i>tight d</i>	-14067,657059	-14067,670702
+3 <i>tight d</i>	-14067,657060	-14067,670703
+1 <i>tight f</i>	-14067,656776	-14067,670419
+2 <i>tight f</i>	-14067,656780	-14067,670423
+3 <i>tight f</i>	-14067,656780*	-14067,670423*

\*Casos nos quais a diferença somente pode ser percebida após a sexta casa decimal.

Fonte: Autoria Própria.

**Tabela 30.** Energia DFC obtida com dois modelos nucleares através do conjunto triplo- $\zeta$  para o elemento  $_{80}\text{Hg}$  com o aumento do número de funções do tipo *tight*.

Conjunto	Energia DFC (Hartree)	
	Esférico uniforme	Gaussiano
<i>25s21p14d9f</i>	-19648,840614	-19648,889542
+1 <i>tight s</i>	-19648,841938	-19648,889567
+2 <i>tight s</i>	-19648,842054	-19648,889575
+3 <i>tight s</i>	-19648,842065	-19648,889575
+1 <i>tight p</i>	-19648,840765	-19648,889889
+2 <i>tight p</i>	-19648,840768	-19648,889892
+3 <i>tight p</i>	-19648,840768*	-19648,889892*
+1 <i>tight d</i>	-19648,840980	-19648,889908
+2 <i>tight d</i>	-19648,841000*	-19648,889928
+3 <i>tight d</i>	-19648,841000*	-19648,889928
+1 <i>tight f</i>	-19648,840712	-19648,889639
+2 <i>tight f</i>	-19648,840712*	-19648,889640
+3 <i>tight f</i>	-19648,840712*	-19648,889640*

\*Casos nos quais a diferença somente pode ser percebida após a sexta casa decimal.

Fonte: Autoria Própria.

**Tabela 31.** Energia DFC obtida com dois modelos nucleares através do conjunto triplo- $\zeta$  para o elemento  ${}_{86}\text{Rn}$  com o aumento do número de funções do tipo *tight*.

Conjunto	Energia DFC (Hartree)	
	Esférico uniforme	Gaussiano
<i>25s18p14d9f</i>	-23601,994942	-23602,097660
+1 <i>tight s</i>	-23601,997606	-23602,097684
+2 <i>tight s</i>	-23601,997845	-23602,097698
+3 <i>tight s</i>	-23601,997868	-23602,097700
+1 <i>tight p</i>	-23601,995152	-23602,098286
+2 <i>tight p</i>	-23601,995162	-23602,098291
+3 <i>tight p</i>	-23601,995163	-23602,098291*
+1 <i>tight d</i>	-23601,995295	-23602,098012
+2 <i>tight d</i>	-23601,995317	-23602,098034
+3 <i>tight d</i>	-23601,995318	-23602,098035
+1 <i>tight f</i>	-23601,995135	-23602,097853
+2 <i>tight f</i>	-23601,995138	-23602,097855
+3 <i>tight f</i>	-23601,995138*	-23602,097855*

\*Casos nos quais a diferença somente pode ser percebida após a sexta casa decimal.

Fonte: A autoria Própria.

### 4.3 Parte III – Apresentação e discussão dos parâmetros p-GCDF e dos desvios calculados para as bases livres de prolapso de qualidade duplo- $\zeta$ e triplo- $\zeta$ voltadas para aplicação nos elementos do ${}^1\text{H}$ ao ${}^{86}\text{Rn}$ .

Os dados contidos nessa seção são resultados obtidos com os conjuntos definitivos encontrados para as bases duplo- $\zeta$  e triplo- $\zeta$  livres de prolapso variacional. Além dos parâmetros p-GCDF finais para ambas as bases, disponibilizamos os tamanhos destes conjuntos, as energias totais e os erros calculados, que são obtidos por meio das energias totais Dirac-Fock-Coulomb e dos resultados numéricos de referência [63].

As **Tabelas 32 a 35** contêm os dados dos conjuntos correspondentes aos átomos do  ${}^1\text{H}$  ao  ${}^{54}\text{Xe}$ , enquanto que as **Tabelas 36 a 39** apresentam os resultados dos cálculos para os elementos do  ${}^{55}\text{Cs}$  ao  ${}^{86}\text{Rn}$ . Os dados relativos aos átomos que apresentam configurações eletrônicas alternativas, com energias similares àquelas das configurações associadas ao princípio de Aufbau, também foram detalhados nessas mesmas tabelas. É possível notar que as configurações alternativas apresentam erros similares àqueles obtidos para as configurações de Aufbau, o que é uma comprovação do tratamento equilibrado almejado aqui. Tratamos a grande maioria dessas configurações alternativas usando os mesmos números de funções aplicados às bases desenvolvidas para os átomos no estado fundamental.

De modo a descrever da melhor maneira possível a estrutura eletrônica, apenas em algumas situações ocorreu a necessidade do uso de um número diferente de funções. Os cálculos com as configurações alternativas para o lantânio, cério e o gadolínio indicaram a necessidade de duas funções extras do tipo  $d$  (**Tabelas 37 e 39**), no caso do lantânio visto que essa configuração não preenche nenhum orbital do tipo  $f$  optamos por não incluir funções desse tipo na base, assim como também não incluímos nos conjuntos desenvolvidos os parâmetros p-CGDF correspondentes (**Tabelas 36 e 38**).





Tabela 32 - Continuação

Átomo	Z	Configuração	w	$\Theta_{min}^w$	$\Delta\Theta_1^{(w)}$	$\Delta\Theta_2^{(w)}$	$\Delta\Theta_3^{(w)}$
Mn	25	[Ar]4s <sup>2</sup> 3d <sup>5</sup>	s	-5,137427610783(-01)	1,952531426120(-01)	-9,661952150010(-03)	4,716720069225(-04)
			p	-1,137594463696(-01)	1,714141232320(-01)	-1,101719695542(-02)	1,156038994962(-03)
			d	-3,082598818591(-01)	1,804282202931(-01)	-1,378506021125(-02)	1,541046595750(-03)
		[Ar]4s <sup>1</sup> 3d <sup>6</sup>	s	-5,349063461374(-01)	2,036461013352(-01)	-1,061686929494(-02)	5,038053678571(-04)
			p	-1,222445361669(-01)	1,752818092422(-01)	-1,193148225898(-02)	1,219833112878(-03)
			d	-3,622761861534(-01)	1,917175918989(-01)	-1,468876622774(-02)	1,529067159470(-03)
Fe	26	[Ar]4s <sup>2</sup> 3d <sup>6</sup>	s	-5,048186309402(-01)	1,966802424174(-01)	-9,803873405973(-03)	4,770271385004(-04)
			p	-9,665965087856(-02)	1,722889792833(-01)	-1,132754033976(-02)	1,185973488008(-03)
			d	-2,895558859798(-01)	1,817554012213(-01)	-1,391923432021(-02)	1,536092642127(-03)
		[Ar]4s <sup>1</sup> 3d <sup>7</sup>	s	-5,261010915901(-01)	2,054081801257(-01)	-1,088877128900(-02)	5,143878898599(-04)
			p	-1,050347342485(-01)	1,750337882755(-01)	-1,177762176579(-02)	1,208422485360(-03)
			d	-3,396434717026(-01)	1,922547956322(-01)	-1,499221875984(-02)	1,561829546581(-03)
Co	27	[Ar]4s <sup>2</sup> 3d <sup>7</sup>	s	-4,956158626733(-01)	1,991330023185(-01)	-1,010776096797(-02)	4,877404091077(-04)
			p	-8,039917424469(-02)	1,729638505432(-01)	-1,162107959515(-02)	1,215415080454(-03)
			d	-2,727928485204(-01)	1,836093097374(-01)	-1,441492161327(-02)	1,567800726295(-03)
		[Ar]4s <sup>1</sup> 3d <sup>8</sup>	s	-5,192893635747(-01)	2,070127600005(-01)	-1,098565601662(-02)	5,169269288154(-04)
			p	-8,905017126313(-02)	1,765011795828(-01)	-1,229816401722(-02)	1,254026651943(-03)
			d	-3,208270474544(-01)	1,940290992055(-01)	-1,560700715307(-02)	1,60922692572(-03)
Ni	28	[Ar]4s <sup>2</sup> 3d <sup>8</sup>	s	-4,880213731013(-01)	1,997053988899(-01)	-1,013970115581(-02)	4,894506437197(-04)
			p	-6,580121886783(-02)	1,736738940975(-01)	-1,174064768703(-02)	1,222963272113(-03)
			d	-2,555167405420(-01)	1,845479396966(-01)	-1,491597021539(-02)	1,615839168709(-03)
		[Ar]4s <sup>1</sup> 3d <sup>9</sup>	s	-5,126791319872(-01)	2,055523628699(-01)	-1,063297871270(-02)	5,013296790147(-04)
			p	-7,342259750671(-02)	1,766939902134(-01)	-1,234710269656(-02)	1,261531476130(-03)
			d	-3,043504725114(-01)	1,956249722106(-01)	-1,631531608136(-02)	1,675361454232(-03)
Cu	29	[Ar]4s <sup>2</sup> 3d <sup>9</sup>	s	-4,800442111027(-01)	2,021550226419(-01)	-1,045089185125(-02)	5,013508148048(-04)
			p	-5,099325114604(-02)	1,738146322226(-01)	-1,181927157688(-02)	1,236626612274(-03)
			d	-2,424905986374(-01)	1,852308363687(-01)	-1,482532625195(-02)	1,600387674730(-03)
		[Ar]4s <sup>1</sup> 3d <sup>10</sup>	s	-5,038631690854(-01)	2,059239794710(-01)	-1,061386474965(-02)	5,006960053123(-04)
			p	-5,929411353198(-02)	1,769808448879(-01)	-1,249375522386(-02)	1,280289427299(-03)
			d	-2,885739209465(-01)	1,955382239929(-01)	-1,592661342309(-02)	1,627937910718(-03)
Zn	30	[Ar]4s <sup>2</sup> 3d <sup>10</sup>	s	-4,725185975538(-01)	2,034584320216(-01)	-1,056992555371(-02)	5,050033993364(-04)
			p	-3,762478345740(-02)	1,743400364148(-01)	-1,196255836182(-02)	1,252925437060(-03)
			d	-2,303608094464(-01)	1,877339795927(-01)	-1,569378343861(-02)	1,677763904493(-03)
Ga	31	[Zn]4p <sup>1</sup>	s	-4,222289079259(-01)	1,920854741538(-01)	-9,265022102098(-03)	4,615132780241(-04)
			p	-4,778462578650(-01)	2,204227161740(-01)	-1,594497536290(-02)	9,034031495832(-04)
Ge	32	[Zn]4p <sup>2</sup>	s	-3,855399081879(-01)	1,878887120083(-01)	-8,895915722992(-03)	4,520295210532(-04)
			p	-4,409554245619(-01)	2,077514412436(-01)	-1,408154300754(-02)	8,231572711922(-04)
			d	-1,415155341278(-01)	1,713749027335(-01)	-1,258266002132(-02)	1,471017880169(-03)
As	33	[Zn]4p <sup>3</sup>	s	-3,533631947017(-01)	1,834835829355(-01)	-8,454213112054(-03)	4,377900050048(-04)
			p	-4,109532477592(-01)	1,987852150064(-01)	-1,265980245027(-02)	7,595386474061(-04)
			d	-1,081950219625(-01)	1,674199685865(-01)	-1,186626983933(-02)	1,417734119081(-03)
Se	34	[Zn]4p <sup>4</sup>	s	-3,269210907463(-01)	1,818119708653(-01)	-8,379619611300(-03)	4,379707743858(-04)
			p	-3,841999493741(-01)	1,969333820581(-01)	-1,290863285187(-02)	7,887099338451(-04)
Br	35	[Zn]4p <sup>5</sup>	s	-7,958707189542(-02)	1,661629525804(-01)	-1,269075351134(-02)	1,535990989034(-03)
			p	-3,010817178024(-01)	1,799722629667(-01)	-8,260558235914(-03)	4,356519414848(-04)
			d	-3,604721279518(-01)	1,927077520824(-01)	-1,237228425161(-02)	7,685818706729(-04)
Kr	36	[Zn]4p <sup>6</sup>	s	-5,518279215682(-02)	1,651574246804(-01)	-1,286512843763(-02)	1,560413181162(-03)
			p	-2,785392758001(-01)	1,779650811718(-01)	-8,044645308369(-03)	4,283549524228(-04)
			d	-3,387827292951(-01)	1,899211523908(-01)	-1,212792261960(-02)	7,654567978491(-04)
Rb	37	[Kr]5s <sup>1</sup>	s	-3,192537497508(-02)	1,647306640090(-01)	-1,334047675961(-02)	1,626755534299(-03)
			p	-6,416497342030(-01)	1,905841570440(-01)	-8,017544430337(-03)	3,050134873558(-04)
			d	-2,893328428237(-01)	1,775723610269(-01)	-1,030575853564(-02)	6,884853617809(-04)
Sr	38	[Kr]5s <sup>2</sup>	s	-9,881967406106(-03)	1,600099395651(-01)	-1,219196155590(-02)	1,538992239913(-03)
			p	-5,974605454835(-01)	1,779320005598(-01)	-6,715899686708(-03)	2,684735480890(-04)
			d	-2,550170232322(-01)	1,730850920772(-01)	-9,906196166522(-03)	6,803874614161(-04)
Y	39	[Kr]5s <sup>2</sup> 4d <sup>1</sup>	s	-1,573529092328(-02)	1,617690165422(-01)	-1,259872498596(-02)	1,573802043191(-03)
			p	-5,741289728375(-01)	1,721876319188(-01)	-6,008702455138(-03)	2,455024553465(-04)
			d	-2,325580375997(-01)	1,707251133730(-01)	-9,786493262059(-03)	6,886762207019(-04)
		[Kr]5s <sup>1</sup> 4d <sup>2</sup>	s	-4,188063595677(-01)	2,004008742811(-01)	-1,410789807417(-02)	9,269963271355(-04)
			p	-5,813621000710(-01)	1,732171266486(-01)	-6,010523394202(-03)	2,442438925133(-04)
			d	-2,372226099943(-01)	1,716193929936(-01)	-9,764018448548(-03)	6,778253722761(-04)
			d	-4,727246402751(-01)	2,044317248982(-01)	-1,372276386174(-02)	8,716885376452(-04)

Continua na próxima página

Tabela 32 - Continuação

Átomo	Z	Configuração	w	$\Theta_{min}^w$	$\Delta\Theta_1^{(w)}$	$\Delta\Theta_2^{(w)}$	$\Delta\Theta_3^{(w)}$
Zr	40	[Kr]5s <sup>2</sup> 4d <sup>2</sup>	s	-5,616755059839(-01)	1,709795851641(-01)	-6,028527644072(-03)	2,491203351962(-04)
			p	-2,118371729514(-01)	1,693384392296(-01)	-9,625121949519(-03)	6,834347173791(-04)
			d	-3,899715064742(-01)	1,896769224821(-01)	-1,236591237621(-02)	8,368487133444(-04)
		[Kr]5s <sup>1</sup> 4d <sup>3</sup>	s	-5,700457473365(-01)	1,726747683456(-01)	-6,135573918481(-03)	2,508359021152(-04)
			p	-2,194016494997(-01)	1,710722071570(-01)	-9,828505348675(-03)	6,911366179643(-04)
			d	-4,368665729758(-01)	1,978203834296(-01)	-1,337330452006(-02)	8,789213672616(-04)
Nb	41	[Kr]5s <sup>2</sup> 4d <sup>3</sup>	s	-5,499429141941(-01)	1,697543250078(-01)	-5,937193939618(-03)	2,460932265001(-04)
			p	-1,940622948968(-01)	1,681696075729(-01)	-9,586291476291(-03)	6,883814594991(-04)
			d	-3,676152074658(-01)	1,863421691434(-01)	-1,205549961298(-02)	8,273482638488(-04)
		[Kr]5s <sup>1</sup> 4d <sup>4</sup>	s	-5,610898828065(-01)	1,712561891029(-01)	-6,010766357450(-03)	2,469219392837(-04)
			p	-1,999663731105(-01)	1,707134109551(-01)	-1,004481244656(-02)	7,108479952574(-04)
			d	-4,091192756805(-01)	1,952812965002(-01)	-1,336815685520(-02)	8,965311149324(-04)
Mo	42	[Kr]5s <sup>2</sup> 4d <sup>4</sup>	s	-5,475708320940(-01)	1,670244152400(-01)	-5,652584736807(-03)	2,373350322179(-04)
			p	-1,787227887227(-01)	1,691323408705(-01)	-9,966366456319(-03)	7,153330143371(-04)
			d	-3,471626538820(-01)	1,826076621783(-01)	-1,160761798775(-02)	8,087922830053(-04)
		[Kr]5s <sup>1</sup> 4d <sup>5</sup>	s	-5,596217691467(-01)	1,708173232695(-01)	-6,135294049512(-03)	2,528638052520(-04)
			p	-1,844033516446(-01)	1,707378870019(-01)	-1,013989308357(-02)	7,205177573598(-04)
			d	-3,863072690653(-01)	1,925855613126(-01)	-1,328174513715(-02)	9,038329958458(-04)
Tc	43	[Kr]5s <sup>2</sup> 4d <sup>5</sup>	s	-5,388910086584(-01)	1,66562777687(-01)	-5,707133487978(-03)	2,415965214112(-04)
			p	-1,631204139941(-01)	1,675433971656(-01)	-9,765134134082(-03)	7,129807756854(-04)
			d	-3,278185528023(-01)	1,810620733423(-01)	-1,163639248011(-02)	8,241834139442(-04)
		[Kr]5s <sup>1</sup> 4d <sup>6</sup>	s	-5,514001605620(-01)	1,720826583913(-01)	-6,284692495694(-03)	2,568609752225(-04)
			p	-1,695783901105(-01)	1,702423492093(-01)	-1,019679928161(-02)	7,312856223581(-04)
			d	-3,634402136769(-01)	1,892370915855(-01)	-1,288913883103(-02)	8,871928045871(-04)
Ru	44	[Kr]5s <sup>2</sup> 4d <sup>6</sup>	s	-5,264796791795(-01)	1,657092340415(-01)	-5,532211333538(-03)	2,340425023280(-04)
			p	-1,488770695101(-01)	1,673332695244(-01)	-9,801243749967(-03)	7,193780133754(-04)
			d	-3,111142774229(-01)	1,798599950172(-01)	-1,162350281569(-02)	8,287221870193(-04)
		[Kr]5s <sup>1</sup> 4d <sup>7</sup>	s	-5,494436102000(-01)	1,702930347727(-01)	-6,030132923437(-03)	2,486134464210(-04)
			p	-1,554616423654(-01)	1,695965871029(-01)	-1,015965729401(-02)	7,342042819665(-04)
			d	-3,463778220524(-01)	1,886370802027(-01)	-1,318432808947(-02)	9,184005409519(-04)
Rh	45	[Kr]5s <sup>2</sup> 4d <sup>7</sup>	s	-5,258354521948(-01)	1,690153375135(-01)	-5,966638628369(-03)	2,466304411464(-04)
			p	-1,357397701668(-01)	1,679141737138(-01)	-1,013654758041(-02)	7,437657928558(-04)
			d	-2,971147484638(-01)	1,826939564876(-01)	-1,294953153430(-02)	9,302106373972(-04)
		[Kr]5s <sup>1</sup> 4d <sup>8</sup>	s	-5,365290672054(-01)	1,689415911327(-01)	-5,923702513907(-03)	2,460490297659(-04)
			p	-1,417513817524(-01)	1,686950684537(-01)	-1,005576913334(-02)	7,322045749118(-04)
			d	-3,281878686395(-01)	1,885453088757(-01)	-1,338706133231(-02)	9,361088950062(-04)
Pd	46	[Kr]5s <sup>2</sup> 4d <sup>8</sup>	s	-5,198198482822(-01)	1,770000000000(-01)	-5,977076166307(-03)	2,473993435160(-04)
			p	-1,216189055589(-01)	1,674919984752(-01)	-1,009968672923(-02)	7,455734548461(-04)
			d	-2,826347293566(-01)	1,821898377537(-01)	-1,306384270595(-02)	9,439041202807(-04)
		[Kr]5s <sup>1</sup> 4d <sup>9</sup>	s	-5,350109223813(-01)	1,830000000000(-01)	-6,485927574827(-03)	2,627238483758(-04)
			p	-1,287220917028(-01)	1,690721484614(-01)	-1,022455457572(-02)	7,473261185845(-04)
			d	-3,120792350042(-01)	1,876169876296(-01)	-1,361702117426(-02)	9,628619307074(-04)
[Kr]5s <sup>0</sup> 4d <sup>10</sup>	s	-5,350109223813(-01)	1,820000000000(-01)	-6,485927574827(-03)	2,627238483758(-04)		
	p	-1,287220917028(-01)	1,690721484614(-01)	-1,022455457572(-02)	7,473261185845(-04)		
	d	-3,120792350042(-01)	1,876169876296(-01)	-1,361702117426(-02)	9,628619307074(-04)		
Ag	47	[Kr]5s <sup>2</sup> 4d <sup>9</sup>	s	-5,137459236964(-01)	1,790000000000(-01)	-6,058197494518(-03)	2,495676292144(-04)
			p	-1,094284560118(-01)	1,678901234778(-01)	-1,036470720944(-02)	7,667691493528(-04)
			d	-2,690304885952(-01)	1,812976800190(-01)	-1,309552262414(-02)	9,538818311319(-04)
		[Kr]5s <sup>1</sup> 4d <sup>10</sup>	s	-5,308253373082(-01)	1,810000000000(-01)	-6,376156167111(-03)	2,584513494654(-04)
			p	-1,161455576495(-01)	1,693731312786(-01)	-1,042992367171(-02)	7,646429048787(-04)
			d	-2,986140398330(-01)	1,866970724152(-01)	-1,357383944265(-02)	9,622332549345(-04)
Cd	48	[Kr]5s <sup>2</sup> 4d <sup>10</sup>	s	-5,098047903905(-01)	1,800000000000(-01)	-6,342599099072(-03)	2,571054134461(-04)
			p	-9,795149342367(-02)	1,680091374738(-01)	-1,034757734834(-02)	7,672588921062(-04)
			d	-2,575630936411(-01)	1,837096987711(-01)	-1,407950093740(-02)	1,024561363763(-03)
In	49	[Cd]5p <sup>1</sup>	s	-4,656601350683(-01)	1,710000000000(-01)	-5,564018027329(-03)	2,352699518708(-04)
			p	-4,879336180113(-01)	2,130542324000(-01)	-1,408833991552(-02)	6,905538259489(-04)
			d	-2,203754797919(-01)	1,719826959335(-01)	-1,153054398200(-02)	8,688585134176(-04)
Sn	50	[Cd]5p <sup>2</sup>	s	-4,317802132242(-01)	1,640000000000(-01)	-4,873881282726(-03)	2,151805128345(-04)
			p	-4,558824393826(-01)	2,017376194742(-01)	-1,256510767008(-02)	6,339412990744(-04)
			d	-1,885575955356(-01)	1,663379436513(-01)	-1,067662816400(-02)	8,269475659561(-04)
Sb	51	[Cd]5p <sup>3</sup>	s	-4,044094631785(-01)	1,650000000000(-01)	-5,271431835686(-03)	2,294665833964(-04)
			p	-4,296310122394(-01)	1,990769196388(-01)	-1,235284417344(-02)	6,313108640696(-04)
			d	-1,640844483168(-01)	1,638503786000(-01)	-1,057108503925(-02)	8,332738263306(-04)

Continua na próxima página

Tabela 32 - Continuação

Áto mo	Z	Configuração	w	$\Theta_{min}^w$	$\Delta\theta_1^{(w)}$	$\Delta\theta_2^{(w)}$	$\Delta\theta_3^{(w)}$
Te	52	[Cd]5p <sup>4</sup>	s	-3,839291553940(-01)	1,640000000000(-01)	-5,305546800299(-03)	2,299453653800(-04)
			p	-4,073482046601(-01)	1,953289380562(-01)	-1,200345107554(-02)	6,235249988671(-04)
			d	-1,413927798944(-01)	1,630162950683(-01)	-1,095577785558(-02)	8,739060018851(-04)
I	53	[Cd]5p <sup>5</sup>	s	-3,574999722604(-01)	1,640000000000(-01)	-5,411118099808(-03)	2,334137889481(-04)
			p	-3,848235036901(-01)	1,920137309929(-01)	-1,171624483017(-02)	6,183662647641(-04)
			d	-1,223894376207(-01)	1,623790658437(-01)	-1,125562209074(-02)	9,045331619270(-04)
Xe	54	[Cd]5p <sup>6</sup>	s	-3,292564216985(-01)	1,680000000000(-01)	-5,998887424222(-03)	2,467277221758(-04)
			p	-3,654360946731(-01)	1,894403271959(-01)	-1,150241912601(-02)	6,139919047890(-04)
			d	-1,035986598321(-01)	1,627454931319(-01)	-1,186397885219(-02)	9,587697252717(-04)

Fonte: Autoria Própria.

**Tabela 33.** Energias DFC (em Hartree) obtidas com o conjunto de base duplo- $\zeta$  e desvios com relação a resultados numéricos (em mHartree) para dois modelos nucleares aplicados aos átomos do  ${}_1\text{H}$  ao  ${}_{54}\text{Xe}$ .

Átomo	Z	M	Configuração	Base	Esférico Uniforme		Gaussiano	
					$E_{\text{DFC}}$	Erro	$E_{\text{DFC}}$	Erro
H	1	1	1s <sup>1</sup>	6s	-0,499951	0,056	-0,499951	0,056
He	2	4	1s <sup>2</sup>	6s	-2,861264	0,549	-2,861264	0,549
Li	3	7	[He]2s <sup>1</sup>	12s	-7,433482	0,051	-7,433482	0,051
Be	4	9	[He]2s <sup>2</sup>	12s	-14,575794	0,098	-14,575794	0,098
B	5	11	[He]2s <sup>2</sup> 2p <sup>1</sup>	12s7p	-24,536388	0,167	-24,536388	0,167
C	6	12	[He]2s <sup>2</sup> 2p <sup>2</sup>	12s7p	-37,675758	0,282	-37,675758	0,282
N	7	14	[He]2s <sup>2</sup> 2p <sup>3</sup>	12s7p	-54,327259	0,463	-54,327259	0,463
O	8	16	[He]2s <sup>2</sup> 2p <sup>4</sup>	12s7p	-74,824257	0,729	-74,824257	0,729
F	9	19	[He]2s <sup>2</sup> 2p <sup>5</sup>	12s7p	-99,500520	1,095	-99,500520	1,095
Ne	10	20	[He]2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup>	12s7p	-128,690342	1,589	-128,690342	1,589
Na	11	23	[Ne]3s <sup>1</sup>	15s7p	-162,076494	1,594	-162,076494	1,594
Mg	12	24	[Ne]3s <sup>2</sup>	15s7p	-199,933212	1,855	-199,933212	1,855
Al	13	27	[Ne]3s <sup>2</sup> 3p <sup>1</sup>	15s10p	-242,329283	1,466	-242,329283	1,466
Si	14	28	[Ne]3s <sup>2</sup> 3p <sup>2</sup>	15s10p	-289,459577	1,760	-289,459577	1,760
P	15	31	[Ne]3s <sup>2</sup> 3p <sup>3</sup>	15s10p	-341,492603	2,066	-341,492603	2,066
S	16	32	[Ne]3s <sup>2</sup> 3p <sup>4</sup>	15s10p	-398,595517	2,413	-398,595517	2,413
Cl	17	35	[Ne]3s <sup>2</sup> 3p <sup>5</sup>	15s10p	-460,935580	2,803	-460,935580	2,803
Ar	18	40	[Ne]3s <sup>2</sup> 3p <sup>6</sup>	15s10p	-528,680512	3,250	-528,680513	3,250
K	19	39	[Ar]4s <sup>1</sup>	19s10p	-601,523432	2,521	-601,523432	2,521
Ca	20	40	[Ar]4s <sup>2</sup>	19s10p	-679,707478	2,682	-679,707478	2,682
Sc	21	21	[Ar]4s <sup>2</sup> 3d <sup>1</sup>	19s10p8d	-763,375733	3,005	-763,375733	3,005
			[Ar]4s <sup>1</sup> 3d <sup>2</sup>	19s10p8d	-763,298586	3,148	-763,298586	3,147
Ti	22	22	[Ar]4s <sup>2</sup> 3d <sup>2</sup>	19s10p8d	-852,816432	3,392	-852,816432	3,392
			[Ar]4s <sup>1</sup> 3d <sup>3</sup>	19s10p8d	-852,752178	3,578	-852,752178	3,578
V	23	23	[Ar]4s <sup>2</sup> 3d <sup>3</sup>	19s10p8d	-948,184817	3,839	-948,184817	3,839
			[Ar]4s <sup>1</sup> 3d <sup>4</sup>	19s10p8d	-948,131920	4,068	-948,131920	4,068
Cr	24	24	[Ar]4s <sup>2</sup> 3d <sup>4</sup>	19s10p8d	-1049,634124	4,353	-1049,634125	4,352
			[Ar]4s <sup>1</sup> 3d <sup>5</sup>	19s10p8d	-1049,591407	4,627	-1049,591407	4,627
Mn	25	25	[Ar]4s <sup>2</sup> 3d <sup>5</sup>	19s10p8d	-1157,316986	4,927	-1157,316987	4,926
			[Ar]4s <sup>1</sup> 3d <sup>6</sup>	19s10p8d	-1157,283513	5,263	-1157,283514	5,262
Fe	26	26	[Ar]4s <sup>2</sup> 3d <sup>6</sup>	19s10p8d	-1271,386406	5,574	-1271,386407	5,573
			[Ar]4s <sup>1</sup> 3d <sup>7</sup>	19s10p8d	-1271,361419	5,980	-1271,361420	5,979
Co	27	27	[Ar]4s <sup>2</sup> 3d <sup>7</sup>	19s10p8d	-1391,995531	6,292	-1391,995532	6,291
			[Ar]4s <sup>1</sup> 3d <sup>8</sup>	19s10p8d	-1391,978407	6,768	-1391,978408	6,767
Ni	28	28	[Ar]4s <sup>2</sup> 3d <sup>8</sup>	19s10p8d	-1519,298519	7,099	-1519,298521	7,097
			[Ar]4s <sup>1</sup> 3d <sup>9</sup>	19s10p8d	-1519,288707	7,664	-1519,288708	7,663
Cu	29	29	[Ar]4s <sup>2</sup> 3d <sup>9</sup>	19s10p8d	-1653,449391	7,978	-1653,449394	7,975
			[Ar]4s <sup>1</sup> 3d <sup>10</sup>	19s10p8d	-1653,446413	8,650	-1653,446415	8,648
Zn	30	30	[Ar]4s <sup>2</sup> 3d <sup>10</sup>	19s10p8d	-1794,604010	8,958	-1794,604013	8,955
Ga	31	69	[Zn]4p <sup>1</sup>	19s14p8d	-1942,559315	4,428	-1942,559320	4,423
Ge	32	74	[Zn]4p <sup>2</sup>	19s14p8d	-2097,465661	4,674	-2097,465667	4,668
As	33	75	[Zn]4p <sup>3</sup>	19s14p8d	-2259,436922	4,958	-2259,436930	4,950
Se	34	80	[Zn]4p <sup>4</sup>	19s14p8d	-2428,583043	5,191	-2428,583055	5,179
Br	35	79	[Zn]4p <sup>5</sup>	19s14p8d	-2605,017920	5,517	-2605,017936	5,501
Kr	36	84	[Zn]4p <sup>6</sup>	19s14p8d	-2788,854694	5,869	-2788,854717	5,846
Rb	37	85	[Kr]5s <sup>1</sup>	23s14p8d	-2979,800167	4,772	-2979,800213	4,726
Sr	38	88	[Kr]5s <sup>2</sup>	23s14p8d	-3178,074794	5,085	-3178,074853	5,026
Y	39	89	[Kr]5s <sup>2</sup> 4d <sup>1</sup>	23s14p11d	-3383,756840	4,875	-3383,756909	4,806
			[Kr]5s <sup>1</sup> 4d <sup>2</sup>	23s14p11d	-3383,694312	5,571	-3383,694381	5,502
Zr	40	90	[Kr]5s <sup>2</sup> 4d <sup>2</sup>	23s14p11d	-3597,077976	5,231	-3597,078064	5,143
			[Kr]5s <sup>1</sup> 4d <sup>3</sup>	23s14p11d	-3597,035649	5,747	-3597,035736	5,660
Nb	41	93	[Kr]5s <sup>2</sup> 4d <sup>3</sup>	23s14p11d	-3818,162534	5,571	-3818,162641	5,464
			[Kr]5s <sup>1</sup> 4d <sup>4</sup>	23s14p11d	-3818,142430	6,028	-3818,142534	5,924
Mo	42	98	[Kr]5s <sup>2</sup> 4d <sup>4</sup>	23s14p11d	-4047,131226	5,966	-4047,131351	5,841
			[Kr]5s <sup>1</sup> 4d <sup>5</sup>	23s14p11d	-4047,134997	6,369	-4047,135124	6,242
Tc	43	98	[Kr]5s <sup>2</sup> 4d <sup>5</sup>	23s14p11d	-4284,106779	6,364	-4284,106939	6,204
			[Kr]5s <sup>1</sup> 4d <sup>6</sup>	23s14p11d	-4284,135759	6,781	-4284,135913	6,627
Ru	44	102	[Kr]5s <sup>2</sup> 4d <sup>6</sup>	23s14p11d	-4529,206756	6,817	-4529,206948	6,625
			[Kr]5s <sup>1</sup> 4d <sup>7</sup>	23s14p11d	-4529,262204	7,235	-4529,262390	7,049
Rh	45	103	[Kr]5s <sup>2</sup> 4d <sup>7</sup>	23s14p11d	-4782,555277	7,220	-4782,555502	6,995
			[Kr]5s <sup>1</sup> 4d <sup>8</sup>	23s14p11d	-4782,638222	7,745	-4782,638449	7,518
Pd	46	106	[Kr]5s <sup>2</sup> 4d <sup>8</sup>	23s14p11d	-5044,271548	8,648	-5044,271956	8,240
			[Kr]5s <sup>1</sup> 4d <sup>9</sup>	23s14p11d	-5044,382885	9,437	-5044,383290	9,032
			[Kr]5s <sup>0</sup> 4d <sup>10</sup>	23s14p11d	-5044,391993	8,720	-5044,392390	8,323
Ag	47	107	[Kr]5s <sup>2</sup> 4d <sup>9</sup>	23s14p11d	-5314,482440	9,632	-5314,482913	9,159
			[Kr]5s <sup>1</sup> 4d <sup>10</sup>	23s14p11d	-5314,624019	9,823	-5314,624499	9,343
Cd	48	114	[Kr]5s <sup>2</sup> 4d <sup>10</sup>	23s14p11d	-5593,308271	10,027	-5593,308848	9,450
In	49	115	[Cd]5p <sup>1</sup>	23s17p11d	-5880,423663	7,290	-5880,424335	6,618
Sn	50	120	[Cd]5p <sup>2</sup>	23s17p11d	-6176,119751	7,590	-6176,120546	6,795
Sb	51	121	[Cd]5p <sup>3</sup>	23s17p11d	-6480,510114	7,644	-6480,511039	6,719
Te	52	130	[Cd]5p <sup>4</sup>	23s17p11d	-6793,690038	7,882	-6793,691150	6,770
I	53	127	[Cd]5p <sup>5</sup>	23s17p11d	-7115,784700	8,284	-7115,785964	7,020
Xe	54	132	[Cd]5p <sup>6</sup>	23s17p11d	-7446,885395	8,644	-7446,886882	7,157

**Tabela 34.** Parâmetros p-GCDF definitivos do conjunto relativístico triplo- $\zeta$  para os átomos do  ${}_1\text{H}$  ao  ${}_{54}\text{Xe}$  (os valores entre parênteses são potências de base 10).

Átomo	Z	Configuração	w	$\Theta_{min}^w$	$\Delta\Theta_1^{(w)}$	$\Delta\Theta_2^{(w)}$	$\Delta\Theta_3^{(w)}$
H	1	1s <sup>1</sup>	s	-4,181099480102(-01)	1,640591951276(-01)	-3,279980499782(-03)	1,956832724940(-03)
He	2	1s <sup>2</sup>	s	-2,798359358168(-01)	1,822429938784(-01)	-5,519007873324(-03)	1,977337231928(-03)
Li	3	[He]2s <sup>1</sup>	s	-6,047284866006(-01)	1,580659437990(-01)	-5,236665383274(-03)	5,842378747822(-04)
Be	4	[He]2s <sup>2</sup>	s	-5,142957692595(-01)	1,618976710580(-01)	-5,579860831645(-03)	5,879513118731(-04)
B	5	[He]2s <sup>2</sup> 2p <sup>1</sup>	s	-4,259645362087(-01)	1,652994095068(-01)	-6,600555067028(-03)	6,560366038575(-04)
			p	-4,971353798087(-01)	1,542621895116(-01)	-6,456671310726(-03)	1,292214920134(-03)
C	6	[He]2s <sup>2</sup> 2p <sup>2</sup>	s	-3,623297184174(-01)	1,658439838553(-01)	-6,682482210053(-03)	6,585015342415(-04)
			p	-4,361386520285(-01)	1,607711222141(-01)	-7,322099227414(-03)	1,302001477609(-03)
N	7	[He]2s <sup>2</sup> 2p <sup>3</sup>	s	-3,083492725547(-01)	1,679277534724(-01)	-7,053869646599(-03)	6,821096964114(-04)
			p	-3,838232595202(-01)	1,657111423081(-01)	-8,638827620096(-03)	1,394022837023(-03)
O	8	[He]2s <sup>2</sup> 2p <sup>4</sup>	s	-2,610463489710(-01)	1,708709800139(-01)	-7,868027506570(-03)	7,327626085185(-04)
			p	-3,412976488214(-01)	1,683823365288(-01)	-8,623941620471(-03)	1,336430267819(-03)
F	9	[He]2s <sup>2</sup> 2p <sup>5</sup>	s	-2,218211311101(-01)	1,715493969090(-01)	-8,058404377038(-03)	7,500215500766(-04)
			p	-3,041852598172(-01)	1,721382507321(-01)	-9,932322470467(-03)	1,457756687826(-03)
Ne	10	[He]2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup>	s	-1,853213317763(-01)	1,733557725909(-01)	-8,387108725844(-03)	7,695846559486(-04)
			p	-2,697120686006(-01)	1,774397219332(-01)	-1,197336051953(-02)	1,657706434399(-03)
Na	11	[Ne]3s <sup>1</sup>	s	-5,906891484573(-01)	1,880592329957(-01)	-8,934159885598(-03)	5,025759207844(-04)
			p	-1,961247524735(-01)	1,670217896996(-01)	-9,595395057721(-03)	1,476520434366(-03)
Mg	12	[Ne]3s <sup>2</sup>	s	-5,334886940736(-01)	1,812973777647(-01)	-8,502151387448(-03)	4,986427157706(-04)
			p	-1,412128322924(-01)	1,649616945042(-01)	-9,807872510174(-03)	1,531251344502(-03)
Al	13	[Ne]3s <sup>2</sup> 3p <sup>1</sup>	s	-4,678142087886(-01)	1,733105072365(-01)	-7,519242067534(-03)	4,627549801177(-04)
			p	-5,148422716981(-01)	1,932504639054(-01)	-1,290181752983(-02)	1,013481831515(-03)
Si	14	[Ne]3s <sup>2</sup> 3p <sup>2</sup>	s	-4,189442912495(-01)	1,672349800589(-01)	-6,622722210878(-03)	4,267581504619(-04)
			p	-4,724619906326(-01)	1,804584453518(-01)	-1,023427643408(-02)	8,512036694641(-04)
P	15	[Ne]3s <sup>2</sup> 3p <sup>3</sup>	s	-3,753948845194(-01)	1,672142125526(-01)	-6,960109217849(-03)	4,493504097664(-04)
			p	-4,325032953932(-01)	1,806012247472(-01)	-1,074847701515(-02)	8,954432591894(-04)
S	16	[Ne]3s <sup>2</sup> 3p <sup>4</sup>	s	-3,390609747320(-01)	1,672671809477(-01)	-7,257313694841(-03)	4,703276013601(-04)
			p	-3,960086985205(-01)	1,789648512543(-01)	-1,075819505199(-02)	9,120538289692(-04)
Cl	17	[Ne]3s <sup>2</sup> 3p <sup>5</sup>	s	-3,056031752191(-01)	1,673161060492(-01)	-7,405477161117(-03)	4,800311105689(-04)
			p	-3,656575673965(-01)	1,775469277128(-01)	-1,074469699551(-02)	9,233035742166(-04)
Ar	18	[Ne]3s <sup>2</sup> 3p <sup>6</sup>	s	-2,763969691963(-01)	1,663214553533(-01)	-7,454218730928(-03)	4,889755508282(-04)
			p	-3,375959885281(-01)	1,773686437363(-01)	-1,105349581622(-02)	9,543287333787(-04)
K	19	[Ar]4s <sup>1</sup>	s	-2,829955717463(-01)	1,659342883300(-01)	-9,267618106662(-03)	8,683233238701(-04)
			p	-5,849810089826(-01)	1,793660443469(-01)	-7,615691017622(-03)	3,691637757131(-04)
Ca	20	[Ar]4s <sup>2</sup>	s	-2,420641613252(-01)	1,638399515902(-01)	-9,264141005749(-03)	8,834937185902(-04)
			p	-5,677019145413(-01)	1,819419041140(-01)	-8,001179739827(-03)	3,837207833372(-04)
Sc	21	[Ar]4s <sup>2</sup> 3d <sup>1</sup>	s	-2,161140636924(-01)	1,637566893568(-01)	-9,424357051362(-03)	9,004635837655(-04)
			p	-4,338684137826(-01)	1,570250368206(-01)	-7,261797294640(-03)	8,236099643847(-04)
			d	-5,852998461878(-01)	1,863943519748(-01)	-8,327964975187(-03)	3,899587603342(-04)
		[Ar]4s <sup>1</sup> 3d <sup>2</sup>	s	-2,249458615294(-01)	1,658052546652(-01)	-9,643786153383(-03)	9,093810593760(-04)
			p	-5,187624044502(-01)	1,700173620682(-01)	-8,469433672626(-03)	8,397977320619(-04)
			d	-5,540293020748(-01)	1,833584055919(-01)	-8,184275052255(-03)	3,910533896310(-04)
Ti	22	[Ar]4s <sup>2</sup> 3d <sup>2</sup>	s	-1,933617457036(-01)	1,638951296163(-01)	-9,612930019805(-03)	9,231793368420(-04)
			p	-4,041786190541(-01)	1,570127334420(-01)	-7,845869695750(-03)	8,895516653453(-04)
			d	-5,711820918849(-01)	1,872324011467(-01)	-8,372531831169(-03)	3,918582858590(-04)
		[Ar]4s <sup>1</sup> 3d <sup>3</sup>	s	-2,017866112906(-01)	1,653946101344(-01)	-9,585272976295(-03)	9,067923183380(-04)
			p	-4,713774923718(-01)	1,719677876766(-01)	-9,262130082857(-03)	9,201440911528(-04)
			d	-5,418142460761(-01)	1,858785321907(-01)	-8,464341710330(-03)	3,999670917170(-04)
V	23	[Ar]4s <sup>2</sup> 3d <sup>3</sup>	s	-1,732870326216(-01)	1,627025930985(-01)	-9,116538030064(-03)	8,873350468799(-04)
			p	-3,752263031325(-01)	1,590484870266(-01)	-8,533224142195(-03)	9,278995126266(-04)
			d	-5,622649532370(-01)	1,879102309623(-01)	-8,376406804220(-03)	3,895213125066(-04)
		[Ar]4s <sup>1</sup> 3d <sup>4</sup>	s	-1,794005592034(-01)	1,642480990281(-01)	-9,110571902689(-03)	8,713926962793(-04)
			p	-4,398216532672(-01)	1,724119768009(-01)	-9,891826548772(-03)	9,702593598142(-04)
			d	-2,829955717463(-01)	1,659342883300(-01)	-9,267618106662(-03)	8,683233238701(-04)
Cr	24	[Ar]4s <sup>2</sup> 3d <sup>4</sup>	s	-5,313869733911(-01)	1,872158297890(-01)	-8,639867241377(-03)	4,071026225840(-04)
			p	-1,531361470496(-01)	1,641571627043(-01)	-9,732588473745(-03)	9,385025585523(-04)
			d	-3,528501628436(-01)	1,663678913581(-01)	-1,007494450003(-02)	1,025008063834(-03)
		[Ar]4s <sup>1</sup> 3d <sup>5</sup>	s	-5,508277098613(-01)	1,942792018497(-01)	-9,367116419983(-03)	4,291098041143(-04)
			p	-1,622009684659(-01)	1,688431148184(-01)	-1,066357021446(-02)	9,922049243238(-04)
			d	-4,114810104261(-01)	1,811457630712(-01)	-1,246668560248(-02)	1,167917122753(-03)

Continua na próxima página

Tabela 34 - Continuação

Átomo	Z	Configuração	w	$\Theta_{min}^w$	$\Delta\Theta_1^{(w)}$	$\Delta\Theta_2^{(w)}$	$\Delta\Theta_3^{(w)}$
Mn	25	[Ar]4s <sup>2</sup> 3d <sup>5</sup>	s	-5,209329051373(-01)	1,899264750160(-01)	-9,028711449096(-03)	4,216180728552(-04)
			p	-1,354491553265(-01)	1,652203148700(-01)	-1,015454628625(-02)	9,759090508010(-04)
			d	-3,328785972420(-01)	1,672640249938(-01)	-1,020982045139(-02)	1,028291786708(-03)
		[Ar]4s <sup>1</sup> 3d <sup>6</sup>	s	-5,427661884064(-01)	1,947044021887(-01)	-9,306683239979(-03)	4,240734527740(-04)
			p	-1,447902052580(-01)	1,687073621250(-01)	-1,075467920067(-02)	1,002791201142(-03)
			d	-3,851396794639(-01)	1,732212594152(-01)	-1,036965635588(-02)	9,973522161209(-04)
Fe	26	[Ar]4s <sup>2</sup> 3d <sup>6</sup>	s	-5,125227027111(-01)	1,916626289537(-01)	-9,240975130411(-03)	4,293715840880(-04)
			p	-1,191838412709(-01)	1,654112098747(-01)	-1,012193170916(-02)	9,734512687213(-04)
			d	-3,141846436741(-01)	1,689781156758(-01)	-1,070085209374(-02)	1,062636097162(-03)
		[Ar]4s <sup>1</sup> 3d <sup>7</sup>	s	-5,363552572041(-01)	1,945509030565(-01)	-9,138214748430(-03)	4,187498304454(-04)
			p	-1,274435345392(-01)	1,683325352799(-01)	-1,064588954070(-02)	1,003655233893(-03)
			d	-3,692070605024(-01)	1,715386710901(-01)	-9,418016886349(-03)	9,016225606768(-04)
Co	27	[Ar]4s <sup>2</sup> 3d <sup>7</sup>	s	-5,032801720648(-01)	1,921967884365(-01)	-9,229424363109(-03)	4,283743661633(-04)
			p	-1,014844910190(-01)	1,662275070258(-01)	-1,045808448108(-02)	1,002157249643(-03)
			d	-2,969010785815(-01)	1,708697137213(-01)	-1,131415272502(-02)	1,109754791311(-03)
		[Ar]4s <sup>1</sup> 3d <sup>8</sup>	s	-5,253648099220(-01)	2,011516213106(-01)	-1,026667048093(-02)	4,612921290663(-04)
			p	-1,108291132183(-01)	1,689957440790(-01)	-1,086576227433(-02)	1,021698311209(-03)
			d	-3,487091665073(-01)	1,820108273385(-01)	-1,309634473612(-02)	1,211886572506(-03)
Ni	28	[Ar]4s <sup>2</sup> 3d <sup>8</sup>	s	-4,955992679498(-01)	1,928936275688(-01)	-9,188150684555(-03)	4,245917608167(-04)
			p	-8,621948189852(-02)	1,67372893672(-01)	-1,079665856127(-02)	1,032309583441(-03)
			d	-2,838843102561(-01)	1,722899884362(-01)	-1,177937111856(-02)	1,150003809380(-03)
		[Ar]4s <sup>1</sup> 3d <sup>9</sup>	s	-5,190153200654(-01)	2,011084401658(-01)	-1,011390610762(-02)	4,543653762849(-04)
			p	-9,535741734783(-02)	1,697964672785(-01)	-1,108267886606(-02)	1,042957152662(-03)
			d	-3,329125665887(-01)	1,815927976000(-01)	-1,281921774781(-02)	1,185585233663(-03)
Cu	29	[Ar]4s <sup>2</sup> 3d <sup>9</sup>	s	-4,883910947448(-01)	1,938150362110(-01)	-9,232327995870(-03)	4,251492839199(-04)
			p	-7,219440546315(-02)	1,674564423655(-01)	-1,075845665693(-02)	1,032514009831(-03)
			d	-2,703126891241(-01)	1,752667124953(-01)	-1,271639383105(-02)	1,224703882619(-03)
		[Ar]4s <sup>1</sup> 3d <sup>10</sup>	s	-5,126829826149(-01)	2,019246867920(-01)	-1,011037477221(-02)	4,526167927280(-04)
			p	-8,097472857589(-02)	1,695556480271(-01)	-1,100989726740(-02)	1,040242287453(-03)
			d	-3,158398477269(-01)	1,824827333246(-01)	-1,310107952770(-02)	1,209874069482(-03)
Zn	30	[Ar]4s <sup>2</sup> 3d <sup>10</sup>	s	-4,820351132337(-01)	1,932662033325(-01)	-9,042349511308(-03)	4,167670047508(-04)
			p	-5,811172092934(-02)	1,680200947517(-01)	-1,089608658192(-02)	1,044872802416(-03)
			d	-2,573237367609(-01)	1,776778973077(-01)	-1,346773842730(-02)	1,285388908892(-03)
Ga	31	[Zn]4p <sup>1</sup>	s	-4,305426250417(-01)	1,877622058239(-01)	-8,734665225394(-03)	4,125862082083(-04)
			p	-4,962260891639(-01)	2,058031863980(-01)	-1,356737051918(-02)	7,389288766250(-04)
			d	-2,074258923573(-01)	1,718920381172(-01)	-1,31585564181(-02)	1,2997388362365(-03)
Ge	32	[Zn]4p <sup>2</sup>	s	-3,921670664571(-01)	1,819707278875(-01)	-8,197106494458(-03)	3,969049012151(-04)
			p	-4,614671333603(-01)	1,946362961086(-01)	-1,200586042294(-02)	6,743787429121(-04)
			d	-1,667556042898(-01)	1,608439364266(-01)	-1,009924489830(-02)	1,054515429321(-03)
As	33	[Zn]4p <sup>3</sup>	s	-3,613183863617(-01)	1,780192210966(-01)	-7,845995274770(-03)	3,864889950921(-04)
			p	-4,310848457963(-01)	1,894719978707(-01)	-1,150164473509(-02)	6,625406140024(-04)
			d	-1,369472834683(-01)	1,578806910788(-01)	-1,023023393097(-02)	1,094735324628(-03)
Se	34	[Zn]4p <sup>4</sup>	s	-3,360752196897(-01)	1,722858140357(-01)	-7,107519421135(-03)	3,602093552404(-04)
			p	-4,023343538220(-01)	1,840860720349(-01)	-1,094665034967(-02)	6,457995516242(-04)
			d	-1,073131948824(-01)	1,583908648807(-01)	-1,085572258450(-02)	1,153683351243(-03)
Br	35	[Zn]4p <sup>5</sup>	s	-3,119700618581(-01)	1,724472245468(-01)	-7,304355257793(-03)	3,695334268122(-04)
			p	-3,791881441763(-01)	1,821617049812(-01)	-1,084678910699(-02)	6,493887018540(-04)
			d	-8,379581547676(-02)	1,592066008915(-01)	-1,200665288014(-02)	1,279880623617(-03)
Kr	36	[Zn]4p <sup>6</sup>	s	-2,911696405117(-01)	1,699152090136(-01)	-7,069819390600(-03)	3,618494398619(-04)
			p	-3,554949979931(-01)	1,821373660074(-01)	-1,120580071383(-02)	6,773762282775(-04)
			d	-6,203440271024(-02)	1,585912105763(-01)	-1,244824715181(-02)	1,338597028954(-03)
Rb	37	[Kr]5s <sup>1</sup>	s	-6,561995255793(-01)	1,748716868988(-01)	-6,349726317461(-03)	2,405122216773(-04)
			p	-3,083890965254(-01)	1,681231313947(-01)	-8,932584561940(-03)	5,740593088593(-04)
			d	-3,413504276647(-02)	1,510356970793(-01)	-1,021137355707(-02)	1,151888098838(-03)
Sr	38	[Kr]5s <sup>2</sup>	s	-6,085692445857(-01)	1,734551227437(-01)	-6,662755662868(-03)	2,539428374983(-04)
			p	-2,748463948074(-01)	1,661030008796(-01)	-9,104041249222(-03)	5,975207303167(-04)
			d	-2,66377778737(-02)	1,531220384580(-01)	-1,129955408841(-02)	1,261876994426(-03)
Y	39	[Kr]5s <sup>2</sup> 4d <sup>1</sup>	s	-5,903590525202(-01)	1,642006475499(-01)	-5,545728792284(-03)	2,210891905884(-04)
			p	-2,49223538307(-01)	1,633526988933(-01)	-8,723647510255(-03)	5,830372645789(-04)
			d	-4,433150276743(-01)	1,821353528854(-01)	-1,094242107917(-02)	6,777911697439(-04)
		[Kr]5s <sup>1</sup> 4d <sup>2</sup>	s	-5,938330492866(-01)	1,630275334354(-01)	-5,318419764483(-03)	2,135314226757(-04)
			p	-2,536518018319(-01)	1,644785620743(-01)	-8,899998965398(-03)	5,928838741022(-04)
			d	-5,062527174417(-01)	1,892547425612(-01)	-1,096689927151(-02)	6,496766210279(-04)

Continua na próxima página

Tabela 34 - Continuação

Átomo	Z	Configuração	w	$\Theta_{min}^w$	$\Delta\Theta_1^{(w)}$	$\Delta\Theta_2^{(w)}$	$\Delta\Theta_3^{(w)}$
Zr	40	[Kr]5s <sup>2</sup> 4d <sup>2</sup>	s	-5,753000093827(-01)	1,710000000000(-01)	-5,478396497492(-03)	2,191286335037(-04)
			p	-2,287230395000(-01)	1,642048103303(-01)	-9,028930372685(-03)	6,065413459907(-04)
			d	-4,166896159764(-01)	1,789944496194(-01)	-1,068667216663(-02)	6,749583688944(-04)
		[Kr]5s <sup>1</sup> 4d <sup>3</sup>	s	-5,830864672022(-01)	1,710000000000(-01)	-5,137219926731(-03)	2,085312029619(-04)
			p	-2,336226547972(-01)	1,651157669676(-01)	-9,179555954514(-03)	6,129694455259(-04)
			d	-4,653214989981(-01)	1,854972596797(-01)	-1,096736752698(-02)	6,681991034321(-04)
Nb	41	[Kr]5s <sup>2</sup> 4d <sup>3</sup>	s	-5,616585051358(-01)	1,720000000000(-01)	-5,537495723526(-03)	2,200786298638(-04)
			p	-2,112844085759(-01)	1,627776183379(-01)	-8,946522573191(-03)	6,086110512776(-04)
			d	-3,931215376246(-01)	1,792123753124(-01)	-1,151663528441(-02)	7,408039113425(-04)
		[Kr]5s <sup>1</sup> 4d <sup>4</sup>	s	-5,719697454491(-01)	1,704000000000(-01)	-4,705511151860(-03)	1,942502628889(-04)
			p	-2,159229737381(-01)	1,652650202757(-01)	-9,318854353872(-03)	6,244891854560(-04)
			d	-4,378339100765(-01)	1,815793081356(-01)	-1,068326050351(-02)	6,657397207116(-04)
Mo	42	[Kr]5s <sup>2</sup> 4d <sup>4</sup>	s	-5,556119982808(-01)	1,680000000000(-01)	-4,999890522233(-03)	2,031567672371(-04)
			p	-1,930094865255(-01)	1,639038432817(-01)	-9,341409714661(-03)	6,343842241299(-04)
			d	-3,762362402390(-01)	1,748378816318(-01)	-1,058233063732(-02)	6,874366761266(-04)
		[Kr]5s <sup>1</sup> 4d <sup>5</sup>	s	-5,663096168216(-01)	1,690000000000(-01)	-5,099111750581(-03)	2,061036375865(-04)
			p	-1,972466137356(-01)	1,654899067063(-01)	-9,661973674129(-03)	6,501246274789(-04)
			d	-4,114209544752(-01)	1,779874249769(-01)	-1,043187504607(-02)	6,617685976401(-04)
Tc	43	[Kr]5s <sup>2</sup> 4d <sup>5</sup>	s	-5,478836269894(-01)	1,670000000000(-01)	-5,000749900421(-03)	2,035041963574(-04)
			p	-1,777857762711(-01)	1,635374775637(-01)	-9,348661623322(-03)	6,407389786917(-04)
			d	-3,582477291798(-01)	1,720772260795(-01)	-1,034197058278(-02)	6,825079177625(-04)
		[Kr]5s <sup>1</sup> 4d <sup>6</sup>	s	-5,597885827199(-01)	1,710000000000(-01)	-5,372255861200(-03)	2,136734538451(-04)
			p	-1,834192696066(-01)	1,649146770633(-01)	-9,520420771745(-03)	6,443810203316(-04)
			d	-3,914263620126(-01)	1,768210142048(-01)	-1,051870295414(-02)	6,750285233314(-04)
Ru	44	[Kr]5s <sup>2</sup> 4d <sup>6</sup>	s	-5,41859999205(-01)	1,670000000000(-01)	-5,010056171269(-03)	2,034405007252(-04)
			p	-1,632455096474(-01)	1,642224313085(-01)	-9,590397621129(-03)	6,569097879730(-04)
			d	-3,396990686602(-01)	1,690440418516(-01)	-9,940396479635(-03)	6,638622953916(-04)
		[Kr]5s <sup>1</sup> 4d <sup>7</sup>	s	-5,517086360285(-01)	1,710000000000(-01)	-5,279464832788(-03)	2,095115766316(-04)
			p	-1,677564184614(-01)	1,649626597178(-01)	-9,630248794055(-03)	6,554239220385(-04)
			d	-3,703102920408(-01)	1,725278264592(-01)	-9,903279931321(-03)	6,472204660424(-04)
Rh	45	[Kr]5s <sup>2</sup> 4d <sup>7</sup>	s	-5,320829561809(-01)	1,680000000000(-01)	-5,026082048099(-03)	2,029268596649(-04)
			p	-1,480338969891(-01)	1,632154884940(-01)	-9,490905516817(-03)	6,566470409201(-04)
			d	-3,248167855412(-01)	1,666046128367(-01)	-9,512677951934(-03)	6,461953034361(-04)
		[Kr]5s <sup>1</sup> 4d <sup>8</sup>	s	-5,478701370924(-01)	1,700000000000(-01)	-5,007782557862(-03)	2,003082603028(-04)
			p	-1,566890123652(-01)	1,640374863520(-01)	-9,428031277135(-03)	6,481907313403(-04)
			d	-3,532402596677(-01)	1,728443789171(-01)	-1,045132526431(-02)	6,926208148768(-04)
Pd	46	[Kr]5s <sup>2</sup> 4d <sup>8</sup>	s	-5,268308564239(-01)	1,690000000000(-01)	-5,241704568738(-03)	2,084768687086(-04)
			p	-1,350117740484(-01)	1,630992665019(-01)	-9,548149613822(-03)	6,642203961965(-04)
			d	-3,082588544871(-01)	1,661798147604(-01)	-9,588913248193(-03)	6,515403290930(-04)
		[Kr]5s <sup>1</sup> 4d <sup>9</sup>	s	-5,371357778428(-01)	1,680000000000(-01)	-4,957694644698(-03)	1,997962677845(-04)
			p	-1,419954365480(-01)	1,644747144656(-01)	-9,700342520762(-03)	6,695848580988(-04)
			d	-3,382296611407(-01)	1,709735634167(-01)	-9,895276222957(-03)	6,494895796321(-04)
Ag	47	[Kr]5s <sup>2</sup> 4d <sup>9</sup>	s	-1,700448225890(-01)	1,630000000000(-01)	-4,095616704642(-03)	1,829373957159(-04)
			p	-1,500904497262(-01)	1,689031094474(-01)	-1,056165847867(-02)	7,101147928943(-04)
			d	-3,786024735372(-01)	1,827063978384(-01)	-1,164432337835(-02)	7,395743294770(-04)
		[Kr]5s <sup>1</sup> 4d <sup>10</sup>	s	-5,184907456265(-01)	1,680000000000(-01)	-5,172239540308(-03)	2,051151900629(-04)
			p	-1,222477095443(-01)	1,619222771101(-01)	-9,236533581156(-03)	6,490255583375(-04)
			d	-2,941984529769(-01)	1,658577844763(-01)	-9,919694624797(-03)	6,842708091123(-04)
Cd	48	[Kr]5s <sup>2</sup> 4d <sup>10</sup>	s	-5,305729808098(-01)	1,680000000000(-01)	-4,904897851080(-03)	1,961272266646(-04)
			p	-1,276367590080(-01)	1,634678622444(-01)	-9,526272179547(-03)	6,639728443721(-04)
			d	-3,220705145941(-01)	1,695230461441(-01)	-9,898355602166(-03)	6,613783924963(-04)
		[Kr]5s <sup>1</sup> 4d <sup>10</sup>	s	-5,116020494728(-01)	1,670000000000(-01)	-4,994221150800(-03)	1,997983149587(-04)
			p	-1,087149422128(-01)	1,626736922837(-01)	-9,560435757809(-03)	6,715388035550(-04)
			d	-2,810420820464(-01)	1,666414176172(-01)	-1,024438478923(-02)	7,048436994465(-04)
In	49	[Cd]5p <sup>1</sup>	s	-4,741263065647(-01)	1,660000000000(-01)	-5,093324622419(-03)	2,031648706658(-04)
			p	-5,041728706078(-01)	1,947339339840(-01)	-1,118703538335(-02)	5,358119451462(-04)
			d	-2,462782258387(-01)	1,596663784916(-01)	-9,243353474251(-03)	6,579955942379(-04)
Sn	50	[Cd]5p <sup>2</sup>	s	-4,406674732415(-01)	1,630000000000(-01)	-5,092371130068(-03)	2,058388714348(-04)
			p	-4,741660463504(-01)	1,927019237578(-01)	-1,123104432525(-02)	5,457743491170(-04)
			d	-2,165182414865(-01)	1,583447159933(-01)	-9,556720232697(-03)	6,874111962391(-04)
Sb	51	[Cd]5p <sup>3</sup>	s	-4,157706828849(-01)	1,620000000000(-01)	-5,205940085129(-03)	2,101545593240(-04)
			p	-4,459779717127(-01)	1,899227562256(-01)	-1,110411981501(-02)	5,478302622780(-04)
			d	-1,905573432382(-01)	1,585099034687(-01)	-1,015104598206(-02)	7,343530828685(-04)

Continua na próxima página

Tabela 34 - Continuação

Átomo	Z	Configuração	w	$\Theta_{min}^w$	$\Delta\Theta_1^{(w)}$	$\Delta\Theta_2^{(w)}$	$\Delta\Theta_3^{(w)}$
Te	52	[Cd]5p <sup>4</sup>	s	-3,937222791016(-01)	1,630000000000(-01)	-5,488173953730(-03)	2,185213479815(-04)
			p	-4,217215198616(-01)	1,860589289994(-01)	-1,075016754484(-02)	5,392856057745(-04)
			d	-1,699777333760(-01)	1,573322814638(-01)	-1,047895025514(-02)	7,696518899169(-04)
I	53	[Cd]5p <sup>5</sup>	s	-3,759094760125(-01)	1,630000000000(-01)	-5,614667699512(-03)	2,230987130312(-04)
			p	-3,997963197501(-01)	1,849078176968(-01)	-1,084563041910(-02)	5,490615600615(-04)
			d	-1,492152934790(-01)	1,560704488607(-01)	-1,063469924345(-02)	7,908352479678(-04)
Xe	54	[Cd]5p <sup>6</sup>	s	-3,502229927434(-01)	1,630000000000(-01)	-5,874936167536(-03)	2,317598994862(-04)
			p	-3,792902046473(-01)	1,850171431470(-01)	-1,112055314258(-02)	5,683969282804(-04)
			d	-1,285577645221(-01)	1,561322137047(-01)	-1,135137193771(-02)	8,447267767776(-04)

Fonte: Autoria Própria.



**Tabela 35.** Energias DFC (em Hartree) obtidas com o conjunto de base triplo- $\zeta$  e desvios com relação a resultados numéricos (em mHartree) para dois modelos nucleares aplicados aos átomos do  ${}^1\text{H}$  ao  ${}_{54}\text{Xe}$ .

Átomo	Z	M	Configuração	Base	Esférico Uniforme		Gaussiano	
					$E_{\text{DFC}}$	Erro	$E_{\text{DFC}}$	Erro
H	1	1	1s <sup>1</sup>	7s	-0,499989	0,018	-0,499989	0,018
He	2	4	1s <sup>1</sup>	7s	-2,861636	0,177	-2,861636	0,177
Li	3	7	[He]2s <sup>1</sup>	13s	-7,433511	0,022	-7,433511	0,022
Be	4	9	[He]2s <sup>2</sup>	13s	-14,575848	0,044	-14,575848	0,044
B	5	11	[He]2s <sup>2</sup> 2p <sup>1</sup>	13s8p	-24,536484	0,070	-24,536484	0,070
C	6	12	[He]2s <sup>2</sup> 2p <sup>2</sup>	13s8p	-37,675927	0,114	-37,675927	0,114
N	7	14	[He]2s <sup>2</sup> 2p <sup>3</sup>	13s8p	-54,327543	0,179	-54,327543	0,179
O	8	16	[He]2s <sup>2</sup> 2p <sup>4</sup>	13s8p	-74,824715	0,271	-74,824715	0,271
F	9	19	[He]2s <sup>2</sup> 2p <sup>5</sup>	13s8p	-99,501217	0,398	-99,501217	0,398
Ne	10	20	[He]2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup>	13s8p	-128,691363	0,567	-128,691363	0,567
Na	11	23	[Ne]3s <sup>1</sup>	17s8p	-162,077613	0,475	-162,077613	0,475
Mg	12	24	[Ne]3s <sup>2</sup>	17s8p	-199,934518	0,549	-199,934518	0,549
Al	13	27	[Ne]3s <sup>2</sup> 3p <sup>1</sup>	17s11p	-242,330258	0,491	-242,330258	0,491
Si	14	28	[Ne]3s <sup>2</sup> 3p <sup>2</sup>	17s11p	-289,460744	0,593	-289,460744	0,593
P	15	31	[Ne]3s <sup>2</sup> 3p <sup>3</sup>	17s11p	-341,493982	0,686	-341,493982	0,686
S	16	32	[Ne]3s <sup>2</sup> 3p <sup>4</sup>	17s11p	-398,597130	0,800	-398,597130	0,800
Cl	17	35	[Ne]3s <sup>2</sup> 3p <sup>5</sup>	17s11p	-460,937450	0,934	-460,937450	0,934
Ar	18	40	[Ne]3s <sup>2</sup> 3p <sup>6</sup>	17s11p	-528,682672	1,090	-528,682672	1,090
K	19	39	[Ar]4s <sup>1</sup>	20s11p	-601,524919	1,034	-601,524919	1,034
Ca	20	40	[Ar]4s <sup>2</sup>	20s11p	-679,709066	1,094	-679,709066	1,094
Sc	21	21	[Ar]4s <sup>2</sup> 3d <sup>1</sup>	20s11p9d	-763,377509	1,229	-763,377510	1,228
			[Ar]4s <sup>2</sup> 3d <sup>2</sup>	20s11p9d	-763,300453	1,281	-763,300453	1,280
Ti	22	22	[Ar]4s <sup>2</sup> 3d <sup>2</sup>	20s11p9d	-852,818432	1,391	-852,818432	1,391
			[Ar]4s <sup>2</sup> 3d <sup>3</sup>	20s11p9d	-852,754293	1,462	-852,754293	1,462
V	23	23	[Ar]4s <sup>2</sup> 3d <sup>3</sup>	20s11p9d	-948,187072	1,584	-948,187072	1,584
			[Ar]4s <sup>2</sup> 3d <sup>4</sup>	20s11p9d	-948,134300	1,688	-948,134301	1,687
Cr	24	24	[Ar]4s <sup>2</sup> 3d <sup>4</sup>	20s11p9d	-1049,636692	1,785	-1049,636693	1,784
			[Ar]4s <sup>2</sup> 3d <sup>5</sup>	20s11p9d	-1049,594155	1,879	-1049,594155	1,879
Mn	25	25	[Ar]4s <sup>2</sup> 3d <sup>5</sup>	20s11p9d	-1157,319893	2,020	-1157,319894	2,019
			[Ar]4s <sup>2</sup> 3d <sup>6</sup>	20s11p9d	-1157,286627	2,149	-1157,286628	2,148
Fe	26	26	[Ar]4s <sup>2</sup> 3d <sup>6</sup>	20s11p9d	-1271,389694	2,286	-1271,389696	2,284
			[Ar]4s <sup>2</sup> 3d <sup>7</sup>	20s11p9d	-1271,364936	2,463	-1271,364937	2,462
Co	27	27	[Ar]4s <sup>2</sup> 3d <sup>7</sup>	20s11p9d	-1391,999249	2,574	-1391,999250	2,573
			[Ar]4s <sup>2</sup> 3d <sup>8</sup>	20s11p9d	-1391,982435	2,740	-1391,982437	2,738
Ni	28	28	[Ar]4s <sup>2</sup> 3d <sup>8</sup>	20s11p9d	-1519,302718	2,900	-1519,302720	2,898
			[Ar]4s <sup>2</sup> 3d <sup>9</sup>	20s11p9d	-1519,293274	3,097	-1519,293276	3,095
Cu	29	29	[Ar]4s <sup>2</sup> 3d <sup>9</sup>	20s11p9d	-1653,454117	3,252	-1653,454120	3,249
			[Ar]4s <sup>2</sup> 3d <sup>10</sup>	20s11p9d	-1653,451572	3,491	-1653,451576	3,487
Zn	30	30	[Ar]4s <sup>2</sup> 3d <sup>10</sup>	20s11p9d	-1794,609314	3,654	-1794,609319	3,649
Ga	31	69	[Zn]4p <sup>1</sup>	20s15p9d	-1942,561739	2,004	-1942,561746	1,997
Ge	32	74	[Zn]4p <sup>2</sup>	20s15p9d	-2097,468211	2,124	-2097,468221	2,114
As	33	75	[Zn]4p <sup>3</sup>	20s15p9d	-2259,439651	2,229	-2259,439664	2,216
Se	34	80	[Zn]4p <sup>4</sup>	20s15p9d	-2428,585877	2,357	-2428,585895	2,339
Br	35	79	[Zn]4p <sup>5</sup>	20s15p9d	-2605,020945	2,492	-2605,020968	2,469
Kr	36	84	[Zn]4p <sup>6</sup>	20s15p9d	-2788,857903	2,660	-2788,857933	2,630
Rb	37	85	[Kr]5s <sup>1</sup>	24s15p9d	-2979,802743	2,196	-2979,802792	2,147
Sr	38	88	[Kr]5s <sup>2</sup>	24s15p9d	-3178,077657	2,222	-3178,077721	2,158
Y	39	89	[Kr]5s <sup>2</sup> 4d <sup>1</sup>	24s15p12d	-3383,759360	2,355	-3383,759436	2,279
			[Kr]5s <sup>1</sup> 4d <sup>2</sup>	24s15p12d	-3383,697252	2,631	-3383,697328	2,555
Zr	40	90	[Kr]5s <sup>2</sup> 4d <sup>2</sup>	24s15p12d	-3597,080472	2,735	-3597,080611	2,596
			[Kr]5s <sup>1</sup> 4d <sup>3</sup>	24s15p12d	-3597,038267	3,129	-3597,038403	2,993
Nb	41	93	[Kr]5s <sup>2</sup> 4d <sup>3</sup>	24s15p12d	-3818,165167	2,938	-3818,163345	2,771
			[Kr]5s <sup>1</sup> 4d <sup>4</sup>	24s15p12d	-3818,144775	3,683	-3818,144992	3,466
Mo	42	98	[Kr]5s <sup>2</sup> 4d <sup>4</sup>	24s15p12d	-4047,134001	3,191	-4047,134204	2,988
			[Kr]5s <sup>1</sup> 4d <sup>5</sup>	24s15p12d	-4047,137985	3,381	-4047,138188	3,178
Tc	43	98	[Kr]5s <sup>2</sup> 4d <sup>5</sup>	24s15p12d	-4284,109788	3,355	-4284,110027	3,116
			[Kr]5s <sup>1</sup> 4d <sup>6</sup>	24s15p12d	-4284,138981	3,559	-4284,139221	3,319
Ru	44	102	[Kr]5s <sup>2</sup> 4d <sup>6</sup>	24s15p12d	-4529,209977	3,596	-4529,210265	3,308
			[Kr]5s <sup>1</sup> 4d <sup>7</sup>	24s15p12d	-4529,265553	3,886	-4529,265840	3,599
Rh	45	103	[Kr]5s <sup>2</sup> 4d <sup>7</sup>	24s15p12d	-4782,558554	3,943	-4782,558892	3,605
			[Kr]5s <sup>1</sup> 4d <sup>8</sup>	24s15p12d	-4782,641679	4,288	-4782,642015	3,952
Pd	46	106	[Kr]5s <sup>2</sup> 4d <sup>8</sup>	24s15p12d	-5044,276075	4,121	-5044,276479	3,717
			[Kr]5s <sup>1</sup> 4d <sup>9</sup>	24s15p12d	-5044,387843	4,479	-5044,388245	4,077
			[Kr]5s <sup>0</sup> 4d <sup>10</sup>	24s15p12d	-5044,393590	7,123	-5044,393001	7,712
Ag	47	107	[Kr]5s <sup>2</sup> 4d <sup>9</sup>	24s15p12d	-5314,487708	4,364	-5314,488179	3,893
			[Kr]5s <sup>1</sup> 4d <sup>10</sup>	24s15p12d	-5314,628737	5,105	-5314,629198	4,644
Cd	48	114	[Kr]5s <sup>2</sup> 4d <sup>10</sup>	24s15p12d	-5593,313561	4,737	-5593,314131	4,167
In	49	115	[Cd]5p <sup>1</sup>	24s18p12d	-5880,427293	3,660	-5880,427958	2,995
Sn	50	120	[Cd]5p <sup>2</sup>	24s18p12d	-6176,123721	3,620	-6176,124511	2,830
Sb	51	121	[Cd]5p <sup>3</sup>	24s18p12d	-6480,514025	3,733	-6480,514944	2,814
Te	52	130	[Cd]5p <sup>4</sup>	24s18p12d	-6793,693971	3,949	-6793,695077	2,843
I	53	127	[Cd]5p <sup>5</sup>	24s18p12d	-7115,788752	4,232	-7115,790010	2,974
Xe	54	132	[Cd]5p <sup>6</sup>	24s18p12d	-7446,889533	4,506	-7446,891017	3,022

**Tabela 36.** Parâmetros p-GCDF definitivos do conjunto relativístico duplo- $\zeta$  para os átomos do  $_{55}\text{Cs}$  ao  $_{86}\text{Rn}$  (os valores entre parênteses são potências de base 10).

Átomo	Z	Configuração	w	$\Theta_{min}^w$	$\Delta\Theta_1^{(w)}$	$\Delta\Theta_2^{(w)}$	$\Delta\Theta_3^{(w)}$
Cs	55	[Xe]6s <sup>1</sup>	s	-6,582114956411(-01)	1,695000000000(-01)	-5,029583897043(-03)	1,869324086405(-04)
			p	-3,353535428731(-01)	1,721134528395(-01)	-9,295255937662(-03)	4,977539356938(-04)
			d	-7,625122707219(-02)	1,513707746238(-01)	-9,100745439695(-03)	7,765671908331(-04)
Ba	56	[Xe]6s <sup>1</sup>	s	-6,270145345920(-01)	1,699000000000(-01)	-5,353428535124(-03)	1,971853426042(-04)
			p	-3,062440111864(-01)	1,697984037168(-01)	-9,351606283546(-03)	5,079245646157(-04)
			d	-6,335414613319(-02)	1,512935405828(-01)	-9,398778473389(-03)	8,116507969978(-04)
La	57	[Xe]6s <sup>2</sup> 4f <sup>1</sup>	s	-6,167652974307(-01)	1,651000000000(-01)	-4,870217172683(-03)	1,847217525886(-04)
			p	-2,940146639344(-01)	1,686141381092(-01)	-9,192490536404(-03)	5,049802033490(-04)
			d	-4,975479878357(-02)	1,480460610207(-01)	-8,230369467879(-03)	7,256303667373(-04)
		[Xe]6s <sup>2</sup> 5d <sup>1</sup>	f	-3,592462009705(-01)	1,667629940571(-01)	-8,561550437477(-03)	7,439871656168(-04)
			s	-6,017190875395(-01)	1,632000000000(-01)	-4,637464823092(-03)	1,773211166983(-04)
			p	-2,790875575039(-01)	1,651637794656(-01)	-8,465048093327(-03)	4,744124767452(-04)
Ce	58	[Xe]6s <sup>2</sup> 4f <sup>2</sup>	d	-4,025611590760(-01)	1,845216114025(-01)	-1,104193175635(-02)	6,304315720042(-04)
			s	-6,147543823361(-01)	1,672000000000(-01)	-4,993342096660(-03)	1,859504785593(-04)
			p	-2,848528568580(-01)	1,690356914650(-01)	-9,291545218303(-03)	5,112809959540(-04)
		[Xe]6s <sup>2</sup> 4f <sup>1</sup> 5d <sup>1</sup>	d	-5,057562601351(-02)	1,479733237003(-01)	-8,113023465742(-03)	7,117209471378(-04)
			f	-3,406541727932(-01)	1,644619158511(-01)	-8,872114000922(-03)	7,762863510281(-04)
			s	-6,017190875395(-01)	1,632000000000(-01)	-4,637464823092(-03)	1,773211166983(-04)
Pr	59	[Xe]6s <sup>2</sup> 4f <sup>3</sup>	p	-2,790875575039(-01)	1,651637794656(-01)	-8,465048093327(-03)	4,744124767452(-04)
			d	-4,025611590760(-01)	1,845216114025(-01)	-1,104193175635(-02)	6,304315720042(-04)
			f	-3,387595725118(-01)	1,711863544538(-01)	-8,483895988040(-03)	6,573512272248(-04)
		[Xe]6s <sup>2</sup> 4f <sup>2</sup>	s	-6,157979415135(-01)	1,700000000000(-01)	-5,160470655813(-03)	1,882612838818(-04)
			p	-2,794449043432(-01)	1,692285959933(-01)	-9,223692529282(-03)	5,081596804301(-04)
			d	-1,039588356473(-02)	1,470777513975(-01)	-8,319809201962(-03)	7,329446111193(-04)
Nd	60	[Xe]6s <sup>2</sup> 4f <sup>4</sup>	f	-3,079542742129(-01)	1,628522510863(-01)	-8,278246512210(-03)	7,294709093615(-04)
			s	-6,055212760324(-01)	1,712000000000(-01)	-5,364359616247(-03)	1,937700463051(-04)
			p	-2,710007734729(-01)	1,706666549513(-01)	-9,384006168998(-03)	5,168220106589(-04)
		[Xe]6s <sup>2</sup> 4f <sup>3</sup> 5d <sup>1</sup>	d	-9,523739453508(-03)	1,468757317537(-01)	-8,462863401529(-03)	7,461910799031(-04)
			f	-2,934924536625(-01)	1,619546661690(-01)	-8,040433953196(-03)	7,044690801790(-04)
			s	-6,005073561294(-01)	1,713000000000(-01)	-5,532271152066(-03)	2,000127560072(-04)
Pm	61	[Xe]6s <sup>2</sup> 4f <sup>5</sup>	p	-2,693765087973(-01)	1,723804116900(-01)	-9,616505277450(-03)	5,251393780970(-04)
			d	-9,333569048577(-03)	1,471369877875(-01)	-8,478086841024(-03)	7,495316482337(-04)
			f	-2,791546810297(-01)	1,587588713956(-01)	-7,908786223568(-03)	7,179087132829(-04)
		[Xe]6s <sup>2</sup> 4f <sup>4</sup>	s	-5,991459292341(-01)	1,727000000000(-01)	-5,658725032308(-03)	2,024688323206(-04)
			p	-2,595508341380(-01)	1,722882316231(-01)	-9,672024183361(-03)	5,305527788953(-04)
			d	-8,817945897090(-01)	1,480562530734(-01)	-8,684163992376(-03)	7,717505805440(-04)
Sm	62	[Xe]6s <sup>2</sup> 4f <sup>6</sup>	f	-2,659638822876(-01)	1,598107100059(-01)	-7,985926954735(-03)	7,195446788675(-04)
			s	-5,975070615067(-01)	1,742000000000(-01)	-5,762322986561(-03)	2,039755246664(-04)
			p	-2,564026514686(-01)	1,725344200192(-01)	-9,653100840344(-03)	5,295356671886(-04)
		[Xe]6s <sup>2</sup> 4f <sup>5</sup> 5d <sup>1</sup>	d	-8,692093127693(-03)	1,490716827586(-01)	-8,716925861559(-03)	7,653726153716(-04)
			f	-2,588426164478(-01)	1,609335117308(-01)	-8,125489346641(-03)	7,186432639637(-04)
			s	-5,906525766368(-01)	1,759000000000(-01)	-5,937258459451(-03)	2,077443769392(-04)
Gd	64	[Xe]6s <sup>2</sup> 4f <sup>8</sup>	p	-2,489921286724(-01)	1,734434297286(-01)	-9,654713397842(-03)	5,306126934471(-04)
			d	-8,923973402311(-03)	1,496203483233(-01)	-8,613234701716(-03)	7,555095000383(-04)
			f	-2,436226138438(-01)	1,613160159723(-01)	-8,390713216284(-03)	7,403237221163(-04)
		[Xe]6s <sup>2</sup> 4f <sup>7</sup> 5d <sup>1</sup>	s	-5,806573004908(-01)	1,750000000000(-01)	-5,641168921335(-03)	1,998131953633(-04)
			p	-2,370863806572(-01)	1,704035336674(-01)	-9,352371920766(-03)	5,187555008778(-04)
			d	-3,818371984218(-01)	1,847211513577(-01)	-1,056075397851(-02)	5,930101674953(-04)
Tb	65	[Xe]6s <sup>2</sup> 4f <sup>9</sup>	f	-2,041486455917(-01)	1,593403931165(-01)	-9,126789933010(-03)	8,388637681279(-04)
			s	-5,950905150634(-01)	1,770000000000(-01)	-6,028893216757(-03)	2,099101314784(-04)
			p	-2,469767059153(-01)	1,736900406069(-01)	-9,620505867520(-03)	5,284885179884(-04)
		[Xe]6s <sup>2</sup> 4f <sup>8</sup> 5d <sup>1</sup>	d	-8,995603063685(-03)	1,495532027411(-01)	-8,570333457948(-03)	7,539571482346(-04)
			f	-2,363507387488(-01)	1,620751367845(-01)	-8,440098371484(-03)	7,410210378100(-04)
			s	-5,916542735944(-01)	1,793000000000(-01)	-6,175813041898(-03)	2,117047919913(-04)
Dy	66	[Xe]6s <sup>2</sup> 4f <sup>10</sup>	p	-2,371953267089(-01)	1,734269809865(-01)	-9,579121261482(-03)	5,261821576397(-04)
			d	-9,178108347439(-03)	1,509410930058(-01)	-8,604890487425(-03)	7,364481631820(-04)
			f	-2,303966124473(-01)	1,621127942652(-01)	-8,521873635690(-03)	7,557605140302(-04)
		[Xe]6s <sup>2</sup> 4f <sup>9</sup> 5d <sup>1</sup>	s	-5,831655395586(-01)	1,810000000000(-01)	-6,400725831558(-03)	2,175678857531(-04)
			p	-2,331548360683(-01)	1,738051117684(-01)	-9,562494656610(-03)	5,258593631989(-04)
			d	-9,437571755426(-03)	1,510691255472(-01)	-8,704329949275(-03)	7,496171325233(-04)
Ho	67	[Xe]6s <sup>2</sup> 4f <sup>11</sup>	f	-2,185977137653(-01)	1,617936056583(-01)	-8,545767866250(-03)	7,607773558589(-04)

Continua na próxima página

Tabela 36 - Continuação

Átomo	Z	Configuração	w	$\Theta_{min}^w$	$\Delta\Theta_1^{(w)}$	$\Delta\Theta_2^{(w)}$	$\Delta\Theta_3^{(w)}$
Er	68	[Xe]6s <sup>2</sup> 4f <sup>12</sup>	s	-5,846156276078(-01)	1,826000000000(-01)	-6,558437794780(-03)	2,211024215809(-04)
			p	-2,252104582092(-01)	1,736692205029(-01)	-9,539482490848(-03)	5,272876316999(-04)
			d	-9,405343406904(-03)	1,513801285394(-01)	-8,640746523305(-03)	7,464610278527(-04)
			f	-2,157479247495(-01)	1,623107786505(-01)	-8,245348629649(-03)	7,166018205423(-04)
Tm	69	[Xe]6s <sup>2</sup> 4f <sup>13</sup>	s	-5,812729080513(-01)	1,838000000000(-01)	-6,727574058065(-03)	2,258312013189(-04)
			p	-2,221489631155(-01)	1,752907963723(-01)	-9,651701772167(-03)	5,285234589142(-04)
			d	-9,674086464542(-03)	1,521160819303(-01)	-8,739388508822(-03)	7,514818236011(-04)
			f	-2,090873171201(-01)	1,623133046026(-01)	-8,193598213354(-03)	7,025773897880(-04)
Yb	70	[Xe]6s <sup>2</sup> 4f <sup>14</sup>	s	-5,737248534404(-01)	1,842000000000(-01)	-6,767617208896(-03)	2,262320963292(-04)
			p	-2,184610097680(-01)	1,750059766853(-01)	-9,607672115642(-03)	5,302079082093(-04)
			d	-1,029172973040(-02)	1,527644359789(-01)	-8,625953543008(-03)	7,395692209528(-04)
			f	-2,032584120415(-01)	1,648965484167(-01)	-8,340944713172(-03)	6,883775504062(-04)
Lu	71	[Xe]6s <sup>2</sup> 4f <sup>14</sup> 6d <sup>1</sup>	s	-5,518492043097(-01)	1,817000000000(-01)	-6,552372775536(-03)	2,199646068820(-04)
			p	-2,034648541519(-01)	1,721297559790(-01)	-9,551434968256(-03)	5,305867991114(-04)
			d	-4,093632257175(-01)	1,891564644400(-01)	-1,086117535532(-02)	5,551928778814(-04)
			f	-1,584664776816(-01)	1,481433511713(-01)	-5,262808605426(-03)	5,058130511717(-04)
Hf	72	[Xe]6s <sup>2</sup> 4f <sup>14</sup> 6d <sup>2</sup>	s	-5,41310000309(-01)	1,746000000000(-01)	-5,717769592836(-03)	1,967845316087(-04)
			p	-1,867244794081(-01)	1,687755284637(-01)	-8,683899408124(-03)	4,943363975497(-04)
			d	-3,929235789437(-01)	1,883668801503(-01)	-1,088677844451(-02)	5,608716520506(-04)
			f	-1,188056281727(-01)	1,445257561262(-01)	-5,541886727982(-03)	5,656658890072(-04)
		[Xe]6s <sup>1</sup> 4f <sup>14</sup> 6d <sup>3</sup>	s	-5,368160919352(-01)	1,743000000000(-01)	-5,841421033010(-03)	2,019195639680(-04)
			p	-1,923408487624(-01)	1,703996415795(-01)	-8,853010402112(-03)	4,987012129830(-04)
			d	-4,335742094584(-01)	1,938386608540(-01)	-1,118881578408(-02)	5,647748897844(-04)
			f	-1,281791217836(-01)	1,494322193955(-01)	-6,069965999704(-03)	5,629779765933(-04)
Ta	73	[Xe]6s <sup>2</sup> 4f <sup>14</sup> 6d <sup>3</sup>	s	-5,315166426702(-01)	1,767000000000(-01)	-6,120648401030(-03)	2,089879308636(-04)
			p	-1,753646822966(-01)	1,709297202378(-01)	-8,573138450579(-03)	4,892880040565(-04)
			d	-3,723865921702(-01)	1,858583972319(-01)	-1,089816168881(-02)	5,712041332229(-04)
			f	-9,785690611889(-02)	1,449131528805(-01)	-6,230657946578(-03)	6,355094407451(-04)
		[Xe]6s <sup>1</sup> 4f <sup>14</sup> 6d <sup>4</sup>	s	-5,286124398379(-01)	1,773000000000(-01)	-6,164300913456(-03)	2,096755483229(-04)
			p	-1,789691917485(-01)	1,707771214944(-01)	-8,596147589236(-03)	4,917295797856(-04)
			d	-4,084744914894(-01)	1,914645336366(-01)	-1,101601487590(-02)	5,577398647750(-04)
			f	-1,031489775524(-01)	1,487328447147(-01)	-6,739971399893(-03)	6,461542255504(-04)
W	74	[Xe]6s <sup>2</sup> 4f <sup>14</sup> 6d <sup>4</sup>	s	-5,156841951231(-01)	1,807000000000(-01)	-6,649831518549(-03)	2,228142446212(-04)
			p	-1,631120123996(-01)	1,676939847853(-01)	-8,573165414507(-03)	4,924315025748(-04)
			d	-3,554710713594(-01)	1,838244288289(-01)	-1,089001037374(-02)	5,816886719006(-04)
			f	-7,451938564601(-02)	1,465737751713(-01)	-6,941352438200(-03)	6,867260105980(-04)
		[Xe]6s <sup>1</sup> 4f <sup>14</sup> 6d <sup>5</sup>	s	-5,108775996922(-01)	1,782000000000(-01)	-6,415028991791(-03)	2,170318811357(-04)
			p	-1,663700833449(-01)	1,655763495914(-01)	-8,223572428441(-03)	4,787280179671(-04)
			d	-3,861114554413(-01)	1,897630801864(-01)	-1,134290288500(-02)	5,913346533631(-04)
			f	-7,268103809000(-02)	1,490475274719(-01)	-7,519214904165(-03)	7,339213785809(-04)
Re	75	[Xe]6s <sup>2</sup> 4f <sup>14</sup> 6d <sup>5</sup>	s	-5,106012867130(-01)	1,829000000000(-01)	-6,939593655120(-03)	2,305102802738(-04)
			p	-1,510018887120(-01)	1,658743592104(-01)	-8,310041522876(-03)	4,832652377472(-04)
			d	-3,396733827623(-01)	1,773142971600(-01)	-9,670018727716(-03)	5,198321485827(-04)
			f	-8,465892781178(-02)	1,527486101205(-01)	-8,505226882261(-03)	8,130221771137(-04)
		[Xe]6s <sup>1</sup> 4f <sup>14</sup> 6d <sup>6</sup>	s	-5,172393745522(-01)	1,821000000000(-01)	-6,774222636979(-03)	2,256047820806(-04)
			p	-1,560536306458(-01)	1,671472519721(-01)	-8,438064753360(-03)	4,865359356014(-04)
			d	-3,657039663498(-01)	1,790108166593(-01)	-9,553936336880(-03)	5,050966909459(-04)
			f	-8,345223823054(-02)	1,508638369732(-01)	-8,306734850754(-03)	8,052994471917(-04)
Os	76	[Xe]6s <sup>2</sup> 4f <sup>14</sup> 6d <sup>6</sup>	s	-5,025645873499(-01)	1,828000000000(-01)	-6,925099523405(-03)	2,293284615995(-04)
			p	-1,416698447391(-01)	1,654517747980(-01)	-8,297190210730(-03)	4,840858787273(-04)
			d	-3,248062701595(-01)	1,768926251397(-01)	-9,655038655554(-03)	5,203056939454(-04)
			f	-8,605562060261(-02)	1,542909054699(-01)	-8,819496263210(-03)	8,299751387154(-04)
		[Xe]6s <sup>1</sup> 4f <sup>14</sup> 6d <sup>7</sup>	s	-5,227026692252(-01)	1,819000000000(-01)	-6,747230048307(-03)	2,249956994324(-04)
			p	-1,453250683084(-01)	1,667782642066(-01)	-8,441417708615(-03)	4,886709747138(-04)
			d	-3,532456223777(-01)	1,788036291690(-01)	-9,551280085791(-03)	5,070436595933(-04)
			f	-8,363579308710(-02)	1,515159365953(-01)	-8,451232259165(-03)	8,183572229702(-04)
Ir	77	[Xe]6s <sup>2</sup> 4f <sup>14</sup> 6d <sup>7</sup>	s	-4,924175337922(-01)	1,834000000000(-01)	-7,051670079228(-03)	2,328320685008(-04)
			p	-1,283241323072(-01)	1,617063565276(-01)	-7,721371370809(-03)	4,631580541594(-04)
			d	-3,139684299454(-01)	1,815654374630(-01)	-1,117749665307(-02)	6,133739855883(-04)
			f	-1,426065905064(-03)	1,442226297981(-01)	-8,075349687726(-03)	8,435261458934(-04)
		[Xe]6s <sup>1</sup> 4f <sup>14</sup> 6d <sup>8</sup>	s	-4,917101367978(-01)	1,838000000000(-01)	-7,090493540464(-03)	2,336824278666(-04)
			p	-1,326416328397(-01)	1,614857961657(-01)	-7,639489066900(-03)	4,574952367175(-04)
			d	-3,383891061050(-01)	1,837431269611(-01)	-1,095988870802(-02)	5,898797421011(-04)
			f	-1,430666061295(-03)	1,457117630944(-01)	-8,314093960964(-03)	8,250840078690(-04)

Continua na próxima página

Tabela 36 – Continuação

Átomo	Z	Configuração	w	$\Theta_{min}^w$	$\Delta\Theta_1^{(w)}$	$\Delta\Theta_2^{(w)}$	$\Delta\Theta_3^{(w)}$	
Pt	78	[Xe]6s <sup>2</sup> 4f <sup>14</sup> 6d <sup>8</sup>	s	-4,881506603842(-01)	1,838000000000(-01)	-7,115856100949(-03)	2,345027193844(-04)	
			p	-1,181483439502(-01)	1,615570255384(-01)	-7,682682162622(-03)	4,605271908530(-04)	
			d	-3,009335635707(-01)	1,807368861526(-01)	-1,116525307711(-02)	6,157733620990(-04)	
			f	-1,437703424401(-03)	1,461498325113(-01)	-8,515902670362(-03)	8,565732736472(-04)	
	78	[Xe]6s <sup>1</sup> 4f <sup>14</sup> 6d <sup>9</sup>	s	-4,910264832633(-01)	1,838000000000(-01)	-7,112901622704(-03)	2,345684956370(-04)	
			p	-1,225728004297(-01)	1,611625213179(-01)	-7,605838848079(-03)	4,575977756808(-04)	
			d	-3,237819683833(-01)	1,827958713502(-01)	-1,095394170168(-02)	5,905142591885(-04)	
			f	-1,444789661168(-03)	1,474632159180(-01)	-8,628835823886(-03)	8,428241460193(-04)	
	Au	79	[Xe]6s <sup>2</sup> 4f <sup>14</sup> 6d <sup>9</sup>	s	-4,756945807641(-01)	1,838000000000(-01)	-7,198790185572(-03)	2,368942093854(-04)
				p	-1,078113484975(-01)	1,608428917006(-01)	-7,565629633494(-03)	4,561746679734(-04)
				d	-2,902259279121(-01)	1,800653492922(-01)	-1,114992725574(-02)	6,190452569979(-04)
				f	-1,460556945364(-03)	1,481146602815(-01)	-8,893265106739(-03)	8,927637487995(-04)
79		[Xe]6s <sup>1</sup> 4f <sup>14</sup> 6d <sup>10</sup>	s	-4,852400449905(-01)	1,839000000000(-01)	-7,176573729968(-03)	2,365309929575(-04)	
			p	-1,117430215326(-01)	1,609961645014(-01)	-7,573082329569(-03)	4,566070601939(-04)	
			d	-3,125137729745(-01)	1,818009146688(-01)	-1,096188034612(-02)	5,983004335883(-04)	
			f	-1,410799287835(-03)	1,485817255861(-01)	-8,940557496903(-03)	8,934951366490(-04)	
Hg	80	[Xe]6s <sup>2</sup> 4f <sup>14</sup> 6d <sup>10</sup>	s	-4,792887222575(-01)	1,842000000000(-01)	-7,216445791323(-03)	2,371068192551(-04)	
			p	-1,041184381892(-01)	1,601800757942(-01)	-7,542169443595(-03)	4,578675726228(-04)	
			d	-2,824696389498(-01)	1,786284776039(-01)	-1,113187616587(-02)	6,237202629411(-04)	
			f	-1,471790679758(-03)	1,493223463601(-01)	-9,192131081567(-03)	9,156597198658(-04)	
Tl	81	[Hg]6p <sup>1</sup>	s	-4,424924742056(-01)	1,682000000000(-01)	-5,577228692893(-03)	1,941356929703(-04)	
			p	-4,649640328546(-01)	1,790456478553(-01)	-7,964679235617(-03)	3,505833443617(-04)	
			d	-2,408568614976(-01)	1,570263297916(-01)	-7,268003588120(-03)	4,302780186509(-04)	
			f	-1,222950664370(-03)	1,386203994189(-01)	-5,079107175257(-03)	5,400585604681(-04)	
Pb	82	[Hg]6p <sup>2</sup>	s	-4,194003443051(-01)	1,675000000000(-01)	-5,670084574355(-03)	1,980077689855(-04)	
			p	-4,520349730839(-01)	1,781078789645(-01)	-7,905472924337(-03)	3,488560187219(-04)	
			d	-2,161718707214(-01)	1,563234275707(-01)	-7,471597458365(-03)	4,423570627438(-04)	
			f	-1,280764855177(-03)	1,378249174551(-01)	-5,186091249924(-03)	5,709854877944(-04)	
Bi	83	[Hg]6p <sup>3</sup>	s	-3,892486392105(-01)	1,665000000000(-01)	-5,727099066567(-03)	1,994175808648(-04)	
			p	-4,313162269454(-01)	1,759463252356(-01)	-7,781371829658(-03)	3,464879340984(-04)	
			d	-1,884142304965(-01)	1,539855201163(-01)	-7,665692823406(-03)	4,730123123620(-04)	
			f	-1,393594999551(-03)	1,364092694328(-01)	-5,420359351289(-03)	6,232580208599(-04)	
Po	84	[Hg]6p <sup>4</sup>	s	-3,623372912877(-01)	1,663000000000(-01)	-5,764877729054(-03)	1,995170422508(-04)	
			p	-4,077667888256(-01)	1,738587180919(-01)	-7,801773273879(-03)	3,517303001934(-04)	
			d	-1,730736112173(-01)	1,542128058148(-01)	-7,911883272168(-03)	4,889205741249(-04)	
			f	-1,468556251158(-03)	1,378227226005(-01)	-5,750786777281(-03)	6,320361809996(-04)	
At	85	[Hg]6p <sup>5</sup>	s	-3,489643629965(-01)	1,666000000000(-01)	-5,774098548285(-03)	1,984217406307(-04)	
			p	-3,954142053446(-01)	1,733503828658(-01)	-7,788171944962(-03)	3,518251800536(-04)	
			d	-1,668380076809(-01)	1,546623652151(-01)	-8,000564118490(-03)	4,941497852990(-04)	
			f	-1,507407115033(-03)	1,396831211294(-01)	-5,895043248989(-03)	6,392122752328(-04)	
Rn	86	[Hg]6p <sup>6</sup>	s	-3,186979391593(-01)	1,697000000000(-01)	-6,546792422841(-03)	2,223658193955(-04)	
			p	-3,737765149825(-01)	1,567401529095(-01)	-5,619476260041(-03)	2,797332022911(-04)	
			d	-1,525408961619(-01)	1,616294622849(-01)	-9,653343483412(-03)	5,809661054082(-04)	
			f	-1,492501065692(-03)	1,455855846208(-01)	-8,174906046923(-03)	8,548973103123(-04)	

Fonte: Autoria Própria.

**Tabela 37.** Energias DFC (em Hartree) obtidas com o conjunto de base duplo- $\zeta$  e desvios com relação a resultados numéricos (em mHartree) para dois modelos nucleares aplicados aos átomos do  ${}_{55}\text{Cs}$  ao  ${}_{86}\text{Rn}$ .

Átomo	Z	M	Configuração	Base	Esférico Uniforme		Gaussiano	
					$E_{\text{DFC}}$	Erro	$E_{\text{DFC}}$	Erro
Cs	55	133	[Xe]6s <sup>1</sup>	25s18p11d	-7786,763785	6,266	-7786,765489	6,179
Ba	56	138	[Xe]6s <sup>2</sup>	25s18p11d	-8135,637108	6,008	-8135,639109	5,902
La	57	139	[Xe]6s <sup>2</sup> 4f <sup>1</sup>	25s18p11d9f	-8493,534794	6,602	-8493,537092	6,480
			[Xe]6s <sup>2</sup> 5d <sup>1</sup>	25s18p13d	-8493,636281	7,253	-8493,638573	7,143
Ce	58	140	[Xe]6s <sup>2</sup> 4f <sup>2</sup>	25s18p11d9f	-8860,987985	7,204	-8860,990622	7,074
			[Xe]6s <sup>2</sup> 4f <sup>1</sup> 5d <sup>1</sup>	25s18p13d9f	-8861,061078	7,902	-8861,063712	7,776
Pr	59	141	[Xe]6s <sup>2</sup> 4f <sup>3</sup>	25s18p11d9f	-9238,137454	8,196	-9238,140478	8,049
Nd	60	144	[Xe]6s <sup>2</sup> 4f <sup>4</sup>	25s18p11d9f	-9625,120105	8,437	-9625,123600	8,267
Pm	61	145	[Xe]6s <sup>2</sup> 4f <sup>5</sup>	25s18p11d9f	-10022,082728	8,822	-10022,086736	8,624
Sm	62	152	[Xe]6s <sup>2</sup> 4f <sup>6</sup>	25s18p11d9f	-10429,149238	9,432	-10429,153922	9,188
Eu	63	153	[Xe]6s <sup>2</sup> 4f <sup>7</sup>	25s18p11d9f	-10846,489808	10,192	-10846,495153	9,927
Gd	64	158	[Xe]6s <sup>2</sup> 4f <sup>8</sup>	25s18p11d9f	-11274,225947	11,043	-11274,232128	10,732
			[Xe]6s <sup>2</sup> 4f <sup>7</sup> 5d <sup>1</sup>	25s18p11d9f	-11274,211227	13,103	-11274,217280	12,920
Tb	65	159	[Xe]6s <sup>2</sup> 4f <sup>9</sup>	25s18p11d9f	-11712,526593	12,017	-11712,533638	11,672
Dy	66	162	[Xe]6s <sup>2</sup> 4f <sup>10</sup>	25s18p11d9f	-12161,524923	13,177	-12161,532987	12,793
Ho	67	162	[Xe]6s <sup>2</sup> 4f <sup>11</sup>	25s18p11d9f	-12621,390326	14,304	-12621,399474	13,856
Er	68	168	[Xe]6s <sup>2</sup> 4f <sup>12</sup>	25s18p11d9f	-13092,244835	15,645	-13092,255399	15,141
Tm	69	169	[Xe]6s <sup>2</sup> 4f <sup>13</sup>	25s18p11d9f	-13574,288611	17,039	-13574,300614	16,456
Yb	70	174	[Xe]6s <sup>2</sup> 4f <sup>14</sup>	25s18p11d9f	-14067,645551	18,599	-14067,659327	17,933
Lu	71	175	[Xe]6s <sup>2</sup> 4f <sup>14</sup> 5d <sup>1</sup>	25s18p14d9f	-14572,500279	18,111	-14572,515860	17,390
			[Xe]6s <sup>2</sup> 4f <sup>14</sup> 5d <sup>2</sup>	25s18p14d9f	-15088,751494	18,076	-15088,769269	17,341
Ta	73	181	[Xe]6s <sup>1</sup> 4f <sup>14</sup> 5d <sup>3</sup>	25s18p14d9f	-15088,667190	19,010	-15088,684997	18,233
			[Xe]6s <sup>2</sup> 4f <sup>14</sup> 5d <sup>3</sup>	25s18p14d9f	-15616,592980	18,520	-15616,613165	17,625
			[Xe]6s <sup>1</sup> 4f <sup>14</sup> 5d <sup>4</sup>	25s18p14d9f	-15616,525502	19,548	-15616,545680	18,660
W	74	184	[Xe]6s <sup>2</sup> 4f <sup>14</sup> 5d <sup>4</sup>	25s18p14d9f	-16156,145065	18,405	-16156,168052	17,358
			[Xe]6s <sup>1</sup> 4f <sup>14</sup> 5d <sup>5</sup>	25s18p14d9f	-16156,096497	19,463	-16156,119463	18,447
Re	75	187	[Xe]6s <sup>2</sup> 4f <sup>14</sup> 5d <sup>5</sup>	25s18p14d9f	-16707,575589	19,591	-16707,601749	18,381
			[Xe]6s <sup>1</sup> 4f <sup>14</sup> 5d <sup>6</sup>	25s18p14d9f	-16707,547489	20,781	-16707,573621	19,599
Os	76	192	[Xe]6s <sup>2</sup> 4f <sup>14</sup> 5d <sup>6</sup>	25s18p14d9f	-17271,033323	20,637	-17271,063170	19,280
			[Xe]6s <sup>1</sup> 4f <sup>14</sup> 5d <sup>7</sup>	25s18p14d9f	-17271,027294	21,766	-17271,057141	20,409
Ir	77	193	[Xe]6s <sup>2</sup> 4f <sup>14</sup> 5d <sup>7</sup>	25s18p14d9f	-17846,735060	21,510	-17846,768776	19,974
			[Xe]6s <sup>1</sup> 4f <sup>14</sup> 5d <sup>8</sup>	25s18p14d9f	-17846,752300	22,680	-17846,786006	21,144
Pt	78	195	[Xe]6s <sup>2</sup> 4f <sup>14</sup> 5d <sup>8</sup>	25s18p14d9f	-18434,815658	22,372	-18434,853809	20,631
			[Xe]6s <sup>1</sup> 4f <sup>14</sup> 5d <sup>9</sup>	25s18p14d9f	-18434,857431	23,469	-18434,895584	21,726
Au	79	197	[Xe]6s <sup>2</sup> 4f <sup>14</sup> 5d <sup>9</sup>	25s18p14d9f	-19035,461936	23,564	-19035,505093	21,587
			[Xe]6s <sup>2</sup> 4f <sup>14</sup> 5d <sup>10</sup>	25s18p14d9f	-19035,529329	24,591	-19035,572497	22,603
Hg	80	202	[Xe]6s <sup>1</sup> 4f <sup>14</sup> 5d <sup>10</sup>	25s18p14d9f	-19648,824186	25,064	-19648,873329	22,831
Tl	81	205	[Hg]6p <sup>1</sup>	25s21p14d9f	-20274,776771	20,749	-20274,832060	18,580
Pb	82	208	[Hg]6p <sup>2</sup>	25s21p14d9f	-20913,633344	20,846	-20913,695892	18,438
Bi	83	209	[Hg]6p <sup>3</sup>	25s21p14d9f	-21565,617258	21,082	-21565,687742	18,338
Po	84	209	[Hg]6p <sup>4</sup>	25s21p14d9f	-22230,915675	21,415	-22230,994777	18,403
At	85	210	[Hg]6p <sup>5</sup>	25s21p14d9f	-22909,699837	22,133	-22909,788774	18,846
Rn	86	222	[Hg]6p <sup>6</sup>	25s21p14d9f	-23601,978200	27,320	-23602,081092	23,158

Fonte: Autoria Própria.



Tabela 38 - Continuação

Átomo	Z	Configuração	w	$\Theta_{min}^w$	$\Delta\Theta_1^{(w)}$	$\Delta\Theta_2^{(w)}$	$\Delta\Theta_3^{(w)}$
Er	68	[Xe]6s <sup>2</sup> 4f <sup>12</sup>	s	-5,917195837528(-01)	1,793000000000(-01)	-6,944880171405(-03)	1,979890370708(-04)
			p	-2,469848582343(-01)	1,689761011184(-01)	-8,875145343358(-03)	4,661856904719(-04)
			d	-1,199323298448(-02)	1,401487061526(-01)	-7,322749537077(-03)	6,093861712187(-04)
			f	-2,439761048135(-01)	1,613182433900(-01)	-7,890651491795(-03)	5,597627452953(-04)
Tm	69	[Xe]6s <sup>2</sup> 4f <sup>13</sup>	s	-5,873059559387(-01)	1,799000000000(-01)	-6,938289828503(-03)	1,967423860690(-04)
			p	-2,388512990425(-01)	1,699078939451(-01)	-8,860844282719(-03)	4,651563333619(-04)
			d	-1,248855271837(-02)	1,420541987527(-01)	-7,370039381800(-03)	6,062418226326(-04)
			f	-2,417668924524(-01)	1,638017914659(-01)	-8,002798694859(-03)	5,580789567675(-04)
Yb	70	[Xe]6s <sup>2</sup> 4f <sup>14</sup>	s	-5,873059559387(-01)	1,799000000000(-01)	-6,938289828503(-03)	1,967423860690(-04)
			p	-2,388512990425(-01)	1,699078939451(-01)	-8,860844282719(-03)	4,651563333619(-04)
			d	-1,248855271837(-02)	1,420541987527(-01)	-7,370039381800(-03)	6,062418226326(-04)
			f	-2,417668924524(-01)	1,638017914659(-01)	-8,002798694859(-03)	5,580789567675(-04)
Lu	71	[Xe]6s <sup>2</sup> 4f <sup>14</sup> 6d <sup>1</sup>	s	-5,667618591458(-01)	1,583000000000(-01)	-5,016966251886(-03)	1,542011740699(-04)
			p	-2,250319386069(-01)	1,590021555085(-01)	-7,261291720907(-03)	3,737347227474(-04)
			d	-4,329645265686(-01)	1,824401063863(-01)	-1,030228298247(-02)	5,064755511053(-04)
			f	-1,813400795373(-01)	1,430777807996(-01)	-5,906999857150(-03)	5,171091587152(-04)
Hf	72	[Xe]6s <sup>2</sup> 4f <sup>14</sup> 6d <sup>2</sup>	s	-5,505473851724(-01)	1,649000000000(-01)	-5,491112464631(-03)	1,618516660067(-04)
			p	-2,164859664993(-01)	1,581516726758(-01)	-7,243920349352(-03)	3,753790416653(-04)
			d	-4,166676588316(-01)	1,816935899143(-01)	-1,035975212563(-02)	5,132740005704(-04)
			f	-1,471000263314(-01)	1,416300474334(-01)	-6,223777245344(-03)	5,623644879481(-04)
	[Xe]6s <sup>1</sup> 4f <sup>14</sup> 6d <sup>3</sup>	s	-5,415512539388(-01)	1,691000000000(-01)	-6,156824904124(-03)	1,800747092406(-04)	
		p	-2,205324698984(-01)	1,577148089782(-01)	-7,075789191780(-03)	3,652259433008(-04)	
		d	-4,706736033548(-01)	1,884694149255(-01)	-1,074284667025(-02)	5,163771641096(-04)	
		f	-1,556979791479(-01)	1,434347494930(-01)	-5,881939696601(-03)	5,047835914571(-04)	
Ta	73	[Xe]6s <sup>2</sup> 4f <sup>14</sup> 6d <sup>3</sup>	s	-5,237053142136(-01)	1,707000000000(-01)	-6,398349436211(-03)	1,859395108720(-04)
			p	-1,991743747305(-01)	1,560651774635(-01)	-7,157293185691(-03)	3,757107010582(-04)
			d	-3,921086135486(-01)	1,785023588663(-01)	-1,038590565991(-02)	5,292023933742(-04)
			f	-1,007999983472(-01)	1,427100560743(-01)	-6,844084331980(-03)	5,854486700731(-04)
[Xe]6s <sup>1</sup> 4f <sup>14</sup> 6d <sup>4</sup>	s	-5,410585594868(-01)	1,708000000000(-01)	-6,390921766411(-03)	1,862705949803(-04)		
	p	-2,121412361615(-01)	1,582984756210(-01)	-7,140545804706(-03)	3,710735105051(-04)		
	d	-4,420151104868(-01)	1,853194898979(-01)	-1,072147003860(-02)	5,293191289666(-04)		
	f	-1,250572210723(-01)	1,417194478286(-01)	-6,286715140489(-03)	5,519051809107(-04)		
W	74	[Xe]6s <sup>2</sup> 4f <sup>14</sup> 6d <sup>4</sup>	s	-5,241011096054(-01)	1,736000000000(-01)	-6,653263197433(-03)	1,912561956427(-04)
			p	-1,917570822426(-01)	1,560915269505(-01)	-7,118421977992(-03)	3,728080833484(-04)
			d	-3,743423567989(-01)	1,796302717362(-01)	-1,052533651658(-02)	5,362912695754(-04)
			f	-8,451998242656(-02)	1,438361860818(-01)	-7,356043876119(-03)	6,104907394165(-04)
	[Xe]6s <sup>1</sup> 4f <sup>14</sup> 6d <sup>5</sup>	s	-5,306002547007(-01)	1,777000000000(-01)	-6,968701977791(-03)	1,976945589329(-04)	
		p	-1,977742203932(-01)	1,562224453757(-01)	-6,964685625041(-03)	3,658840674480(-04)	
		d	-4,162420811392(-01)	1,813318570143(-01)	-1,034740709381(-02)	5,135246629711(-04)	
		f	-8,662459491275(-02)	1,414260459408(-01)	-6,657542060973(-03)	5,728128141281(-04)	
Re	75	[Xe]6s <sup>2</sup> 4f <sup>14</sup> 6d <sup>5</sup>	s	-5,043596756735(-01)	1,704000000000(-01)	-6,516992466522(-03)	1,894723706748(-04)
			p	-1,910102533798(-01)	1,555005517966(-01)	-6,819017830653(-03)	3,579083286879(-04)
			d	-3,611760266105(-01)	1,783731939774(-01)	-9,840363517598(-03)	4,853256536694(-04)
			f	-8,526492038137(-02)	1,405369105099(-01)	-7,247516171615(-03)	6,721956751625(-04)
[Xe]6s <sup>1</sup> 4f <sup>14</sup> 6d <sup>6</sup>	s	-5,184948305706(-01)	1,704000000000(-01)	-6,473765575126(-03)	1,880774707118(-04)		
	p	-1,853661542695(-01)	1,553882038846(-01)	-6,773904581187(-03)	3,566000203153(-04)		
	d	-3,930222870676(-01)	1,778752244366(-01)	-9,824495235145(-03)	4,895462035270(-04)		
	f	-8,394814372951(-02)	1,400843964436(-01)	-7,197902519773(-03)	6,456675360243(-04)		
Os	76	[Xe]6s <sup>2</sup> 4f <sup>14</sup> 6d <sup>6</sup>	s	-5,182657285457(-01)	1,770000000000(-01)	-7,125713546813(-03)	2,034502526166(-04)
			p	-1,697685850780(-01)	1,556566064751(-01)	-7,044826379488(-03)	3,695758817294(-04)
			d	-3,50077770446(-01)	1,788375044359(-01)	-1,049627921812(-02)	5,368063989227(-04)
			f	-1,576951237022(-03)	1,402252553234(-01)	-7,974153111302(-03)	6,746034764498(-04)
[Xe]6s <sup>1</sup> 4f <sup>14</sup> 6d <sup>7</sup>	s	-5,225078794085(-01)	1,777000000000(-01)	-7,162622744280(-03)	2,040705518458(-04)		
	p	-1,804420080718(-01)	1,556579959944(-01)	-6,979937156368(-03)	3,671569735029(-04)		
	d	-3,818432095221(-01)	1,798096723710(-01)	-1,038796202253(-02)	5,213860835166(-04)		
	f	-1,409018900561(-03)	1,464251803673(-01)	-8,327239136756(-03)	6,684898504613(-04)		
Ir	77	[Xe]6s <sup>2</sup> 4f <sup>14</sup> 6d <sup>7</sup>	s	-5,028757730013(-01)	1,755000000000(-01)	-7,113791400576(-03)	2,042875027744(-04)
			p	-1,603161239015(-01)	1,550284559405(-01)	-7,039692362764(-03)	3,709905785528(-04)
			d	-3,284764245750(-01)	1,775845001558(-01)	-1,052314133904(-02)	5,406577599470(-04)
			f	-1,604490278550(-03)	1,398630055938(-01)	-8,110459932060(-03)	7,280602396829(-04)
[Xe]6s <sup>1</sup> 4f <sup>14</sup> 6d <sup>8</sup>	s	-5,098353432358(-01)	1,779000000000(-01)	-7,218011129324(-03)	2,052397157420(-04)		
	p	-1,664895502082(-01)	1,563496701123(-01)	-7,111063357553(-03)	3,703032803072(-04)		
	d	-3,597330909021(-01)	1,783132687749(-01)	-1,045233015082(-02)	5,287339916306(-04)		
	f	-1,504006628152(-03)	1,395134178233(-01)	-7,996226601098(-03)	6,967989274541(-04)		

Continua na próxima página

Tabela 38 - Continuação

Átomo	Z	Configuração	$w$	$\Theta_{min}^w$	$\Delta\Theta_1^{(w)}$	$\Delta\Theta_2^{(w)}$	$\Delta\Theta_3^{(w)}$	
Pt	78	[Xe]6s <sup>2</sup> 4f <sup>14</sup> 6d <sup>8</sup>	s	-4,912978381621(-01)	1,766000000000(-01)	-7,229511446397(-03)	2,064571712581(-04)	
			p	-1,481557812640(-01)	1,543328641022(-01)	-7,025516564757(-03)	3,709716215386(-04)	
			d	-3,152327010427(-01)	1,753589984480(-01)	-1,047939021756(-02)	5,457473519759(-04)	
			f	-1,608798488779(-03)	1,413953110984(-01)	-8,368831201995(-03)	7,409787037467(-04)	
	78	[Xe]6s <sup>1</sup> 4f <sup>14</sup> 6d <sup>9</sup>	s	-5,092197520693(-01)	1,778000000000(-01)	-7,289101680114(-03)	2,079594977093(-04)	
			p	-1,568660220906(-01)	1,563413095966(-01)	-7,115372709254(-03)	3,700935906231(-04)	
			d	-3,470467175826(-01)	1,771359378551(-01)	-1,040417286333(-02)	5,325197961090(-04)	
			f	-1,521998569093(-03)	1,395005727824(-01)	-7,999239055086(-03)	7,135793505180(-04)	
	Au	79	[Xe]6s <sup>2</sup> 4f <sup>14</sup> 6d <sup>9</sup>	s	-4,948423071520(-01)	1,778000000000(-01)	-7,267162975668(-03)	2,064369471545(-04)
				p	-1,415106696413(-01)	1,546299827780(-01)	-7,027743641024(-03)	3,701096813765(-04)
				d	-3,094426486116(-01)	1,752760357674(-01)	-1,050128825248(-02)	5,460310953719(-04)
				f	-1,607980474043(-03)	1,406981596686(-01)	-8,375948644493(-03)	7,609195160582(-04)
79		[Xe]6s <sup>1</sup> 4f <sup>14</sup> 6d <sup>10</sup>	s	-4,928555020959(-01)	1,792000000000(-01)	-7,335207309843(-03)	2,068887905240(-04)	
			p	-1,426312008449(-01)	1,557863685560(-01)	-7,145877664751(-03)	3,722857762550(-04)	
			d	-3,317021276703(-01)	1,761742879133(-01)	-1,036247783110(-02)	5,357881656242(-04)	
			f	-1,591988793331(-03)	1,397071000566(-01)	-8,340155410180(-03)	7,579382130424(-04)	
Hg		80	[Xe]6s <sup>2</sup> 4f <sup>14</sup> 6d <sup>10</sup>	s	-4,716573820243(-01)	1,764000000000(-01)	-7,253630938119(-03)	2,066587668780(-04)
				p	-1,322192382187(-01)	1,549719751955(-01)	-7,172739965944(-03)	3,766437520343(-04)
				d	-2,934462805602(-01)	1,740017830552(-01)	-1,059897936951(-02)	5,593208414369(-04)
				f	-1,667596344219(-03)	1,399974726866(-01)	-8,644318700889(-03)	7,727751809606(-04)
Tl	81	[Hg]6p <sup>1</sup>	s	-4,347017108816(-01)	1,714000000000(-01)	-7,128027590643(-03)	2,066663710617(-04)	
			p	-5,003762904799(-01)	1,591007240804(-01)	-5,745814838895(-03)	2,421846247672(-04)	
			d	-2,589369930658(-01)	1,574706154002(-01)	-7,207980454242(-03)	3,858779308308(-04)	
			f	-1,722088331086(-03)	1,358365865390(-01)	-7,004948580721(-03)	6,370131983533(-04)	
Pb	82	[Hg]6p <sup>2</sup>	s	-4,090385975069(-01)	1,710000000000(-01)	-7,143171532704(-03)	2,065532337900(-04)	
			p	-4,832837353996(-01)	1,565506247912(-01)	-5,518643801173(-03)	2,366624884265(-04)	
			d	-2,199135475819(-01)	1,540624025756(-01)	-7,266599493626(-03)	4,048560555211(-04)	
			f	-1,875354756822(-03)	1,380384521550(-01)	-7,655115867712(-03)	6,988179663424(-04)	
Bi	83	[Hg]6p <sup>3</sup>	s	-3,758964783902(-01)	1,701000000000(-01)	-7,209166752204(-03)	2,084660996046(-04)	
			p	-4,627021219011(-01)	1,551601676478(-01)	-5,491117118957(-03)	2,373181062433(-04)	
			d	-2,010480273925(-01)	1,544747609197(-01)	-7,614327745551(-03)	4,253671790842(-04)	
			f	-1,951749420124(-03)	1,356821514559(-01)	-7,675324479201(-03)	7,411203151616(-04)	
Po	84	[Hg]6p <sup>4</sup>	s	-3,524677474444(-01)	1,697000000000(-01)	-7,223963708981(-03)	2,083883066590(-04)	
			p	-4,416077553305(-01)	1,562906151035(-01)	-5,564535811563(-03)	2,370261264342(-04)	
			d	-1,823848238951(-01)	1,516823873565(-01)	-7,775819602448(-03)	4,510586393313(-04)	
			f	-1,980854413502(-03)	1,404936241158(-01)	-8,317106651978(-03)	7,535436988803(-04)	
At	85	[Hg]6p <sup>5</sup>	s	-3,443007852802(-01)	1,697000000000(-01)	-7,229791317683(-03)	2,081840596005(-04)	
			p	-4,273795795104(-01)	1,565001265598(-01)	-5,589425535418(-03)	2,378435395220(-04)	
			d	-1,661117713449(-01)	1,506081061878(-01)	-7,866141898013(-03)	4,668653843053(-04)	
			f	-2,014402143214(-03)	1,422143162341(-01)	-8,746544116030(-03)	7,827012036582(-04)	
Rn	86	[Hg]6p <sup>6</sup>	s	-3,143794594434(-01)	1,691000000000(-01)	-7,244120388839(-03)	2,079079919506(-04)	
			p	-4,079023901035(-01)	1,547981978555(-01)	-5,575416076776(-03)	2,379250049968(-04)	
			d	-1,642074644586(-01)	1,518393599901(-01)	-8,162897492878(-03)	4,766734731651(-04)	
			f	-2,064110259131(-03)	1,442379797243(-01)	-9,088868671258(-03)	7,977643417153(-04)	

Fonte: Autoria Própria.



**Tabela 39.** Energias DFC (em Hartree) obtidas com o conjunto de base triplo- $\zeta$  e desvios com relação a resultados numéricos (em mHartree) para dois modelos nucleares aplicados aos átomos do  $_{55}\text{Cs}$  ao  $_{86}\text{Rn}$ .

Átomo	Z	M	Configuração	Base	Esférico Uniforme		Gaussiano	
					$E_{\text{DFC}}$	Erro	$E_{\text{DFC}}$	Erro
Cs	55	133	[Xe]6s <sup>1</sup>	28s19p12d	-7786,767307	2,744	-7786,768986	2,682
Ba	56	138	[Xe]6s <sup>2</sup>	28s19p12d	-8135,640419	2,697	-8135,642388	2,623
La	57	139	[Xe]6s <sup>2</sup> 4f <sup>1</sup>	28s19p12d10f	-8493,538520	2,876	-8493,540783	2,789
			[Xe]6s <sup>2</sup> 5d <sup>1</sup>	28s19p14	-8493,639949	3,585	-8493,642208	3,508
Ce	58	140	[Xe]6s <sup>2</sup> 4f <sup>2</sup>	28s19p12d10f	-8860,992116	3,073	-8860,994715	2,981
			[Xe]6s <sup>2</sup> 4f <sup>1</sup> 5d <sup>1</sup>	28s19p14d10f	-8861,064978	4,002	-8861,067585	3,903
Pr	59	141	[Xe]6s <sup>2</sup> 4f <sup>3</sup>	28s19p12d10f	-9238,142354	3,296	-9238,145341	3,186
Nd	60	144	[Xe]6s <sup>2</sup> 4f <sup>4</sup>	28s19p12d10f	-9625,124927	3,615	-9625,128387	3,480
Pm	61	145	[Xe]6s <sup>2</sup> 4f <sup>5</sup>	28s19p12d10f	-10022,087693	3,857	-10022,091666	3,694
Sm	62	152	[Xe]6s <sup>2</sup> 4f <sup>6</sup>	28s19p12d10f	-10429,154386	4,284	-10429,159043	4,067
Eu	63	153	[Xe]6s <sup>2</sup> 4f <sup>7</sup>	28s19p12d10f	-10846,495544	4,456	-10846,500851	4,229
Gd	64	158	[Xe]6s <sup>2</sup> 4f <sup>8</sup>	28s19p12d10f	-11274,232215	4,775	-11274,238343	4,517
			[Xe]6s <sup>2</sup> 4f <sup>7</sup> 5d <sup>1</sup>	28s19p14d10f	-11274,218992	5,338	-11274,225073	5,127
Tb	65	159	[Xe]6s <sup>2</sup> 4f <sup>9</sup>	28s19p12d10f	-11712,533483	5,127	-11712,540473	4,837
Dy	66	162	[Xe]6s <sup>2</sup> 4f <sup>10</sup>	28s19p12d10f	-12161,532366	5,734	-12161,540363	5,417
Ho	67	162	[Xe]6s <sup>2</sup> 4f <sup>11</sup>	28s19p12d10f	-12621,398570	6,060	-12621,407635	5,695
Er	68	168	[Xe]6s <sup>2</sup> 4f <sup>12</sup>	28s19p12d10f	-13092,254010	6,470	-13092,264490	6,050
Tm	69	169	[Xe]6s <sup>2</sup> 4f <sup>13</sup>	28s19p12d10f	-13574,298587	7,063	-13574,310473	6,597
Yb	70	174	[Xe]6s <sup>2</sup> 4f <sup>14</sup>	28s19p12d10f	-14067,656515	7,635	-14067,670158	7,102
Lu	71	175	[Xe]6s <sup>2</sup> 4f <sup>14</sup> 5d <sup>1</sup>	28s20p15d10f	-14572,512951	5,439	-14572,528342	4,908
Hf	72	180	[Xe]6s <sup>2</sup> 4f <sup>14</sup> 5d <sup>2</sup>	28s20p15d10f	-15088,764301	5,269	-15088,781916	4,694
			[Xe]6s <sup>2</sup> 4f <sup>14</sup> 5d <sup>3</sup>	28s20p15d10f	-15088,680277	5,923	-15088,697970	5,260
Ta	73	181	[Xe]6s <sup>2</sup> 4f <sup>14</sup> 5d <sup>3</sup>	28s20p15d10f	-15616,605644	5,856	-15616,625699	5,091
			[Xe]6s <sup>2</sup> 4f <sup>14</sup> 5d <sup>4</sup>	28s20p15d10f	-15616,539058	5,992	-15616,559135	5,205
W	74	184	[Xe]6s <sup>2</sup> 4f <sup>14</sup> 5d <sup>4</sup>	28s20p15d10f	-16156,157604	5,866	-16156,180434	4,976
			[Xe]6s <sup>2</sup> 4f <sup>14</sup> 5d <sup>5</sup>	28s20p15d10f	-16156,109567	6,393	-16156,132409	5,501
Re	75	187	[Xe]6s <sup>2</sup> 4f <sup>14</sup> 5d <sup>5</sup>	28s20p15d10f	-16707,589046	6,134	-16707,615001	5,129
			[Xe]6s <sup>2</sup> 4f <sup>14</sup> 5d <sup>6</sup>	28s20p15d10f	-16707,561771	6,499	-16707,587731	5,489
Os	76	192	[Xe]6s <sup>2</sup> 4f <sup>14</sup> 5d <sup>6</sup>	28s20p15d10f	-17271,047465	6,495	-17271,077099	5,351
			[Xe]6s <sup>2</sup> 4f <sup>14</sup> 5d <sup>7</sup>	28s20p15d10f	-17271,042250	6,810	-17271,071896	5,654
Ir	77	193	[Xe]6s <sup>2</sup> 4f <sup>14</sup> 5d <sup>7</sup>	28s20p15d10f	-17846,748885	7,685	-17846,782492	6,258
			[Xe]6s <sup>2</sup> 4f <sup>14</sup> 5d <sup>8</sup>	28s20p15d10f	-17846,766789	8,191	-17846,800355	6,795
Pt	78	195	[Xe]6s <sup>2</sup> 4f <sup>14</sup> 5d <sup>8</sup>	28s20p15d10f	-18434,830255	7,775	-18434,868274	6,166
			[Xe]6s <sup>2</sup> 4f <sup>14</sup> 5d <sup>9</sup>	28s20p15d10f	-18434,872662	8,238	-18434,910692	6,618
Au	79	197	[Xe]6s <sup>2</sup> 4f <sup>14</sup> 5d <sup>9</sup>	28s20p15d10f	-19035,477446	8,054	-19035,520417	6,263
			[Xe]6s <sup>2</sup> 4f <sup>14</sup> 5d <sup>10</sup>	28s20p15d10f	-19035,545509	8,411	-19035,588438	6,662
Hg	80	202	[Xe]6s <sup>2</sup> 4f <sup>14</sup> 5d <sup>10</sup>	28s20p15d10f	-19648,840614	8,636	-19648,889542	6,618
Tl	81	205	[Hg]6p <sup>1</sup>	28s23p15d10f	-20274,788442	9,078	-20274,843912	6,728
Pb	82	208	[Hg]6p <sup>2</sup>	28s23p15d10f	-20913,644988	9,202	-20913,707721	6,609
Bi	83	209	[Hg]6p <sup>3</sup>	28s23p15d10f	-21565,628933	9,407	-21565,699604	6,476
Po	84	209	[Hg]6p <sup>4</sup>	28s23p15d10f	-22230,927457	9,633	-22231,006786	6,394
At	85	210	[Hg]6p <sup>5</sup>	28s23p15d10f	-22909,711925	10,045	-22909,801225	6,395
Rn	86	222	[Hg]6p <sup>6</sup>	28s23p15d10f	-23601,994942	10,578	-23602,097660	6,590

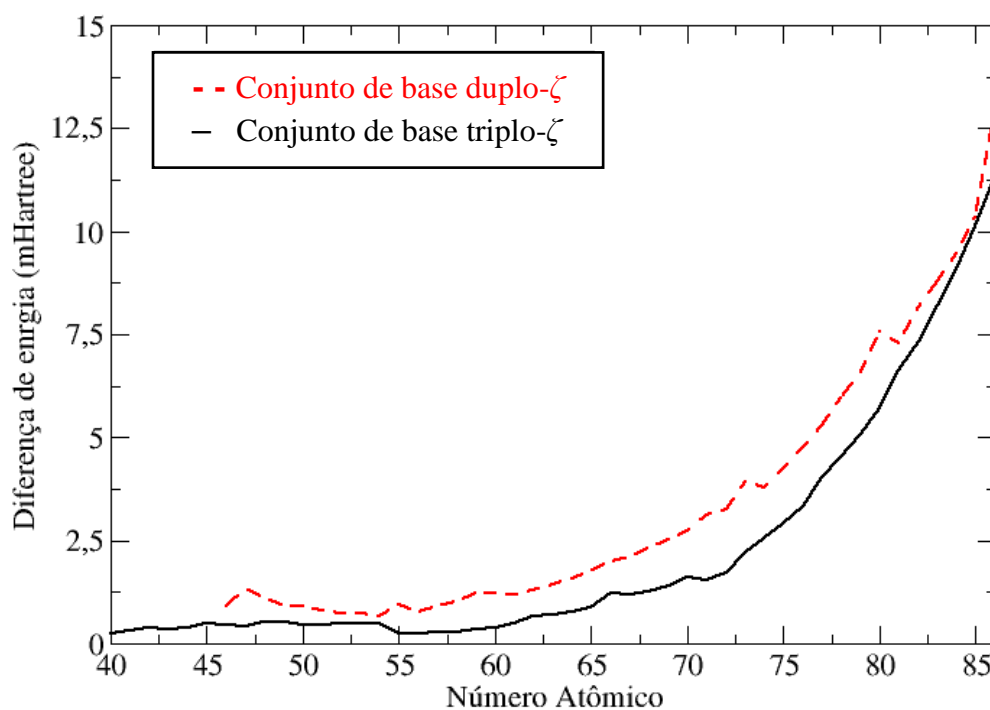
Fonte: Autoria Própria.

#### 4.4 Parte IV – Considerações gerais

Os resultados obtidos em ambos os conjuntos de base que desenvolvemos mostraram que o modelo de núcleo esférico uniforme apresenta maior sensibilidade a remoção do prolapso variacional. Este efeito pode ser observado melhor ao se comparar as diferenças de energias entre resultados de cálculos com as bases otimizadas e suas versões livres de prolapso. Assim, os cálculos com os conjuntos de base duplo- $\zeta$  apresentaram as maiores dessas diferenças e nos levaram a considerar que, embora o prolapso tenha se manifestado em átomos com números atômicos menores no conjunto de bases triplo- $\zeta$  o efeito do prolapso seja maior nos conjuntos da base duplo- $\zeta$ .

O efeito mais pronunciado no conjunto de base quádruplo- $\zeta$  [45] ocorre nos cálculos da base para o átomo de  ${}_{86}\text{Rn}$ , onde o valor obtido é 5,5 mHartree. Assim, comparando os nossos resultados para o mesmo átomo encontramos que o efeito do prolapso nas bases triplo- $\zeta$  e duplo- $\zeta$  antes da remoção eram respectivamente da ordem de 11,4 e 13 mHartree. A **Figura 15** mostra a diferença de energia que encontramos após remover o prolapso em ambas as bases.

**Figura 15.** Efeito do prolapso variacional sobre os conjuntos de base desenvolvidos. Diferenças calculadas com valores obtido aplicando-se o modelo esférico uniforme.



Fonte: Autoria Própria.

## 5 CONCLUSÕES

Ao longo dessa pesquisa de doutorado, foram geradas as funções primitivas para compor dois conjuntos de funções de base Gaussianas de qualidade duplo- $\zeta$  e triplo- $\zeta$  dos átomos de hidrogênio ao radônio, os quais estão livres de prolapso variacional e são voltados para aplicação em cálculos relativísticos de estrutura eletrônica, notadamente aqueles baseados no formalismo de quatro componentes ou em métodos de dois componentes mais avançados. Neste caso, foram incluídas as configurações eletrônicas alternativas mais relevantes disponíveis para 29 átomos, sendo que um deles, o paládio, apresenta duas configurações alternativas. Essas bases apresentam tamanhos menores que aqueles do conjunto de primitivas adotadas pela RPF-4Z[44,45,84], de qualidade quadruplo- $\zeta$ , e também foram desenvolvidas para serem usadas com os modelos nucleares esférico uniforme e Gaussiano. Assim, tais conjuntos devem permitir uma aplicação em sistemas moleculares maiores, onde a alta demanda por recursos computacionais de cálculos relativísticos de estrutura eletrônica impõe sérias limitações. Além disto, quando tais conjuntos forem complementados por funções de polarização, eles poderão ser usados em esquemas de extrapolação para o limite do conjunto completo, aumentando a acurácia dos resultados alcançados. A princípio, a polarização dos conjuntos de funções de base as tornará mais adequadas a aplicação em cálculos moleculares.

De forma mais detalhada, foi possível verificar que os testes realizados na primeira etapa dessa pesquisa foram capazes de identificar o prolapso variacional nas versões iniciais de ambas as bases, o qual foi detectado em *spinors*  $s_{1/2}$  a partir do paládio (duplo- $\zeta$ ) e zircônio (triplo- $\zeta$ ). Observamos que o prolapso variacional se manifesta mais precocemente, em sistemas com menor número atômico, quando o tamanho do conjunto de funções de base aumenta. Na segunda parte desse trabalho, que compreende os átomos do Césio ao Radônio, todos os átomos demonstraram sinais claros de prolapso variacional, que somente foram observados na simetria  $s$ . Isto não é surpreendente, pois, embora o prolapso tenha sido detectado previamente em *spinors*  $p_{1/2}$  de elementos no final desta faixa, isto ocorreu para o conjunto quadruplo- $\zeta$  usado como fundamento da base RPF-4Z[34,44,45]. Em outras palavras, os conjuntos duplo- $\zeta$  e triplo- $\zeta$  deste tipo somente devem apresentar prolapso associado às funções  $p$  em elementos mais pesados que o radônio.

Também é possível afirmar que o método de remoção do prolapso teve sucesso em ambos os conjuntos de funções de base e, novamente, com os dois modelos nucleares finitos considerados (esférico uniforme e Gaussiano). Isto reforça outra vantagem da p-GCDF, que

fornece um caminho intuitivo e extremamente versátil para a eliminação deste problema. Alguns átomos representativos foram testados de forma mais rigorosa e, mesmo assim, nenhum sinal dessa deficiência foi identificado após o procedimento de remoção do prolapso variacional em quaisquer dos *spinors*.

Assim, esses dois conjuntos de base possuem um grande potencial para serem aplicados em cálculos de estrutura eletrônica em sistemas atômicos e moleculares. De antemão, eles poderiam ser diretamente empregados em pacotes como DIRAC[85] e ReSpect[86]. Entretanto, como comentado, a polarização dos conjuntos ainda é uma etapa necessária antes de sua disponibilização final para a comunidade, o que deve ser o próximo passo do processo, juntamente com uma etapa de validação desses novos conjuntos.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] ABBOTT, B. P. *et al.* Observation of gravitational waves from a binary black hole merger. **Physical Review Letters**, College Park, v. 116, n. 6, p. 1–16, 2016.
- [2] BERTI, E. The first sounds of merging black holes. **Physics**, College Park, v. 9, 2016. Disponível em: <https://physics.aps.org/articles/pdf/10.1103/Physics.9.17>. Acesso em: 10 jun. 2020.
- [3] EINSTEIN, A. **Relativity: the especial and general theory**. London: Methuen: & Co, 1920.
- [4] DIRAC, P. A. M. The Quantum theory of the electron. **Proceedings of the Royal Society A**, London, v. 117, p. 610–624, 1928.
- [5] SAUE, T. Relativistic hamiltonians for chemistry: a primer. **ChemPhysChem**, Weinheim, v. 12, n. 17, p. 3077–3094, 2011.
- [6] STRANGE, P. **Relativistic quantum mechanics**. New York: Cambridge University Press, 1998.
- [7] DYALL, K. G.; FAEGRI JR, K. **Introduction to relativistic quantum chemistry**. New York: Oxford University Press Inc, 2007.
- [8] DESCLAUX, J. P. Relativistic Dirac-Fock expectation values for atoms with  $Z = 1$  to  $Z = 120$ . **Atomic Data and Nuclear Data Tables**, Maryland Heights, v. 12, n. 4, p. 311–406, 1973.
- [9] PITZER, K. S. Relativistic Effects on Chemical Properties. **Accounts of Chemical Research**, Washington, v. 12, n. 8, p. 271–276, 1979.
- [10] PYYKKÖ, P.; DESCLAUX, J. P. Relativity and the Periodic System of Elements. **Accounts of Chemical Research**, Washington, v. 12, n. 8, p. 276–281, 1979.
- [11] BALASUBRAMANIAN, K. **Relativistic effects in chemistry**. New York: John Wiley & Sons, Inc., 1997.
- [12] PYYKKÖ, P. Relativistic Quantum Chemistry. *In*: LÖWDIN, P. (ed.). **Advances in quantum chemistry**. New York: Academic Press, 1970. v. 11, p. 353–409.

- [13] PYYKKÖ, P. Relativistic effects in chemistry: More common than you thought. **Annual Review of Physical Chemistry**, Palo Alto, v. 63, p. 45–64, 2012.
- [14] BARTLETT, N. Relativistic effects and the chemistry of gold. **Gold Bulletin**, Heidelberg, v. 31, n. 1, p. 22–25, 1998.
- [15] MCKELVEY, D. R. Relativistic effects on chemical properties. **Journal of Chemical Education**, Washington, v. 60, n. 2, p. 111–116, 1983.
- [16] KALDOR, U.; ELIAV, E. Heavy and Super-Heavy Elements High- Accuracy Calculations for Methodology The Relativistic Hamiltonian. In: LÖWDIN, P. **Advances in Quantum Chemistry**. Academic Press: San Diego. 1999. v. 31, p. 313–336.
- [17] KALDOR, U. ELIAV, E.; LANDAU, A. Accurate Relativistic Fock-Space Calculations for Many-Electron Atoms. In: SCHWERDTFEGER, P. **Relativistic Electronic Structure Theory Part 2. Applications**. Sara Burgerhartstraat: Elsevier B.V., 2004. v. 14, p. 81–119.
- [18] ELIAV, E.; KALDOR, U.; ISHIKAWA, Y. Transition energies of ytterbium, lutetium, and lawrencium by the relativistic coupled-cluster method. **Physical Review A**, College Park, v. 52, n. 1, p. 291–296, 1995.
- [19] ELIAV, E.; KALDOR, U.; ISHIKAWA, Y. Ground state electron configuration of rutherfordium: Role of dynamic correlation. **Physical Review Letters**, College Park, v. 74, n. 7, p. 1079–1082, 1995.
- [20] ELIAV, E. ;SCHWERDTFEGER, P; HESS, B. A.; ISHIKAWA, Y. Ground state electron configuration of element 111. **Physical Review Letters**, College Park, v. 73, n. 24, p. 3203–3206, 1994.
- [21] ELIAV, E.; KALDOR, U.; ISHIKAWA, Y. Transition energies of mercury and ekamercury (element 112) by the relativistic coupled-cluster method. **Physical Review A**, College Park, v. 52, n. 4, p. 2765–2769, 1995.
- [22] ELIAV, E.; KALDOR, U.; ISHIKAWA, Y. ; SETH, M.; PYYKKÖ, P. Calculated energy levels of thallium and eka-thallium (element 113). **Physical Review A**, College Park, v. 53, n. 6, p. 3926–3933, 1996.
- [23] LANDAU, A. ELIAV, E.; ISHIKAWA, Y.; KALDOR, U. Electronic structure of eka-lead (element 114) compared with lead. **The Journal of Chemical Physics**, Melville, v. 114, n. 7, p. 2977–2980, 2001.

- [24] ELIAV, E. KALDOR, U.; ISHIKAWA, Y. ; PYYKKÖ, P. Element 118: The first rare gas with an electron affinity. **Physical Review Letters**, College Park, v. 77, n. 27, p. 5350–5352, 1996.
- [25] DE MACEDO, L. G. M.; BORIN, A. C.; DA SILVA, A. B. F. Prolapse-free relativistic Gaussian basis sets for the superheavy elements up to Uuo ( $Z = 118$ ) and Lr ( $Z = 103$ ). **Atomic Data and Nuclear Data Tables**, Maryland Heights, v. 93, n. 6, p. 931–961, 2007.
- [26] ÖHRSTRÖM, L.; REEDIJK, J. Names and symbols of the elements with atomic numbers 113, 115, 117 and 118 (IUPAC Recommendations 2016). **Pure and Applied Chemistry**, Berlin, v. 88, n. 12, p. 1225–1229, 2016.
- [27] HELGAKER, T.; JORGENSEN, P.; OLSEN, J. Gaussian basis sets. *In*: HELGAKER, T.; JORGENSEN, P.; OLSEN, J. **Molecular electronic-structure theory**. New York: John Wiley & Sons, 2012. p. 287–335.
- [28] MORGON, N. H.; CUSTÓDIO, R. Funções de base: o ajuste variacional. **Revista Chemkeys**, Campinas, n. 2, p. 1–11, 2018.
- [29] TATEWAKI, H.; MOCHIZUKI, Y. Comments on relativistic basis sets. **Theoretical Chemistry Accounts**, Heidelberg, v. 109, p. 40–42, 2003.
- [30] TATEWAKI, H.; KOGA, T.; MOCHIZUKI, Y. Prolapses in four-component relativistic Gaussian basis sets. **Chemical Physics Letters**, Amsterdam, v. 375, p. 399–405, 2003.
- [31] TATEWAKI, H.; WATANABE, Y. Gaussian-type function set without prolapse 1H through  $^{83}\text{Bi}$  for the Dirac-Fock-Roothaan equation. **Journal of Chemical Physics**, Melville, v. 121, n. 10, p. 4528–4533, 2004.
- [32] SHIGEYOSHI YAMAMOTO; TATEWAKIA, H.; WATANABE, Y. Gaussian-type function set without prolapse for the Dirac-Fock-Roothaan equation (II):  $^{80}\text{Hg}$  through  $^{103}\text{Lr}$ . **The Journal of Chemical Physics**, Melville, v. 125, n. August, p. 054106, 2006.
- [33] TALMAN, J. D. Minimax Principle for the Dirac Equation. **Physical Review Letters**, College Park, v. 57, n. 9, p. 1091–1094, 1986.
- [34] HAIDUKE, R. L. A.; DE MACEDO, L. G. M.; DA SILVA, A. B. F. An accurate relativistic universal gaussian basis set for hydrogen through nobelium without variational prolapse and to be used with both uniform sphere and gaussian nucleus models. **Journal of Computational Chemistry**, Hoboken, v. 26, n. 9, p. 932–940, 2005.

- [35] TEODORO, T. Q.; HAIDUKE, R. L. A. Accurate relativistic adapted Gaussian basis sets for francium through ununoctium without variational prolapse and to be used with both uniform sphere and gaussian nucleus models. **Journal of Computational Chemistry**, Hoboken, v. 34, n. 27, p. 2372–2379, 2013.
- [36] TEODORO, T. Q.; FERREIRA DA SILVA, A. B.; HAIDUKE, R. L. A. Relativistic prolapse-free gaussian basis set of quadruple- $\zeta$  quality: (aug-)RPF-4Z. I. The s-an p-block elements. **Journal of Chemical Theory and Computation**, Washington, v. 10, p. 3800–3806, 2014.
- [37] TEODORO, T. Q.; DA SILVA, A. B. F.; HAIDUKE, R. L. A. Relativistic prolapse-free gaussian basis set of quadruple- $\zeta$  quality: (aug-)RPF-4Z. II. The d-block elements. **Journal of Chemical Theory and Computation**, Washington, v. 10, n. 11, p. 4761–4764, 2014.
- [38] TEODORO, T. Q.; VISSCHER, L.; SILVA, A. B. F. DA ; HAIDUKE, R. L. A. Relativistic Prolapse-Free Gaussian Basis Sets of Quadruple- $\zeta$  Quality: (aug-)RPF-4Z. III. the f-Block Elements. **Journal of Chemical Theory and Computation**, Washington, v. 13, n. 3, p. 1094–1101, 2017.
- [39] PYYKKÖ, P. Spectroscopic nuclear quadrupole moments. **Molecular Physics**, Abingdon, v. 99, n. 19, p. 1617–1629, 2001.
- [40] MCNAUGHT, A. D.; WILKINSON., A. **Compendium of chemical terminology**. Gold book. [S. l.]: International Union of Pure and Applied Chemistry, 2019. Disponível em: <http://goldbook.iupac.org>. Acesso em: 17 mar. 2020.
- [41] IUPAC. Physical Chemistry Division. Commission on Molecular Structure and Spectroscopy. Nomenclature and conventions for reporting Mössbauer spectroscopic data. **Pure and Applied Chemistry**, Berlin, v. 45, p. 211–216, 1976.
- [42] AVERY, J.; ANTONSEN, F.; SHIM, I. 4-Currents in relativistic quantum chemistry. **International Journal of Quantum Chemistry**, Hoboken, v. 45, n. 6, p. 573–585, 1993.
- [43] POWELL, R. E. Relativistic quantum chemistry the electrons and the nodes. **Journal of Chemical Education**, Washington, v. 45, n. 9, p. 558–563, 1968.
- [44] HAIDUKE, R. L. A.; DA SILVA, A. B. F. Accurate Relativistic Adapted Gaussian Basis Sets for Hydrogen through Xenon without Variational Prolapse and to Be Used with Both Uniform Sphere and Gaussian Nucleus Models ROBERTO. **Journal of Computational**



**Chemistry**, Hoboken, v. 27, n. 61–71, p. 1970–1979, 2005.

[45] 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**, Hoboken, v. 12, p. 1970–1979, 2006.

[46] TEODORO, T. Q.; HAIDUKE, R. L. A. Accurate relativistic adapted Gaussian basis sets for francium through ununoctium without variational prolapse and to be used with both uniform sphere and gaussian nucleus models. **Journal of Computational Chemistry**, Hoboken, v. 34, n. 27, p. 2372–2379, 2013.

[47] MOHALLEM, J. R. A further study on the discretisation of the Griffin-Hill-Wheeler equation. **Zeitschrift für Physik D. Atoms, molecules and clusters**, Heidelberg, v. 3, n. 4, p. 339–344, 1986.

[48] GUIMARÃES, A. R. **Funções de base gaussianas geradas pelo Método da coordenada Geradora aplicadas em cálculos quânticos moleculares**. 2018. 120 f. Tese (Doutorado em Ciências) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2018. Disponível em: <https://teses.usp.br/teses/disponiveis/75/75134/tde-23102018-113531/pt-br.php>. Acesso em: 31 maio 2021.

[49] JORGE, F. E.; DA SILVA, A. B. F. A generator coordinate version of the closed-shell Dirac-Fock equations. **Journal of Chemical Physics**, Melville, v. 104, n. 16, p. 6278–6285, 1996.

[50] JORGE, F. E.; DA SILVA, A. B. F. On the inclusion of the Breit interaction term in the closed-shell generator coordinate Dirac-Fock formalism. **Journal of Chemical Physics**, Melville, v. 105, n. 13, p. 5503–5509, 1996.

[51] REIHER, M.; WOLF, A. **Relativistic Quantum Chemistry: The Fundamental Theory of Molecular Science**. 2. ed. Verlag: Wiley-VCH Verlag, 2015.

[52] STANTON, R. E.; HAVRILIAK, S. Kinetic balance: A partial solution to the problem of variational safety in Dirac calculations. **The Journal of Chemical Physics**, Melville, v. 81, n. 4, p. 1910–1918, 1984.

[53] LEE, Y. S.; MCLEAN, A. D. Relativistic effects on Re and De in AgH and AuH from all-electron Dirac-Hartree-Fock calculations. **The Journal of Chemical Physics**, Melville, v.

76, n. 1, p. 735–736, 1982.

[54] TEODORO, T. Q. **Desenvolvimento de conjuntos polarizados de funções de base relativísticas Gaussianas e aplicações**. 2016. 101 f. 2016. Tese (Doutorado em Ciências) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2018. Disponível em: <https://teses.usp.br/teses/disponiveis/75/75134/tde-08022017-142108/pt-br.php> Acesso em: 30 junho 2021.

[55] NAKAJIMA, T.; HIRAO, K. The Douglas-Kroll-Hess approach. **Chemical Reviews**, Whashington, v. 112, p. 385–402, 2012.

[56] VISSCHER, L. Approximate molecular relativistic Dirac-Coulomb calculations using a simple Coulombic correction. **Theoretical Chemistry Accounts**, Heidelberg, v. 98, n. 2–3, p. 68–70, 1997.

[57] HUZINAGA, S. Gaussian-type functions for polyatomic systems. I. **The Journal of Chemical Physics**, Melville, v. 42, n. 4, p. 1293–1302, 1965.

[58] MATSUOKA, O.; WATANABE, Y. An atomic Dirac-Fock-Roothaan program. Amsterdam, v. 139, p. 218–234, 2001.

[59] HAIDUKE, R. L. A.; MACEDO, L. G. M.; BARBOSA, R. C.; SILVA, A. B. F. A polynomial version of the generator coordinate Dirac-Fock method. **Journal of Computational Chemistry**, Hoboken, v. 25, n. 15, p. 1904–1909, 2004.

[60] MACEDO, L. G. M.; MORGON, N. H.; HAIDUKE, R. L. A.; BARBOSA, R. C.; SILVA, A. B. F. New adapted Gaussian basis sets for the relativistic closed shell atoms from helium to barium generated with the generator coordinate Dirac-Fock method. **International Journal of Quantum Chemistry**, Hoboken, v. 103, n. 5, p. 523–528, 2005.

[61] MACEDO, L. G. M.; HAIDUKE, R. L. A.; COMAR JUNIOR, M.; SILVA, A. B. F. Adapted relativistic prolapse-free Gaussian Basis sets for closed shell atoms up to nobelium and to be used with the uniform sphere nucleus model. **International Journal of Quantum Chemistry**, Hoboken, v. 106, n. 13, p. 2790–2803, 2006.

[62] HAIDUKE, R. L. A.; MACEDO, L. G. M.; BARBOSA, R. C.; MORGON, N. H.; SILVA, A. B. F. Relativistic Gaussian basis sets obtained with a polynomial version of the generator coordinate Dirac-Fock method: ionization energies of some closed-shell atomic systems. **International Journal of Quantum Chemistry**, Hoboken, v. 103, n. 5, p. 529–536,

2005.

[63] VISSCHER, L.; DYALL, K. G. Dirac-fock atomic electronic structure calculations using different nuclear charge distributions. **Atomic Data and Nuclear Data Tables**, Maryland Heights, v. 67, n. 2, p. 207–224, 1997.

[64] ISHIKAWA, Y.; BARETTY, R.; BINNING, R. C. Relativistic Gaussian basis set calculations on one-electron ions with a nucleus of finite extent. **Chemical Physics Letters**, Amsterdam, v. 121, n. 1–2, p. 130–133, 1985.

[65] MOHANTY, A.; CLEMENTI, E. Dirac-Fock self-consistent field method for closed-shell molecules with kinetic balance and finite nuclear size. **International Journal of Quantum Chemistry**, Hoboken, v. 39, n. 3, p. 487–517, 1991.

[66] MOHANTY, A.; CLEMENTI, E. Erratum: Dirac-Fock self-consistent field method for closed-shell molecules with kinetic balance and finite nuclear size. **International Journal of Quantum Chemistry**, v. 40, n. 3, p. 429–432, 1991.

[67] MATSUOKA, O. Nuclear attraction integrals in the homogeneously charged sphere model of the atomic nucleus. **Chemical Physics Letters**, Amsterdam, v. 140, n. 4, p. 362–366, 1987.

[68] VISSER, O. et al. The use of gaussian nuclear charge distributions for the calculation of relativistic electronic wavefunctions using basis set expansions. **Chemical Physics Letters**, Amsterdam, v. 134, n. 1, p. 34–38, 1987.

[69] VISSCHER, L. et al. Relativistic quantum chemistry: the MOLFDIR program package. **Computer Physics Communications**, Amsterdam, v. 81, n. 1–2, p. 120–144, 1994.

[70] JOHNSON, W. R.; SOFF, G. The lamb shift in hydrogen-like atoms,  $1 \leq Z \leq 110$ . **Atomic Data and Nuclear Data Tables**, Maryland Heights, v. 33, n. 3, p. 405–446, 1985.

[71] PARPIA, F. A.; MOHANTY, A. K. Relativistic basis-set calculations for atoms with Fermi nuclei. **Physical Review A**, College Park, v. 46, n. 7, p. 3735–3745, 1992.

[72] SILVA, A. B. F. DA. **Formalismo e aplicações do Método da Coordenada Geradora Hartree-Fock e Método da Coordenada Dirac-Fock na Geração de Funções de Base para Cálculos Ab Initio de Propriedades Eletrônicas de Átomos e Moléculas**. 1997. Tese (Livre Docência) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo. 1997.

- [73] ISHIKAWA, Y.; QUINEY, H. M. On the use of an extended nucleus in Dirac–Fock Gaussian basis set calculations. **International Journal of Quantum Chemistry**, Hoboken, v. 32, n. 21 S, p. 523–532, 1987.
- [74] NELDER, J. A.; MEAD, R. A Simplex Method for Function Minimization. **The Computer Journal**, Oxford, v. 7, n. 4, p. 308–313, 1965.
- [75] DUNNING, T. H. Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. I. The atoms boron through neon and hydrogen. **The Journal of Chemical Physics**, Melville, v. 90, n. 2, p. 1007–1023, 1989.
- [76] WOON, D. E.; DUNNING, T. H. Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. III. The atoms aluminum through argon. **The Journal of Chemical Physics**, Melville, v. 98, n. 2, p. 1358–1371, 1993.
- [77] WOON, D. E.; DUNNING, T. H. Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. IV. Calculation of static electrical response properties. **The Journal of Chemical Physics**, Melville, v. 100, n. 4, p. 2975–2988, 1994.
- [78] KOPUT, J.; PETERSON, K. A. Ab initio potential energy surface and vibrational-rotational energy levels of  $X2\Sigma^+$ . **Journal of Physical Chemistry A**, Washington, v. 106, n. 41, p. 9595–9599, 2002.
- [79] PETERSON, K. A.; PUZZARINI, C. Systematically convergent basis sets for transition metals. II. Pseudopotential-based correlation consistent basis sets for the group 11 (Cu, Ag, Au) and 12 (Zn, Cd, Hg) elements. **Theoretical Chemistry Accounts**, Heidelberg, v. 114, n. 4–5, p. 283–296, 2005.
- [80] WILSON, A. K.; WOON, D. E.; PETERSON, K. A.; DUNNING JUNIOR, T. H. Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. IX. The atoms gallium through krypton. **Journal of Chemical Physics**, Melville, v. 110, n. 16, p. 7667–7676, 1999.
- [81] FAEGRI JR, K. Relativistic Gaussian basis sets for the elements K - Uuo. **Theoretical Chemistry Accounts**, Heidelberg, v. 105, n. 105, p. 252–258, 2001.
- [82] DYALL, K. G. Relativistic and nonrelativistic finite nucleus optimized triple-zeta basis sets for the 4p, 5p and 6p elements. **Theoretical Chemistry Accounts**, Heidelberg, v. 108, n. 6, p. 335–340, 2002.
- [83] WATANABE, Y. et al. Relativistic Gaussian basis sets for molecular calculations: Fully

optimized single-family exponent basis sets for H - Hg. **Journal of Computational Chemistry**, Hoboken, v. 27, n. 1, p. 48–52, 2006.

[84] HAIDUKE, R. L. A.; DE MACEDO, L. G. M.; DA SILVA, A. B. F. An accurate relativistic universal gaussian basis set for hydrogen through nobelium without variational prolapse and to be used with both uniform sphere and gaussian nucleus models. **Journal of Computational Chemistry**, Hoboken, v. 26, n. 9, p. 932–940, 2005.

[85] DIRAC, a relativistic ab initio electronic structure program, Release DIRAC17 (2017), written by L. Visscher, H. J. Aa. Jensen, R. Bast, and T. Saue, with contributions from V. Bakken, K. G. Dyall, S. Dubillard, U. Ekström, E. Eliav, T. Enevoldsen, E. Faßhauer, T. Fleig, O. Fossgaard, A. S. P. Gomes, E. D. Hedegård, T. Helgaker, J. Henriksson, M. Iliaš, Ch. R. Jacob, S. Knecht, S. Komorovský, O. Kullie, J. K. Lærdahl, C. V. Larsen, Y. S. Lee, H. S. Nataraj, M. K. Nayak, P. Norman, G. Olejniczak, J. Olsen, J. M. H. Olsen, Y. C. Park, J. K. Pedersen, M. Pernpointner, R. Di Remigio, K. Ruud, P. Sałek, B. Schimmelpfennig, A. Shee, J. Sikkema, A. J. Thorvaldsen, J. Thyssen, J. van Stralen, S. Villaume, O. Visser, T. Winther, and S. Yamamoto (see <http://www.diracprogram.org>).

[86] REPISKY, M.; KOMOROVSKY, S.; KADEK, M.; KONECNY, L.; EKSTRÖM, U.; MALKIN, E.; KAUPP, M.; RUUD, K.; MALKINA, O. L. ReSpect: Relativistic spectroscopy DFT program package. **Journal of Chemical Physics**, Melville, v. 152, n. 18, 2020.

## Artigos Publicados

Os artigos referentes aos conjuntos de base do hidrogênio ao xenônio bem como do cézio ao radônio estão em processo de escrita devendo ser enviados para publicação em breve. O artigo intitulado “*Accurate nuclear quadrupole moment of ruthenium from the molecular method*” contém parte dos procedimentos fundamentais a serem aplicados nas etapas seguintes a esta pesquisa, a referência deste trabalho encontra-se a seguir:

GUSMÃO, E. F.; SANTIAGO, R. T.; HAIDUKE, R. L. A. Accurate nuclear quadrupole moment of ruthenium from the molecular method. **Journal of Chemical Physics**, Melville, v. 151, n. 19, 2019.