

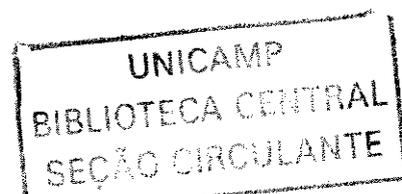
Tese de Doutorado

Desenvolvimento Teórico e Computacional do Modelo de Matriz
Densidade Aplicado ao Método da Coordenada Geradora em
Cálculos “ab initio” Relativísticos

André Severo Pereira Gomes

Orientador: Prof. Dr. Rogério Custodio
Departamento de Físico-Química, Instituto de Química
Universidade Estadual de Campinas

✓ 25 de Fevereiro de 2005 ✓



NIDADE BC
R CHAMADA 7/UNICAMP
G.585d
EX
OMBO BC/ 64977
ROC. 16-D-0008665
C D
PREÇO R\$11,00
DATA 25-11-05
Nº CPD

b.id 359547

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE QUÍMICA DA
UNICAMP

G585d Gomes, André Severo Pereira.
Desenvolvimento teórico e computacional do modelo de matriz densidade aplicado ao método da coordenada geradora em cálculos "ab initio" relativísticos / André Severo Pereira Gomes. -- Campinas, SP: [s.n], 2005.
Orientador: Rogério Custódio.
Tese – Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química.
1. Bases relativísticas. 2. Moléculas diatômicas.
3. Matrizes densidade. I. Custódio, Rogério .II. Instituto de Química. III. Título.

Título em inglês: Theoretical and computational development of the relation between the generator coordinate method and density matrix theory applied to relativistic "ab initio" calculations.

Palavras-chave em inglês: Relativistic basis, Diatomic molecules, Density matrix.

Área de concentração: Físico-Química.

Titulação: Doutor em Físico-Química.

Banca examinadora: Prof. Dr. Rogério Custódio (IQ/UNICAMP-Orientador), Prof. Dr. Yoshiyuki Hase (IQ/UNICAMP), Prof. Dr. Nelson Henrique Morgon (IQ/ UNICAMP), Prof. Dr. Antonio Carlos Pavão (DQF/UFPE). Prof. Dr. Marco Aurélio Pinheiro Lima (IFGW/ UNICAMP).

Data de defesa: 25/02/2005.

Agradecimentos

Ao Prof. Rogério Custodio pelos anos de orientação e incentivo, da primeira iniciação científica até o doutorado.

À FAPESP pela concessão de uma bolsa de estudos, além do apoio ao desenvolvimento dos trabalhos através dos recursos de reserva técnica.

À CAPES pela concessão de uma bolsa de estudos na modalidade “PDEE”, para a realização de um estágio de “doutorado sanduíche” entre maio e outubro de 2003.

Ao departamento de Química Teórica da Universidade Livre de Amsterdã, chefiado pelo Prof. Dr. Evert Jan Baerends, em particular ao Dr. Luuk Visscher pela orientação durante e após o estágio no exterior e aos colegas Ivan Infante e Joost van Stralen pelas discussões a respeito do trabalho e de outros assuntos mais amenos.

Aos meus familiares por todo o apoio e estímulo durante esses anos fora de casa.

À Paula Filloy (aka “PHF”) pelo carinho, apoio e pelos puxões de orelha.

Aos colegas de grupo.

Súmula Curricular

Titulação Acadêmica

Título Mestre em Físico-Química
Data 22/02/2001
Instituição Universidade Estadual de Campinas
Orientador Prof. Dr. Rogério Custodio
Dissertação Avaliação de Métodos de Quadratura Numérica na Discretização
de Transformadas Integrais
<http://biq.iqm.unicamp.br/arquivos/teses/ficha44864.htm>

Título Bacharel em Química
Data 14/12/1998
Instituição Universidade Estadual de Campinas

Bolsas e Auxílios

Nível Doutorado
Período de 01/03/2001 a 28/02/2005
Instituição Universidade Estadual de Campinas
Orientador Prof. Dr. Rogério Custodio
Agência de Fomento Fundação de Amparo À Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP)

Nível Doutorado Sanduíche
Período de 01/05/2003 a 30/10/2003
Instituição Universidade Livre de Amsterdã
Orientador Dr. Lucas Visscher
Agência de Fomento Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES)

Nível Mestrado
Período de 01/03/1999 a 28/01/2001
Instituição Universidade Estadual de Campinas
Orientador Prof. Dr. Rogério Custodio
Agência de Fomento Fundação de Amparo À Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP)

Nível Iniciação Científica
Período de 01/05/1995 a 30/04/1997
Instituição Universidade Estadual de Campinas
Orientador Prof. Dr. Rogério Custodio
Agência de Fomento Fundação de Amparo À Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP)

Lista de Publicações

- Custodio, R.; Gomes, A. S. P.; Sensato, F. R.; Trevas, J. M. S., "A Simple Method Based on Density Matrix Theory to Analyze, Model and Contract Basis Sets", aceito para publicação no periódico *Journal of Computational Chemistry*.
- Gomes, A. S. P.; Visscher, L., "The Influence of Core Correlation on the Spectroscopic Constants of HAt", *Chemical Physics Letters*, 399, 1-3, 1-6, 2004.
- Gomes, A. S. P.; Custodio, R., "Exact Gaussian Expansions of Slater-Type Atomic Orbitals", *Journal of Computational Chemistry* 23: 1007-1012, 2002.
- Gomes A. S. P.; Vazquez, P. A. M.; Martins, L. R., "Técnicas de Análise do Perfil de Execução e Otimização de Programas em Química Computacional", *Química Nova*, v.25, n.3, p.465 - 469, 2002.

Participação em Congressos com Apresentação de Posters

- Gomes, A. S. P.; Custodio, R. "Systematic Sequences of Relativistic Basis Sets for s- and p-block Elements", Relativistic Effects in Heavy Element Chemistry, Satellite Meeting of the XIth International Congress of Quantum Chemistry, 2003, Berlim.
- Gomes, A. S. P., Custodio, R. "Systematic Sequences of Relativistic Basis Sets of d- and f-Block Elements", XII Simpósio Brasileiro de Química Teórica, 2003, Caxambu.
- Gomes, A. S. P., Custodio, R. "Using Density Matrices to Define Segmented Contracted Relativistic Basis Sets", XII Simpósio Brasileiro de Química Teórica, 2003, Caxambu.
- Gomes, A. S. P., Cordeiro, L. E. R., Vazquez, P. A. M. "Beowulf-Class Cluster Monitoring Using The SNMP Protocol" XI Simpósio Brasileiro de Química Teórica, 2001, Caxambu.
- Gomes, A. S. P., Custodio, R. "On The Use of Geometric Series For The Construction of Relativistic Basis Sets For Main Block Elements", XI Simpósio Brasileiro de Química Teórica, 2001, Caxambu.
- Gomes, A. S. P., Custodio, R. "Construção de Conjuntos de Base Universais Utilizando Quadraturas Gaussianas", 23a. Reunião Anual da SBQ, 2000, Poços de Caldas.
- Gomes, A. S. P., Braga A. A. C., Vazquez, P. A. M. "Avaliação de Desempenho do GAMESS/98 em Arquiteturas Intel IA-32" X Simpósio Brasileiro de Química Teórica 1999, Caxambu.
- Gomes, A. S. P., Custodio, R. "Representações de Funções de Slater por Transformadas Integrais" X Simpósio Brasileiro de Química Teórica 1999, Caxambu.
- Gomes, A. S. P., Custodio, R. "Aspectos da Estrutura Eletrônica e Geométrica de Haletos de Vanádio", IX Simpósio Brasileiro de Química Teórica 1997, Caxambu.

Atividades Extra-curriculares

Atividade Representante discente de Pós-Graduação junto à Comissão Central de Pós-Graduação
Instituição Universidade Estadual de Campinas
Período de 01/04/2004 a 30/12/2004

Atividade Presidente da Associação de Pós-Graduandos do IQ/Unicamp
Instituição Universidade Estadual de Campinas
Período de 10/11/2003 a 10/11/2004

Atividade Representante discente de Pós-Graduação junto à Congregação/IQ
Instituição Universidade Estadual de Campinas
Período de 10/11/2003 a 10/11/2004

Atividade Representante discente de Graduação junto à Comissão Central de Graduação
Instituição Universidade Estadual de Campinas
Período de 25/11/1997 a 15/10/1998

Resumo

Desenvolvimento Teórico e Computacional do Modelo de Matriz Densidade Aplicado ao Método da Coordenada Geradora em Cálculos “ab initio” Relativísticos

Este trabalho é uma contribuição ao estudo do problema da construção de conjuntos de base para cálculos “ab initio” relativísticos. Para tanto, tratamos aqui desde a etapa de obtenção de funções primitivas em nível SCF e correlacionado até a avaliação das mesmas em cálculos moleculares envolvendo diatômicas do bloco p .

As metodologias utilizadas para a construção de conjuntos de base relativísticos são baseadas na utilização de séries geométricas para a obtenção dos expoentes de funções primitivas, sendo os parâmetros destas séries geométricas otimizadas com o método Simplex. Estas metodologias provaram-se adequadas tanto para a construção de conjuntos de bases SCF quanto na determinação de funções de polarização e tem como ponto forte sua simplicidade e o número reduzido de parâmetros a serem otimizados, se comparados com a otimização completa de expoentes. Esta simplicidade permitiu que fossem construídas sequências sistemáticas de bases SCF para os elementos do grupo principal (de H a Xe), importantes por serem o substrato sobre o qual conjuntos de base adequados a cálculos moleculares podem ser construídos, com a adição de funções difusas e de polarização.

Ao explorarmos o vínculo entre a Teoria de Matriz Densidade e o Método da Coordenada Geradora Dirac-Fock, mostramos ser possível representar a contribuição de diferentes primitivas para a densidade atômica de forma gráfica e que o comportamento destes gráficos está intimamente ligado ao comportamento das funções peso para os diferentes spinors. Assim, estas figuras podem ser utilizadas para identificar deficiências dos conjuntos de base, particularmente na região de valência, bem como auxiliares na contração de conjuntos de base pelo método segmentado, uma vez que é possível identificar as faixas de expoentes importantes na descrição de um spinor ou mais spinors.

Por fim, avaliou-se o comportamento de diferentes conjuntos de base, tanto disponíveis na literatura quanto desenvolvidos neste trabalho, no cálculo de propriedades espectroscópicas de moléculas diatômicas. Estas avaliações podem ser vistas como mais um passo na direção da determinação precisa do comportamento de métodos relativísticos em função do aumento da qualidade dos conjuntos de base e métodos de estrutura eletrônica. Estas avaliações demonstram de forma clara que, embora os conjuntos de base disponíveis sejam adequados para a descrição qualitativa e semi quantitativa de sistemas contendo elementos pesados, refinamentos adicionais nos conjuntos de base disponíveis devem ser feitos, com a obtenção de conjuntos de bases mais precisos e que possam descrever efeitos de correlação dos elétrons internos e de valência.

Abstract

Theoretical and Computational Development of the Relation Between the Generator Coordinate Method and Density Matrix Theory Applied to Relativistic “ab initio” Calculations

This thesis is a contribution to the development of basis sets suitable for relativistic “ab initio” calculations. As such different stages of basis set development are discussed in it, from obtaining basis functions at the SCF and correlated levels to their evaluation in diatomic molecules of p -block elements.

The methods used in constructing the relativistic basis sets are based upon the use of geometric series for obtaining the primitive functions' exponents, via the optimization of these series' parameters with the Simplex method. These methods have been found to be adequate in obtaining basis sets for both SCF and polarization functions, while having as strengths their simplicity and the reduced number of optimizing parameters with respect to the full optimization of exponents. This simplicity has allowed for the construction of systematic sequences of SCF sets for main block elements (from H to Xe), which are important as a starting point in developing basis sets suitable for molecular calculations, upon addition of polarization and diffuse functions.

By exploring the link between Density Matrix Theory and the Generator Coordinate Dirac-Fock Method, we have shown how to represent in a graphical fashion the contribution of different primitives to the total atomic density, and how the behavior seen from these graphs is closely linked to the behavior of the weight functions for the different spinors. These graphs may be used to identify deficiencies in a basis set, particularly in the valence region, as well as tools in basis set contraction with the segmented method, as it is possible to identify the ranges of exponents which are important in describing one or more spinors.

Additionally, the behavior of different basis sets available in the literature as well as those developed in this thesis was investigated in the calculation of molecular properties in diatomic systems. These evaluations, which are to be seen as a further step in the direction of a comprehensive assessment of the behavior of relativistic methods with respect to basis set quality and electronic structure methods, clearly show that while the basis sets available to date are adequate in describing qualitative and semi-quantitatively systems containing heavy elements, additional refinements on the basis sets must be done by obtaining more precise basis sets which can describe valence and core correlation.

Sumário

Sumário	xv
Tabelas de Símbolos e Abreviaturas	xvii
1 Introdução	1
1.1 Formalismo	2
1.1.1 Sistemas Monoelétrônicos	3
1.1.2 Sistemas Multieletrônicos	5
1.2 Esta Tese	9
I Desenvolvimento de Conjuntos de Bases Relativísticas	11
2 Sequências Sistemáticas de Bases Relativísticas	13
2.1 Introdução	13
2.2 Aspectos Computacionais	14
2.3 Resultados e Discussão	15
2.3.1 Energias Totais	16
2.3.2 Energias Orbitais	19
2.3.3 Valores Médios de r^n ($n = -2$ a 4)	20
2.3.4 Parâmetros	28
2.3.5 Comparação com Bases Relativísticas da Literatura	28
2.4 Conclusões	32
3 Funções de Polarização para Bases Relativísticas	33
3.1 Introdução	33
3.2 Aspectos Computacionais	35
3.3 Resultados e Discussão	36
3.3.1 Bloco p	36
3.3.2 Bloco s	41
3.4 Conclusões	44
II Matrizes Densidade e o Método da Coordenada Geradora Dirac–Fock	45
4 A Relação entre a Teoria de Matriz Densidade e o Método da Coordenada Geradora Dirac–Fock	47
4.1 Introdução	47

4.2	Aspectos Teóricos	49
4.3	Aspectos Computacionais	52
4.4	Resultados e Discussão	53
4.4.1	O Efeito do Aumento da Base nas Representações Gráficas das Matrizes Densidade	54
4.4.2	Efeito do Aumento do Número Atômico	55
4.4.3	Influência da Inclusão de Funções Difusas	64
4.5	Conclusões	71
5	A Contração de Conjuntos de Base Utilizando Matrizes Densidade	73
5.1	Introdução	73
5.2	Aspectos Computacionais	74
5.3	Resultados e Discussão	75
5.4	Conclusões	84
III	Aplicações em Cálculos Moleculares	87
6	Avaliação de Conjuntos de Base em Cálculos Moleculares	89
6.1	Introdução	89
6.2	Aspectos Computacionais	90
6.3	Resultados e Discussão	92
6.3.1	Momento de Dipolo	92
6.3.2	Constantes de Acoplamento Núcleo-Quadrupolo	100
6.3.3	Geometrias de Equilíbrio	104
6.3.4	Frequências Harmônicas	106
6.4	Conclusões	108
7	A Correlação de Elétrons Internos em HAt e seus efeitos sobre as Constantes Espectroscópicas	111
7.1	Introdução	111
7.2	Aspectos Computacionais	112
7.3	Resultados e Discussão	113
7.3.1	Comprimentos de Ligação	113
7.3.2	Frequências Harmônicas	114
7.3.3	Energias de Dissociação	115
7.4	Conclusões	115
8	Conclusões	123
	Referências	131

Tabelas de Símbolos e Abreviaturas

Tabela 1: Tabela de símbolos

Símbolo	Descrição
κ	número quântico de Dirac
ϕ	Função monoelétrica
ϕ^L, ϕ^S	Funções monoelétricas para os componentes grande e pequeno
l, \hat{l}	Momento angular orbital
s, \hat{s}	Momento angular de spin
j, \hat{j}	Momento angular total
c	Velocidade da Luz
\mathbf{p}	Operador de momento linear
B_{ij}	Interação de Breit para o par de elétrons ij
\hat{g}_{ij}	operador de dois elétrons
\hat{h}_D	operador de um elétron
α	Matriz 4×4 construída a partir das matrizes de Pauli
β	Matriz 4×4 no termo de energia de repouso de uma partícula
$\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z$	Matrizes de Pauli
ζ_k	Expoente da k -ésima função de base primitiva
η	Coordenada Geradora
Ω	Coordenada geradora representada em escala logarítmica
$f(\eta)$	Função peso orbital
α	parâmetro da série “even-tempered”
β	parâmetro da série “even-tempered”
χ	Função de Base
χ^L, χ^S	Funções de Base para os componentes grande e pequeno
E	Energia atômica total em nível SCF
E_{corr}	Energia de correlação para um dado conjunto de base
E_{GRASP}	Energia atômica total calculada com o programa GRASP sem o uso de conjuntos de base
E_{CI}	Energia atômica total calculada com o programa RAMCI em nível SDCI
$E_{k,k-1}$	Incremento na energia de correlação com o aumento de primitivas de um dado momento angular orbital
ϵ	Energia Orbital
ΔE	Diferença entre energia atômica total calculada com um dado conjunto de base e a oriunda de um cálculo numérico de referência
$\Delta \epsilon$	Diferença entre energia orbital calculada com um dado conjunto de base e a oriunda de um cálculo numérico de referência

Continua na próxima página

Tabela 1: Tabela de símbolos (cont.)

Símbolo	Descrição
$\Delta^{SO} P$	Correção relativística devido ao acoplamento spin-órbita para a propriedade P
$\Delta^{\text{scalar}} P$	Correção relativística devido aos efeitos escalares (massa-velocidade e Darwin) para a propriedade P
$\rho(r)$	Densidade eletrônica
D_{ij}	Elemento de Matriz Densidade entre as funções de base i e j
$\bar{D}(\eta_1, \eta_2)$	Matriz Densidade contínua, obtida do produto das funções peso para as coordenadas geradoras η_1 e η_2
D_{ij}^{LL}, D_{ij}^{SS}	Elementos de Matriz Densidade entre as funções de base i e j para os blocos de funções para os componentes grande e pequeno
(LL LL)	Integrais de dois elétrons envolvendo funções de base do componente grande
(LL SS)	Integrais de dois elétrons envolvendo funções de base dos componentes grande e pequeno
(SS SS)	Integrais de dois elétrons envolvendo funções de base do componente pequeno

Tabela 2: Lista de Abreviaturas

Abreviatura	Descrição
MCG	Método da Coordenada Geradora
MCG-DF	Método da Coordenada Geradora Dirac-Fock
DHF	Dirac-Hartree-Fock
NQCC	Constante de Acoplamento Núcleo Quadrupolo (eQq)
SFDC	"Spin-Free" Dirac-Coulomb
DC	Dirac-Coulomb
LL	Lévy-Leblond
TMD	Teoria de Matriz Densidade
MP2	Teoria de Perturbação de Möller-Plesset em segunda ordem
CCSD	Método Coupled-Cluster com excitações simples e duplas
CCSD(T)	Método Coupled-Cluster com excitações simples e duplas com estimativa perturbativa das excitações triplas
LDA	"Local Density Approximation", combinação do funcional de troca de Slater com o funcional de correlação de Vosko, Wilk e Nusair
BLYP	Funcional construído como a combinação do funcional de troca de Becke (B88) com o funcional de correlação de Lee, Yang e Parr (LYP)
B3LYP	Funcional construído com o funcional BLYP e contendo contribuições de troca oriundas de cálculos Hartree-Fock
SDCI	Método de Interação de Configurações com excitações simples e duplas
ANO	'Atomic Natural Orbital'

Capítulo 1

Introdução

A estratégia computacional em estudos de sistemas de interesse químico por cálculos *ab initio*, dentro da aproximação de Born–Oppenheimer, usualmente consiste em (a) selecionar ou construir um conjunto de funções de base que possa ser utilizado para representar adequadamente os orbitais atômicos ou moleculares do problema e executar cálculos em nível Hartree–Fock; e (b) incluir efeitos de correlação eletrônica aos cálculos Hartree–Fock. Esta abordagem tem sido praticada com sucesso pelas últimas cinco décadas, e cada uma de suas etapas tem sido bem estudada e caracterizada.

A construção de conjuntos de base pode ser feita de forma sistemática até que os resultados obtidos correspondam aos de uma base completa. Uma das metodologias que possibilitam esta abordagem foi desenvolvida por Ruedenberg [1, 2], refinada por Huzinaga [3] e baseia-se na utilização de séries geométricas para a caracterização dos expoentes das funções primitivas. Esta metodologia relaciona-se fortemente com o Método da Coordenada Geradora Hartree–Fock (MCG–HF) [4, 5], que corresponde a um formalismo mais geral e sugere critérios para a avaliação da qualidade de conjuntos de base em nível Hartree–Fock [6, 7, 8].

Os métodos para o tratamento de correlação eletrônica, por sua vez, experimentaram grandes avanços em um passado recente, devido ao desenvolvimento de diversas metodologias (como a abordagem GUGA [9], os métodos de pares correlacionados, o método MCSCF, etc.) e aos avanços dos computadores. Estas duas condições permitiram que estes métodos ocupassem posição de destaque entre os métodos de estrutura eletrônica na atualidade, sendo possível executar cálculos de grande precisão de forma rotineira. A construção sistemática de bases para formalismos correlacionados, no entanto, é dificultada tanto pela dependência da energia com o tratamento correlacionado empregado quanto pela ausência de um limite inferior bem definido para a energia, como o limite Hartree–Fock. No caso de bases para formalismos correlacionados, Dunning [10] é um dos poucos autores que trata da construção de bases de forma mais sistemática, embora também mereçam destaque as bases ANO de Almlöf [11].

Esta estratégia computacional, no entanto, negligencia um aspecto físico por vezes fundamental para a compreensão do comportamento de sistemas atômicos e moleculares: o efeito da relatividade, que torna-se progressivamente mais importante quanto mais pesado é o sistema.

Os efeitos relativísticos decorrem do aumento na magnitude dos potenciais nucleares com o

aumento do número atômico, que faz com que a velocidade dos elétrons mais próximos ao núcleo aumente e se torne comparável à velocidade da luz[12], ocasionando um aumento na massa destes. Como consequência, os orbitais s e p mais internos sofrem uma contração, que se propaga de forma menos acentuada até os elétrons de valência, acompanhada da expansão dos orbitais d e f . A contração da densidade eletrônica acaba por ser bastante importante para propriedades como geometrias [13], como no caso da chamada contração lantanóide [13, 14], e de constantes espectroscópicas, como energias de dissociação [15].

Além dos efeitos resultantes dos potenciais nucleares na velocidade dos elétrons, o formalismo relativístico introduz mudanças na simetria dos sistemas, devido à impossibilidade de separar o momento angular orbital e de spin, resultando no acoplamento spin-órbita[12]. Uma consequência importante do acoplamento spin-órbita é a quebra da degenerescência de orbitais antes degenerados, como os orbitais p em átomos ou t_{2g} em moléculas. A classificação em grupos pontuais também é modificada pelo acoplamento spin-órbita, pois como o momento angular total agora pode ser não inteiro, é necessário utilizar os chamados “double groups”[16]. introduzidos por Bethe no contexto da Teoria do Campo Cristalino, estes grupos baseiam-se nos grupos pontuais convencionais mas possuem como operação de simetria adicional a rotação por 2π .

Um exemplo marcante das mudanças na simetria de sistemas químicos é o do espectro eletrônico de UF_6^- [17], onde o tratamento não relativístico falha de forma grosseira até qualitativamente, por não prever algumas transições, enquanto o tratamento relativístico explica adequadamente os dados experimentais. Outros exemplos do efeito das correções relativísticas em sistemas moleculares podem ser encontrados nas coletâneas preparadas por Pyykkö[18, 19, 20].

A importância de efeitos relativísticos na compreensão de processos em áreas importantes da química, como em catálise, vem sendo reconhecida [21]. E, uma vez que é crescente o interesse em sistemas contendo elementos pesados, particularmente devido a suas aplicações no campo tecnológico[22, 23, 24], espera-se que o tratamento adequado dos efeitos relativísticos tenha importância crescente no futuro.

1.1 Formalismo

As tentativas mais comuns de incluir efeitos relativísticos em cálculos de estrutura eletrônica convencionais envolvem o uso de pseudopotenciais ou a inclusão de correções simples para os efeitos resultantes do aumento da velocidade dos elétrons.

Um tratamento rigoroso de efeitos relativísticos deve, contudo, ser iniciado a partir da equação de Dirac, e a partir de métodos nela baseados devem ser incluídos efeitos de correlação. Desse modo, apresentamos aqui um breve resumo da teoria relativística aplicada a sistemas atômicos e moleculares.

1.1.1 Sistemas Monoelétrônicos

Sistemas monoelétrônicos, embora de pouco interesse real, são importantes para fornecer uma idéia das diferenças mais fundamentais entre os formalismos relativísticos e não relativísticos.

Elétron Livre

O elétron livre é o caso mais simples da equação de Dirac. Partindo da expressão clássica para a energia relativística de uma partícula

$$E = c(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2 + m^2 c^2)^{1/2} \quad (1.1)$$

e da equação de onda

$$H\Psi = i\frac{\partial}{\partial t}\Psi \quad (1.2)$$

e, devido à imposição da teoria da relatividade em se tratar as variáveis de espaço e de tempo de forma equivalente[12], Dirac propôs um hamiltoniano linear em $\mathbf{p} = (p_x, p_y, p_z)$, dado por

$$H = c\boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{p} + \beta mc^2 \quad (1.3)$$

em que c é a velocidade da luz, m a massa da partícula, β uma matriz 4×4

$$\beta = \begin{pmatrix} \mathbf{I} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & -\mathbf{I} \end{pmatrix}, \quad (1.4)$$

e $\boldsymbol{\alpha}$ um vetor cujas componentes são dadas por

$$\alpha_r = \begin{pmatrix} \mathbf{0} & \sigma_r \\ \sigma_r & \mathbf{0} \end{pmatrix}, \quad r = x, y, z \quad (1.5)$$

em que $(\sigma_x, \sigma_y$ e $\sigma_z)$ são as matrizes de Pauli, definidas como

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}. \quad (1.6)$$

A utilização do hamiltoniano (1.3) em (1.2) leva à equação de Dirac, que é na verdade um sistema de quatro equações diferenciais acopladas,

$$\begin{pmatrix} (mc^2 - p_0) & 0 & cp_z & c(p_x - ip_y) \\ 0 & (mc^2 - p_0) & c(p_x + ip_y) & -cp_z \\ cp_z & c(p_x - ip_y) & -(p_0 + mc^2) & 0 \\ c(p_x + ip_y) & -cp_z & 0 & -(p_0 + mc^2) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \phi_1 \\ \phi_2 \\ \phi_3 \\ \phi_4 \end{pmatrix} = 0 \quad (1.7)$$

sendo $p_0 = i\frac{\partial}{\partial t}$. Assim, A resolução desta equação leva a uma solução com quatro componentes denominada spinor. Caso o hamiltoniano (1.3) seja independente do tempo, a equação (1.7) reduz-se a

$$\begin{pmatrix} (mc^2 - E) & 0 & cp_z & c(p_x - ip_y) \\ 0 & (mc^2 - E) & c(p_x + ip_y) & -cp_z \\ cp_z & c(p_x - ip_y) & -(E + mc^2) & 0 \\ c(p_x + ip_y) & -cp_z & 0 & -(E + mc^2) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \phi_1 \\ \phi_2 \\ \phi_3 \\ \phi_4 \end{pmatrix} = 0 \quad (1.8)$$

com soluções do tipo $-\infty < E < -mc^2$ e $mc^2 < E < +\infty$. A solução negativa fez com que Dirac propusesse a existência do pósitron. Nesta equação, a solução Φ pode ser escrita tanto na forma de dois componentes

$$\Phi = \begin{pmatrix} \phi^L \\ \phi^S \end{pmatrix}, \text{ com } \phi^L = \begin{pmatrix} \phi_1 \\ \phi_2 \end{pmatrix} \text{ e } \phi^S = \begin{pmatrix} \phi_3 \\ \phi_4 \end{pmatrix}, \quad (1.9)$$

que agrupa as soluções eletrônicas no denominado componente grande e as soluções positrônicas no componente pequeno, quanto na forma de quatro componentes

$$\Phi = \begin{pmatrix} \phi_1^L \\ \phi_2^L \\ \phi_3^S \\ \phi_4^S \end{pmatrix}, \quad (1.10)$$

que explicita completamente o caráter da equação de Dirac. No limite não relativístico ($c \rightarrow \infty$), a equação de Dirac reduz-se à equação de Schrödinger para uma partícula livre. Para tanto, pode-se mostrar [25] que os componentes pequeno e grande da solução (1.10) devem guardar a relação entre si:

$$\phi^S \simeq \frac{1}{2mc}(\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p})\phi^L. \quad (1.11)$$

Átomos Hidrogenóides

No caso de átomos hidrogenóides, a presença de um potencial central oriundo de um núcleo com carga pontual Z faz com que a equação de Dirac independente do tempo deva ser reescrita como[12]

$$\begin{pmatrix} (mc^2 - Z/r) & 0 & cp_z & c(p_x - ip_y) \\ 0 & (mc^2 - Z/r) & c(p_x + ip_y) & -cp_z \\ cp_z & c(p_x - ip_y) & (-mc^2 - Z/r) & 0 \\ c(p_x + ip_y) & -cp_z & 0 & (-mc^2 - Z/r) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \phi_1 \\ \phi_2 \\ \phi_3 \\ \phi_4 \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} \phi_1 \\ \phi_2 \\ \phi_3 \\ \phi_4 \end{pmatrix} \quad (1.12)$$

Devido ao termo $\boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{p}$, apenas o operador $\hat{j} = \hat{l} + \hat{s}$ comuta com hamiltoniano da equação acima, e as soluções desta equação são autofunções de \hat{j} , e podem ser escritas como produtos de funções radiais para os componentes grande ($g(r)$) e pequeno ($f(r)$) e funções angulares de dois componentes

(χ_l^{j,m_j}) , obtidas do produto de esféricos harmônicos e dos spinors de dois componentes

$$\phi(s = 1/2) = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \phi(s = -1/2) = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}, \quad (1.13)$$

As funções χ_l^{j,m_j} são autofunções do operador $\hat{K} = (\sigma \cdot \hat{l} + 1)$, com autovalores

$$\kappa = \begin{cases} -l - 1 & \text{se } j = l + 1/2 \\ l & \text{se } j = l - 1/2 \end{cases} \quad (1.14)$$

em que κ é usualmente denominado o número quântico de Dirac. Além das soluções do tipo $-\infty < E < -c^2$ e $c^2 < E < +\infty$, a equação (1.12) possui também um espectro discreto entre $-c^2$ e c^2 , cujos autovalores são dados pela expressão

$$E = mc^2 - \frac{Z^2}{2n^2} \left[1 + \frac{1}{n} \left(\frac{Z^2}{c^2} \right) \left(\frac{1}{|\kappa|} - \frac{3}{4n} \right) + \dots \right], \quad (1.15)$$

em que n é o número quântico principal não relativístico. Uma vez que κ depende de j , temos que a energia para os níveis com $l \neq 0$ não é mais degenerada como no caso relativístico. De seu comportamento no limite relativístico, a equação (1.12) permite-nos identificar diferentes operadores que correspondem a diferentes efeitos, como as correções de massa-velocidade e Darwin, e o acoplamento spin-órbita. As duas primeiras correções são usualmente denominadas de efeitos escalares, em contraponto ao termo de acoplamento spin-órbita, que é uma grandeza vetorial. A inclusão dos operadores correspondentes às correções de massa-velocidade e Darwin em programas “ab initio” não relativísticos é relativamente simples, o que permite uma estimativa de efeitos escalares a um custo baixo.

1.1.2 Sistemas Multieletrônicos

Para os sistemas multieletrônicos a complexidade do tratamento relativístico é aumentada, devido à possibilidade de se definir diferentes hamiltonianos, com diversos graus de aproximação, e da incorporação de efeitos de correlação eletrônica associados a estes.

Hamiltonianos Relativísticos

Para sistemas multieletrônicos utiliza-se o hamiltoniano

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^n \hat{h}_D(i) + \sum_{i<j} g_{ij} + \hat{V}_{NN}, \quad (1.16)$$

em que $\hat{h}_D(i)$ é o operador de um elétron dado pela expressão (1.3) com a inclusão do termo de atração núcleo-elétron (multiplicado pela matriz identidade), sendo portanto representado como uma matriz 4×4 . A forma do termo de atração depende do modelo de distribuição de carga

nuclear [26] utilizado. Modelos em que os núcleos tenham um tamanho finito são mais realistas do ponto de vista físico para elementos pesados e, dentro dos métodos “ab initio” relativísticos, o mais popular destes é o de uma distribuição de carga gaussiana, já que o cálculo de integrais é facilitado. Em algumas implementações é comum a substituição de β por $\beta - \mathbf{I}$ para alinhar as escalas de energia de cálculos relativísticos e convencionais.

O termo \hat{g}_{ij} corresponde ao operador que descreve a interação entre os elétrons. Este operador pode ser derivado a partir da teoria de eletrodinâmica quântica (QED) [27] de forma perturbativa em função da troca de fótons virtuais, podendo ser escrito como

$$g_{ij} = \frac{1}{r_{ij}} + \frac{\alpha_i \cdot \alpha_j}{r_{ij}} + (\alpha_i \cdot \nabla_i)(\alpha_j \cdot \nabla_j) \frac{\cos(\omega r_{ij} - 1)}{\omega^2 r_{ij}} \quad (1.17)$$

em que $\omega = |\epsilon_i - \epsilon_j|/c$ denota a diferença de energia entre os elétrons. É usual que em aplicações atômicas e moleculares dependência da frequência ω seja desconsiderada e a expressão resultante truncada após o termo em c^{-2} , de onde obtém-se

$$g_{ij} = \frac{1}{r_{ij}} + \frac{\alpha_i \cdot \alpha_j}{2r_{ij}} + \frac{1}{2r_{ij}} \left[\frac{(\alpha_i \cdot r_{ij})(\alpha_j \cdot r_{ij})}{r_{ij}^2} \right] = \frac{1}{r_{ij}} + B_{ij} \quad (1.18)$$

em que o termo B_{ij} descreve a denominada interação de Breit, que representa efeitos oriundos da interação magnética resultante de movimentos dos próprios elétrons e do caráter não instantâneo desta interação (“retardation”).

Na maioria dos cálculos a interação de Breit não é considerada, devido tanto à sua pequena contribuição quanto pela dificuldade de implementá-la em programas computacionais. Assim, o mais comum é que apenas o termo de interação de Coulomb seja mantido, resultando no hamiltoniano de Dirac–Coulomb,

$$\hat{H}_{DC} = \sum_{i=1}^n \hat{h}_D(i) + \sum_{i < j} \frac{1}{r_{ij}} + \hat{V}_{NN}, \quad (1.19)$$

para um sistema de n elétrons e N núcleos.

Além do hamiltoniano de Dirac–Coulomb, uma série de hamiltonianos aproximados podem ser utilizados[28] na implementação de métodos SCF e correlacionados, como o de Levy–Leblond, que corresponde ao limite não relativístico da equação de Dirac, e os dos métodos propostos por Dyll, baseados em uma modificação de Dirac[29] que permite que os termos associados ao acoplamento spin–órbita sejam eliminados[30, 31] mas mantém os termos associados aos efeitos relativísticos escalares, ou seja, obtém-se uma equação “Spin–Free”. Estas aproximações eliminam a necessidade de se utilizar o grupo pontual como no caso não relativístico, eliminando a necessidade de se efetuar operações matriciais em matrizes complexas, o que permite sua utilização com métodos pós–Hartree–Fock não relativísticos.

O Método de Dirac–Hartree–Fock

O método do Dirac–Hartree–Fock tem a mesma estrutura geral do método de Hartree–Fock–Roothaan, ou seja, a função de onda total aproximada é dada por um determinante de Slater de orbitais ortonormais $\{\phi_k\}$, sendo estes orbitais posteriormente expandidos em uma base. A diferença entre os dois métodos reside no fato dos orbitais no primeiro método serem dados por spinors,

$$\phi_k = \begin{pmatrix} \phi_k^{L\alpha} \\ \phi_k^{L\beta} \\ \phi_k^{S\alpha} \\ \phi_k^{S\beta} \end{pmatrix}. \quad (1.20)$$

Com estes spinors, o valor esperado para a energia é escrito como

$$E = \langle \Psi | \hat{H}_{DC} | \Psi \rangle = \sum_{i=1}^n (\phi_i | \hat{h}_D | \phi_i) + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^n [(\phi_i \phi_i | \phi_j \phi_j) - (\phi_i \phi_j | \phi_j \phi_i)] \quad (1.21)$$

e a expansão dos spinors em uma base toma a forma

$$\phi_k = \begin{pmatrix} \sum_i^{M_L} C_{ik}^{L\alpha} \chi_i^{L\alpha} \\ \sum_i^{M_L} C_{ik}^{L\beta} \chi_i^{L\beta} \\ \sum_j^{M_S} C_{jk}^{S\alpha} \chi_j^{S\alpha} \\ \sum_j^{M_S} C_{jk}^{S\beta} \chi_j^{S\beta} \end{pmatrix} \quad (1.22)$$

correspondendo à expansão de cada componente em um conjunto de base $\{\chi^L, \chi^S\}$, em que M_L e M_S correspondem ao número de funções de base para os componentes grande e pequeno, que não são necessariamente iguais. Assim, como no caso não relativístico, tem-se a energia dependendo parametricamente dos coeficientes de combinação da base ($E = E(\mathbf{c}^\dagger, \mathbf{c})$), e com a variação dos spinors de modo a minimizar a energia chega-se a equações matriciais como no caso não relativístico,

$$\mathbf{F}\mathbf{c} = \epsilon\mathbf{S}\mathbf{c} \quad (1.23)$$

sendo a matriz de recobrimento real \mathbf{S} e as matrizes de Fock \mathbf{F} e de coeficientes \mathbf{c} complexas. A forma destas matrizes, bem como descrições detalhadas do método DHF podem ser encontradas nas referências [32, 33].

As equações e matrizes acima descritas podem ser reescritas utilizando a álgebra de quaternions [34]. Esta formulação introduz algumas vantagens em relação ao formalismo DHF apresentado acima. Primeiramente, há uma grande economia computacional obtida passando-se de matrizes complexas para matrizes de quaternions. Em segundo lugar, o formalismo de quaternions permite a utilização quase que direta de códigos de integrais não relativísticos, bem como permite uma exploração eficiente, do ponto de vista computacional, da simetria pontual da molécula.

Devido aos quatro componentes dos spinors, um maior número de integrais de repulsão eletrônica

estará presente no caso relativístico uma vez que são possíveis as combinações do tipo (LL|LL), (LL|SS) e (SS|SS) dentro destas integrais. Uma maneira de reduzir o custo computacional no cálculo destas integrais consiste em explorar a localidade da contribuição do componente pequeno para a densidade eletrônica para negligenciar integrais (SS|SS)[35], substituindo-as por uma correção[36]. Outro caminho proposto basea-se no uso da aproximação “frozen core”[37] para diminuir o número de spinors tratados explicitamente.

Metodologias Correlacionadas

Uma vez que seja obtida uma função de onda Dirac–Fock, pode-se partir para a inclusão de efeitos de correlação eletrônica. Atualmente existe uma grande variedade de formalismos de correlação eletrônica baseados em métodos de quatro componentes, tais como os métodos CCSD(T) [38], RAS-CI [33], MCSCF [39] e de perturbação [40].

Ainda dentro das metodologias que incluem efeitos de correlação, um desenvolvimento recente foi a formulação e implementação do formalismo da teoria do funcional de densidade (DFT) para o caso de quatro componentes no programa DIRAC[41]. No caso do hamiltoniano de Dirac–Coulomb, a formulação de DFT relativística tem essencialmente as mesmas características do caso não relativístico. A diferença é que neste caso, como para o método DHF, as funções monoelétrônicas são spinors, e as equações matriciais são similares às mostradas acima.

A exemplo de várias implementações não relativísticas, na implementação de DFT dentro do programa DIRAC, a parte de um elétron é tratada de forma analítica, enquanto que as integrais de dois elétrons são resolvidas através de métodos de integração numérica.

Conjuntos de Base

Como discutido no tratamento da partícula independente, no limite não relativístico a equação de Dirac deve reduzir-se à equação de Schrödinger. Para que isto seja possível, os componentes grande e pequenos de um spinor e, portanto, os conjuntos de base utilizados para descrevê-los, devem obedecer à relação de balanço cinético [42, 43],

$$\{\chi^S\} \supseteq \{(\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p})\chi^L\}. \quad (1.24)$$

Desse modo, as bases utilizadas em cálculos Dirac–Hartree–Fock devem ser capazes de expandir $\{\chi^S\}$ e $\{\chi^L\}$ observando a equação (1.24). O balanço cinético traz como resultado prático a necessidade de se utilizar bases aproximadamente duas vezes maiores para $\{\phi^S\}$ do que para $\{\phi^L\}$, encarecendo o cálculo. Esta necessidade pode ser percebida se operarmos apenas um componente de $\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p}$ (como $D_x = \partial/\partial x$) em uma função gaussiana cartesiana primitiva $x^n e^{-\gamma r^2}$, contida em um conjunto $\{\chi^L\}$, usada para expandir $\{\phi^L\}$. Desta operação,

$$D_x x^n e^{-\gamma r^2} = (n x^{n-1} - 2\gamma x^{n+1}) e^{-\gamma r^2}, \quad (1.25)$$

resulta uma combinação linear de primitivas com momento angular maior e menor do que a primitiva original, e estas duas novas primitivas devem ser incluídas no conjunto $\{\chi^S\}$, usado para expandir $\{\phi^S\}$.

Devido a este resultado, Faegri [44] teve como idéia desenvolver conjuntos de bases em que os expoentes s, d, \dots e p, f, \dots fossem compartilhados entre si para que quando o operador de balanço cinético fosse aplicado, por exemplo, a primitivas s e d de mesmo expoente, a mesma função p para o componente pequeno seria obtida e, portanto, uma e não duas primitivas seriam incluídas no conjunto de base para o componente pequeno.

O balanço cinético permite que bases compostas apenas por funções primitivas sejam construídas sem maiores dificuldades. A contração de bases, por sua vez, não é trivial, pois é mais difícil chegar a um conjunto contraído para os componentes pequenos partindo-se de um conjunto contraído de componentes grandes.

Uma forma satisfatória de construir bases com alto grau de contração foi proposta por Visscher e colaboradores, e é denominada de balanço atômico [45]. Neste procedimento bases contraídas são construídas em duas etapas: primeiramente um conjunto de base de primitivas é construído para $\{\chi^L\}$, e um conjunto para $\{\chi^S\}$ é obtido através da relação (1.24). Na segunda etapa os coeficientes dos spinors primitivos obtidos previamente são utilizados como coeficientes de contração tanto para $\{\chi^L\}$ quanto para $\{\chi^S\}$. O balanço atômico é uma forma de contração baseada no esquema de contração geral proposto por Raffenetí [46].

Além deste método, Matsuoka [47] sugeriu um procedimento para a utilização do método segmentado [48] na construção de conjuntos contraídos. Esta receita não obteve muito sucesso com a utilização de coeficientes de contração dos orbitais relativísticos, e acabou por utilizar coeficientes de contração de orbitais não relativísticos. Essa dificuldade em utilizar o método segmentado pode ter se originado das dificuldades inerentes a este método no que diz respeito à definição das primitivas a serem contraídas, observadas já na construção de bases convencionais. Mais recentemente a contração segmentada de funções de base relativísticas foi discutida por Jorge e da Silva [49], com resultados superiores aos de Matsuoka mas sem que as dificuldades na escolha dos conjuntos de contração fossem superadas de modo definitivo.

1.2 Esta Tese

Esta tese aborda a construção de conjuntos de base para cálculos relativísticos de estrutura eletrônica atômica e molecular, desde a obtenção de conjuntos de base primitivos, em nível SCF e correlacionado, passando pelo desenvolvimento de técnicas para a identificação de deficiências nestes conjuntos de base e para sua contração, e terminando na avaliação do desempenho de diferentes conjuntos de base da determinação de propriedades elétricas e espectroscópicas de sistemas moleculares.

Assim, nos capítulos 2 e 3 discutimos a construção de conjuntos de base, tanto em nível SCF quanto em nível correlacionado. Dentro do desenvolvimento de bases SCF, ou seja, desenvolvidas

utilizando apenas o método de Hartree–Fock e portanto sem a inclusão de funções de polarização, apresentamos um procedimento adequado à obtenção de sequências de conjuntos de base que se comportam de forma sistemática. Já para a obtenção de funções de polarização, apresentamos um procedimento análogo ao utilizado por Dunning na construção de conjuntos de bases para cálculos correlacionados, avaliando-o em sistemas dos blocos s e p , e comparando estes resultados com os obtidos por Dunning em ambiente não relativístico.

Nos capítulos 4 e 5 discutimos a relação entre a Teoria de Matriz Densidade, em particular das matrizes densidade de primeira ordem, e o Método da Coordenada Geradora Dirac–Fock, e utilizamos este vínculo para avaliar a qualidade de conjuntos de base SCF em relação à sua completude, particularmente na região de valência, além de explorarmos a possibilidade de utilizarmos este vínculo na definição de conjuntos de base contraídos pelo método segmentado em ambiente relativístico.

Nos capítulos 6 e 7, analisamos o desempenho de diversos conjuntos de base, incluindo os desenvolvidos aqui e outros disponíveis na literatura, no cálculo de propriedades elétricas e espectroscópicas de moléculas diatômicas, particularmente os haletos do grupo III e os interhalogênios, utilizando metodologias “ab initio” relativísticas com e sem a inclusão de correlação dos elétrons de valência. Além disso, discutimos os efeitos de correlação dos elétrons internos e da relatividade nas propriedades espectroscópicas da molécula de ácido astatídrico (HAt), o mais pesado dentre os haletos de hidrogênio, dada a controvérsia sobre a influência destes efeitos sobre as constantes calculadas.

Parte I

Desenvolvimento de Conjuntos de Bases Relativísticas

Capítulo 2

Sequências Sistemáticas de Bases Relativísticas

Neste capítulo discute-se a obtenção de sequências sistemáticas de conjuntos de base relativísticos, obtidos em nível SCF, para os elementos dos blocos s e p do primeiro ao quarto períodos da tabela periódica. Para tanto foram utilizadas séries geométricas dadas por uma expansão polinomial de $\ln \zeta$, sendo ζ um expoente. Os resultados obtidos mostram que esta abordagem produz bases que aproximam-se dos resultados HF-SCF relativísticos numéricos de forma suave e com taxas de convergência bastante similares para todos os elementos considerados, tanto para energias totais e orbitais, quanto para propriedades. Assim, espera-se que estes conjuntos de base, quando acrescidos de funções de polarização adequadas, possam ser utilizados em procedimentos de extrapolação na determinação de valores-limite para propriedades atômicas e moleculares.

2.1 Introdução

Os métodos relativísticos de estrutura eletrônica tem sofrido uma rápida evolução ao longo dos últimos trinta anos, particularmente devido ao aumento da capacidade e barateamento da tecnologia de informática ocorrida no período e também ao aumento do interesse em sistemas contendo elementos pesados, como atestam diversas implementações disponíveis atualmente [33, 32, 50]. Apesar disto, não se observou o mesmo vigor no desenvolvimento de conjuntos de base de tamanho e qualidade compatíveis com o uso em cálculos moleculares até bem recentemente, com a publicação dos trabalhos de Dylla[51, 52], Faegri[44] e Tatewaki[53, 54].

Os conjuntos de base disponíveis até o momento possuem, via de regra, qualidade duplo e triplo zeta para os elementos do grupo principal, e até quadriplo zeta para os metais de transição $5d$. Bases desta qualidade, apesar de muito úteis em cálculos em que se busca resultados qualitativos e semiquantitativos, não são necessariamente as mais indicadas para se chegar à concordância quantitativa com os resultados experimentais, pelo menos para cálculos não relativísticos[55].

Como é razoável supor que estas deficiências se mostrem também no caso dos métodos relativís-

ticos, é de extrema importância buscar desenvolver um conjunto de conjuntos de base que possam fornecer diferentes graus de precisão em cálculos moleculares e, se possível, que apresentem resultados de energias e propriedades cuja tendência seja a de aproximarem-se de forma sistemática dos valores-limite teóricos, seja em nível SCF ou correlacionados, ou de valores experimentais.

Assim, apresentamos aqui uma primeira etapa na direção de oferecer conjuntos de base que possam ser utilizados tanto para cálculos de rotina quanto para trabalhos de alta precisão, ao introduzirmos sequências sistemáticas de conjuntos de base obtidos com o uso de séries geométricas para elementos dos blocos s e p para os átomos de hidrogênio a xenônio.

2.2 Aspectos Computacionais

Para obter os expoentes ζ dos conjuntos de base desenvolvidos foi utilizada uma expansão polinomial de $\ln \zeta_j$, utilizada anteriormente para o desenvolvimento de bases para o formalismo não relativístico[56], dada pela fórmula

$$\ln \zeta_{j,k} = p_{0,k} + p_{1,k}(j - 1) + p_{2,k}(j - 1)^2 + p_{3,k}(j - 1)^4 \quad (2.1)$$

em que $\{p_{r,k}\}$ corresponde ao conjunto de parâmetros otimizáveis para uma dada simetria angular orbital k . Aqui j varia de 1 a M_k , sendo M_k o número de funções primitivas para a simetria orbital k .

Os parâmetros $\{p_{r,l}\}$ foram determinados a partir da minimização da energia atômica total. Nesta otimização é utilizado o método Simplex de Nelder e Mead[57]. Para seu funcionamento o método Simplex necessita de $N + 1$ entradas, cada uma consistindo de um vetor contendo os N parâmetros a serem otimizados. Cada vetor (também denominado de vértice) deve ser linearmente independente dos demais. A cada vértice deve ser associado o valor da propriedade a ser minimizada (no caso a energia), também denominada aqui por resposta, calculada com um conjunto de base obtido do conjunto de parâmetros. A partir destas informações o método tenta minimizar a resposta movendo-se na direção oposta do vértice que possui o maior valor de resposta por uma série de reflexões. A otimização termina quando um número máximo de passos (reflexões) é atingido ou quando há uma variação da resposta/vertice menor do que um determinado fator.

A implementação do Simplex foi feita na linguagem de programação Perl, inicialmente a partir de uma adaptação daquela encontrada no livro "Numerical Recipes in C"[58], sendo esta posteriormente substituída por uma implementação do autor. O otimizador não possui a capacidade de efetuar o cálculo de energia e, portanto, estes cálculos são executados por um programa de estrutura eletrônica, no caso o programa HF-SCF relativístico atômico de Matsuoka[59]. Nos casos de camada aberta os cálculos envolveram uma média de configurações que contemplou todos os possíveis arranjos eletrônicos para uma determinada multiplicidade, de forma a não privilegiar certos acoplamentos spin-órbita que em ambiente molecular podem ser bastante distintos daqueles usados durante a otimização.

A cada passo o otimizador executa a seguinte sequência de ações: (a) com os parâmetros de cada

vértice é gerado um conjunto de expoentes; (b) o conjunto de expoentes é incluído em um “input” para o pacote “ab initio” selecionado; (c) o cálculo é executado pelo otimizador; e (d) a saída é processada e o valor de energia alimentado no otimizador. No caso da ocorrência de falhas nos cálculos devido a problemas de convergência, normalmente relacionados à quase-dependência linear das primitivas, atribui-se ao passo uma energia de zero (0) hartrees, fazendo com que o movimento correspondente do Simplex seja desfavorecido.

A estratégia para evitar mínimos locais consiste em executar o otimizador no máximo 500 iterações durante a otimização e, havendo ou não convergência, interromper e reinicializar o processo com vértices ligeiramente diferentes. Para os elementos do primeiro e segundo períodos, para os quais as bases contêm primitivas s e p , usualmente são necessárias duas ou três reinicializações para que se obtenha convergência de $\simeq 10^{-8}$ hartrees na energia e dois a três algarismos significativos para os parâmetros. Para o terceiro e quarto períodos, onde também são necessárias primitivas d , três a cinco reinicializações garantem a mesma convergência, enquanto que para o quinto período, que contam com primitivas f , seis a oito reinicializações são necessárias.

Para estas reinicializações é utilizado um procedimento que permite automatizar a escolha da matriz de parâmetros iniciais do Simplex. Este procedimento consiste em, partindo do melhor conjunto de parâmetros de uma etapa anterior, multiplicar os parâmetros correspondentes aos conjuntos s, p, d, \dots , por números aleatórios, que geram parâmetros diferentes dos iniciais por não mais que 30%, para mais ou para menos.

Embora o programa HF-SCF atômico utilizado possa utilizar bases distintas para spinors com momentos angulares totais diferentes mas momentos angulares orbitais iguais (por exemplo, $p_{1/2}$ e $p_{3/2}$), a otimização foi feita considerando k na eq. (4.5) como o valor de momento angular orbital l . Disto resulta que spinors como $p_{1/2}$ e $p_{3/2}$ são descritos pela mesma base, assim como é usualmente feito no caso não relativístico. Em todos os cálculos foi utilizado o modelo nuclear gaussiano[26] para representar a distribuição de carga do núcleo.

Os tamanhos de conjuntos de base considerados foram escolhidos com base na análise de diferentes sequências de bases disponíveis na literatura[60] para átomos de primeiro e segundo períodos, visando obter conjuntos com um balanço adequado dos erros para as diferentes malhas de expoentes ($s, p, d \dots$). Assim, decidiu-se construir bases em que definido o número de primitivas s , a cada momento angular adicionado diminui-se o número de primitivas em cinco em relação ao conjunto anterior, correspondendo então a bases como 10s5p ou 21s16p11d. Devido à esta estrutura, daqui em diante explicitaremos apenas o número de primitivas s , ficando implícito o tamanho real do conjunto de base.

2.3 Resultados e Discussão

Para que a comparação de resultados de energias totais e orbitas, bem como de propriedades atômicas para os diferentes átomos seja facilitada, são utilizadas aqui as diferenças entre os valores obtidos com os conjuntos de base e os valores HF-SCF numéricos calculados por Visscher e Dyllal[61].

Assim, definimos os erros absolutos

$$\Delta P = (P_B - P_{NHF}) \quad (2.2)$$

e relativos

$$\Delta_r P = (P_B - P_{NHF})/P_{NHF} \quad (2.3)$$

da propriedade P de interesse, em que P_B é o valor da propriedade calculada com um determinado conjunto de base, e P_{NHF} o valor de referência desta propriedade.

2.3.1 Energias Totais

A diferença de energia total ΔE_m , sendo m o átomo de interesse, é o critério mais utilizado na avaliação da qualidade de conjuntos de base, haja visto sua estreita ligação com o procedimento variacional de otimização. Os comportamentos de ΔE_m em função do aumento do conjunto de bases encontram-se resumidos nas figuras 2.1 para os elementos do bloco p e 2.2 para os elementos do bloco s .

Para os elementos do primeiro período, mostrados no topo da figura 2.1, observamos uma tendência bem comportada de convergência para os valores Dirac-Fock de referência. Diferenças da ordem de milihartree são obtidas já para bases com doze a treze primitivas s . A variação de energia é bastante brusca nesta região de bases relativamente pequenas, e percebe-se também que há uma diferença significativa entre os valores de ΔE_m para os átomos mais leves (Li-C) e os mais pesados (N-Ne). Já para bases de tamanho grande (maiores que dezoito primitivas s) ou intermediário (de catorze a dezessete primitivas s), a convergência para o valor numérico é bastante lenta, chegando-se a valores de ΔE_m da ordem de μ hartree apenas para bases com cerca de vinte primitivas s . Ademais, há uma pequena diferença entre valores sucessivos de ΔE_m para as bases grandes e pequenas, indicando uma ligeira variação na taxa de convergência desta grandeza em relação ao tamanho dos conjuntos de base. Apesar disso, observa-se que para as bases grandes ou pequenas estas taxas de variação são essencialmente as mesmas para todos os átomos.

Para os elementos do segundo período, percebe-se o aumento substancial de ΔE_m em relação aos elementos das mesmas famílias do período anterior, para um mesmo tamanho de base. Este comportamento, já esperado, decorre do aumento do número de elétrons, que aumenta a necessidade de descrever regiões mais distantes do núcleo e requer uma melhora na descrição de distâncias intermediárias, em relação ao período anterior. A variação de ΔE_m com o aumento do conjunto de base para o segundo período também é bastante grande para bases com até dezessete primitivas s e, portanto, maior do que aquela observada para o primeiro período em bases de mesmo tamanho. Esta variação, no entanto, parece ser similar à observada para as bases do primeiro período em uma região em que os valores de ΔE_m são da mesma ordem de grandeza. Tais regiões compreendem, por exemplo, as bases com treze a dezesseis primitivas s no segundo período e de dez a treze primitivas s para o segundo período.

Observa-se, para os elementos do primeiro e segundo períodos, que as diferenças de ΔE_m entre

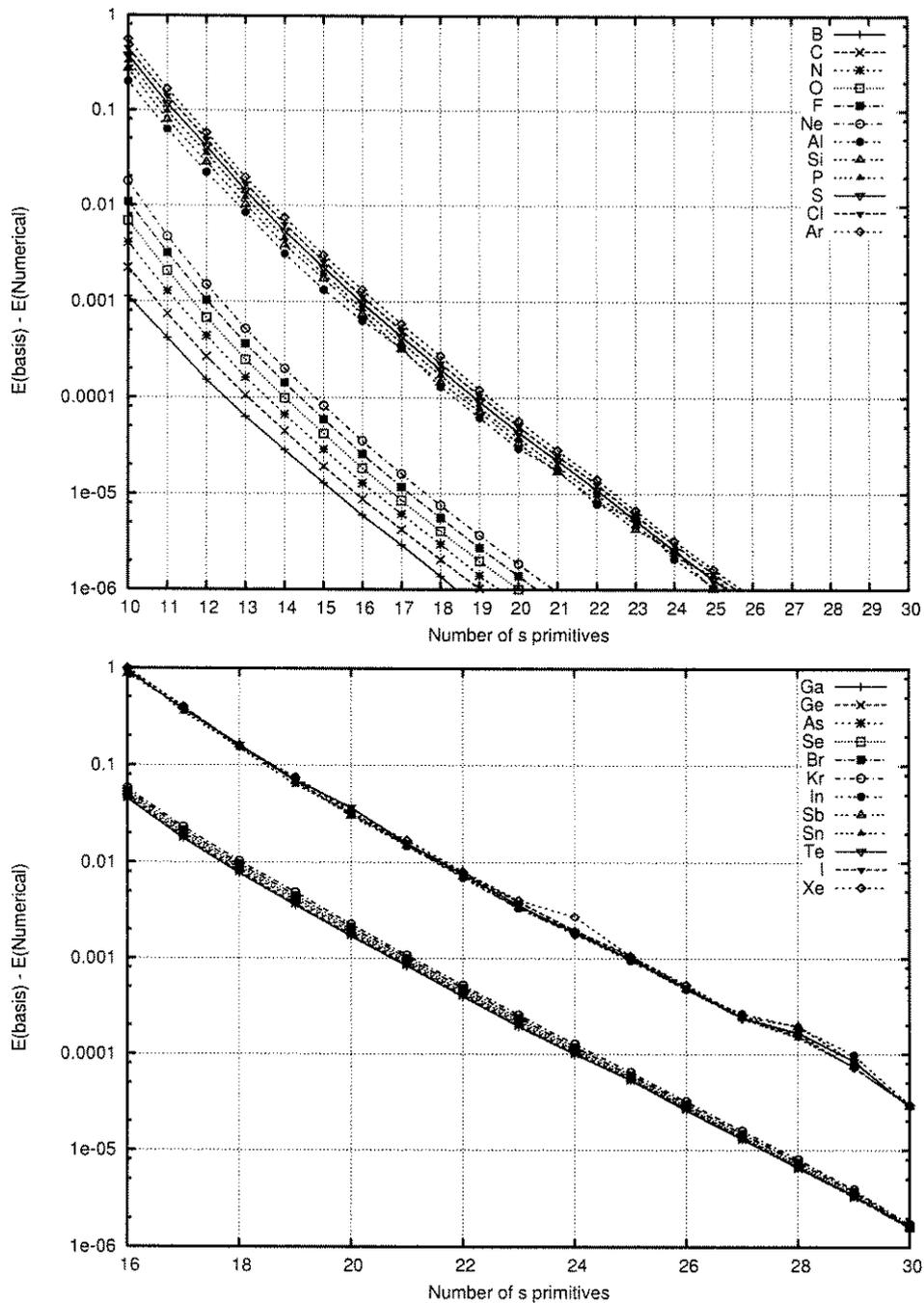


Figura 2.1: Comportamento do erro nas energias atômicas totais ΔE_m em função do aumento do conjunto de base para os elementos do primeiro e segundo período (acima) e do terceiro e quarto períodos (abaixo) do bloco p .

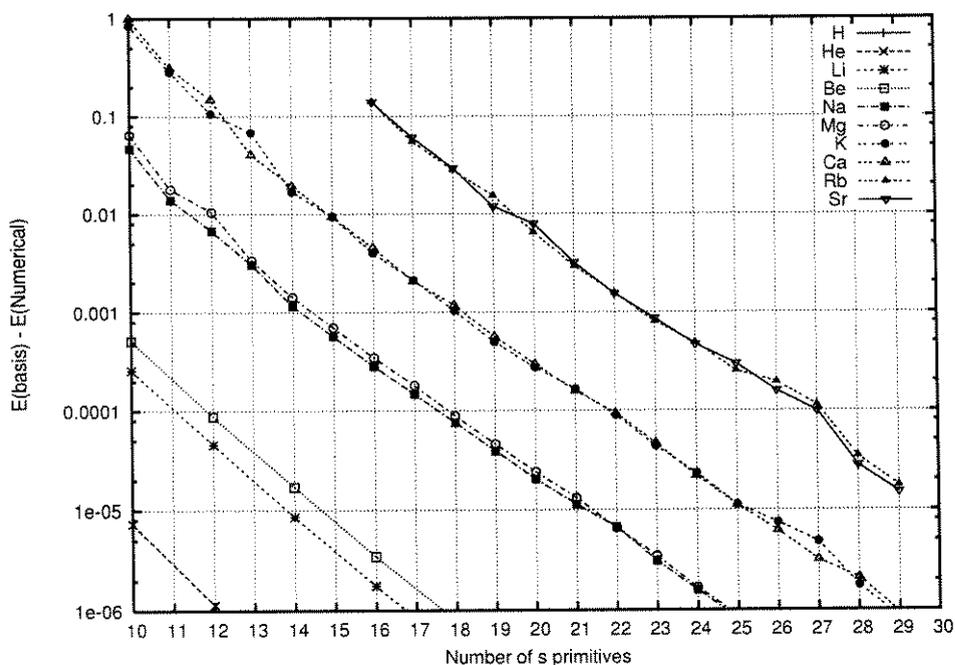


Figura 2.2: Comportamento do erro nas energias atômicas totais ΔE_m em função do aumento do conjunto de base para os elementos do primeiro ao quarto período do bloco s .

átomos, para um dado conjunto de base, são menores, embora as diferenças entre dois valores de ΔE_m no período ainda siga a tendência observada anteriormente, de diminuição com o aumento da base. Com isso, as razões entre diferentes valores de ΔE_m são modificadas, embora continuem aproximadamente constantes. A convergência da energia para bases de tamanho grande e intermediário é, a exemplo do período anterior, bastante lenta, com os valores de ΔE_m aproximando-se de $\mu\text{hartree}$ para bases com aproximadamente vinte e quatro primitivas s .

Uma característica marcante para os átomos do terceiro período, mostrados na parte de baixo da figura 2.1, é a continuação da tendência de diminuição das diferenças entre valores de ΔE_m com o aumento do número atômico dentro do período, o que pode estar relacionado com o grau de saturação das bases ou com o grande número de elétrons já presentes, fazendo com que a perturbação da nuvem eletrônica pela adição de mais um elétron seja bem menor do que para os elementos mais leves. Percebe-se, ainda, que o tamanho do conjunto de bases necessário para obter erros similares aos de bases do período anterior é proporcionalmente maior, em termos de primitivas s , do que o observado ao passar-se do primeiro para o segundo período. Agora, por exemplo, os valores de ΔE_m se aproximam de milihartree e $\mu\text{hartree}$ para bases com aproximadamente vinte e uma e trinta primitivas s , respectivamente. Para os elementos do quarto período ocorre, analogamente ao observado entre o primeiro e segundo períodos, uma grande similaridade com o terceiro período para o comportamento da variação de ΔE_m com o aumento do conjunto de base, particularmente para menores conjuntos considerados. Outra similaridade está na necessidade de aumentar o número de primitivas s (no caso em três unidades) em relação ao período anterior para que valores similares de ΔE_m sejam obtidos. A tendência de diminuição das diferenças entre valores de ΔE_m com o

aumento do número atômico no período também é marcante, sendo ainda mais acentuada do que o observado anteriormente. Um aspecto observado para todos os sistemas estudados, e que pode ser percebido em algumas figuras é que, a partir de um determinado tamanho, os valores de ΔE_m diminuem a uma taxa aproximadamente constante e próxima de 2 com o aumento da base. Esta informação, por sua vez, é particularmente interessante por indicar um comportamento sistemático das energias, e pode ser útil tanto na construção de extrapolações para o conjunto completo quanto no processo de otimização em si, como indicativo de qualidade.

Para os elementos do bloco s , mostrados na figura 2.2, percebem-se tendências similares às observadas para os elementos do bloco p discutidas acima. Uma diferença entre os elementos dos dois blocos, no entanto, parece ser a taxa de convergência das energias, que é ligeiramente menor do que a observada para o bloco p . Dentro do bloco s , no entanto, todos os elementos apresentam taxas de convergência próximas entre si, a exemplo do ocorrido para o bloco p .

2.3.2 Energias Orbitais

Embora sirvam como um importante teste de qualidade, as energias atômicas totais não deixam de ser uma medida do comportamento global do sistema e, portanto, não fornecem informações a respeito das diversas regiões da função de onda. Uma forma de obter informações energéticas locais é através da avaliação do comportamento das energias orbitais, na forma de $\Delta \epsilon_{mn}$, sendo m o átomo de interesse e n uma determinada energia orbital.

A análise das energias orbitais dos conjuntos de base desenvolvidos revelou comportamentos similares aos observados para as energias totais, ou seja, uma grande variação para os menores conjuntos de base, seguidos de uma lenta convergência para o valor de referência. Para ilustrar os comportamentos típicos das energias orbitais, consideramos as variações dentro de um período (o terceiro período) e dentro de um grupo (os halogênios), mostrados nas figuras 2.3 e 2.4. Considerando primeiramente o comportamento das energias para os spinors $1s_{1/2}$ e $4s_{1/2}$ (pois $2s_{1/2}$ e $3s_{1/2}$ possuem resultados intermediários entre estes dois) de elementos do terceiro período, percebe-se que os valores de $\Delta \epsilon_{mn}$, a exemplo das energias totais, são bem próximos entre si e que, curiosamente, os erros absolutos, mostrados na metade superior da figura 2.3, são de mesma magnitude para os orbitais internos e os de valência. Esta comparação, no entanto, não considera que as grandezas $\epsilon_{k,1s_{1/2}}$ são, em módulo, muito maiores que $\epsilon_{k,4s_{1/2}}$. Desse modo, se considerarmos os erros relativos, mostrados na metade inferior figura 2.3, observamos que estes são muito menores para o spinor $1s_{1/2}$ do que para o $4s_{1/2}$, embora as variações de $\Delta \epsilon_{mn}$ em ambos os casos apresentem a mesma tendência, ou seja, para bases com até vinte e duas primitivas s a variação é muito intensa, e a partir deste ponto a convergência torna-se bastante lenta. A diferença entre erros relativos é esperada, uma vez que o processo de otimização tende a privilegiar a descrição dos spinors mais internos, pois estes contribuem de forma mais significativa do que os de valência para a energia total.

Para os halogênios, cujo comportamento de $\Delta \epsilon_{mn}$ para os spinors $1s_{1/2}$ e $2p_{3/2}$ é mostrado na parte superior da figura 2.4, percebemos uma grande similaridade entre os erros absolutos de ϵ para estes dois spinors, mesmo em se tratando de simetrias distintas. Para os erros relativos observa-se

o mesmo comportamento dos spinors do $1s_{1/2}$ e $4s_{1/2}$ do terceiro período, em que ao avançarmos para a região de valência $\Delta_r \epsilon_{mn}$ aumenta. Percebemos também que os erros aumentam, para um dado tamanho de conjunto de base, ao descermos na tabela periódica. No entanto, se fizermos uma comparação entre bases que apresentem valores de ΔE_m similares (como $10s5p$ para F, $13s8p$ para Cl e $17s12p7d$ para Br) verificamos que o comportamento de $\Delta \epsilon_{mn}$ e ΔE_m é quase idêntico, sugerindo que agrupar as bases por similaridade de ΔE_m permite maior homogeneidade nos erros entre períodos, algo que deve ser levado em consideração em cálculos moleculares. Um aspecto muito importante destas figuras é a ausência de erros absolutos negativos, que ocorreriam se as energias orbitais fossem, em módulo, maiores do que os valores de referência. Valores de $\Delta \epsilon_{mn}$ negativo podem fornecer uma indicação de um limitado “colapso variacional”, ou da má qualidade de parte da função de onda total, mesmo que os valores de energia total sejam, em módulo, menores que os de referência.

2.3.3 Valores Médios de \mathbf{r}^n ($n = -2$ a 4)

A análise de valores médios de operadores \mathbf{r}^n é uma outra forma de se avaliar localmente a qualidade de um conjunto de base. Em comparação às energias orbitais, a análise do comportamento de $\langle \mathbf{r}^n \rangle$ permite estimar a adequação de um conjunto de base no cálculo de propriedades de um elétron, uma vez que estas serão proporcionais à potências de \mathbf{r} (por exemplo, os operadores de spin-órbita e gradiente de campo elétrico tem uma dependência em \mathbf{r}^{-3} , enquanto que para os operador de dipolo e susceptibilidade diamagnética esta dependência é em \mathbf{r} e \mathbf{r}^2 , respectivamente). Para exemplificar os comportamentos típicos destas grandezas, consideramos os elementos do terceiro período, cujos resultados para o comportamento de $\Delta \langle \mathbf{r} \rangle$ e $\Delta \langle \mathbf{r}^{-1} \rangle$ para os spinors $ns_{1/2}$ ($n = 1, \dots, 4$) são mostrados, respectivamente, nas figuras 2.5 e 2.6.

No caso de $\Delta \langle \mathbf{r} \rangle$ são observadas algumas diferenças importantes em relação aos resultados correspondentes para $\Delta \epsilon_{mn}$, como as maiores oscilações de $\Delta \langle \mathbf{r} \rangle$ para conjuntos de base com até vinte e uma primitivas s . Nesse caso, as curvas aproximam os valores de referência por cima para o spinor de valência e por baixo para os demais. Aqui é importante notar que $\Delta \langle \mathbf{r} \rangle_{mn}$ aumenta à medida que nos afastamos do núcleo. Percebe-se também nesta figura que para bases pequenas o erro absoluto é bem maior do que os observados para as energias orbitais e estes erros são maiores quanto menor o número atômico. Apesar disso, as diferenças diminuem drasticamente a partir de bases com vinte e uma primitivas s , de forma análoga ao observado para $\Delta \epsilon_{mn}$.

As observações feitas a respeito da convergência com bases intermediárias e grandes para $\Delta \langle \mathbf{r} \rangle_{mn}$ podem também ser feitas a respeito de $\Delta \langle \mathbf{r}^{-1} \rangle_{mn}$, embora os resultados com bases pequenas apresentem algumas diferenças. A primeira delas é que a dispersão dentro do terceiro período é ainda maior que para $\Delta \langle \mathbf{r} \rangle_{mn}$. O comportamento destes erros também muda, pois aqui os spinors mais internos apresentam maiores erros do que os spinors de valência. As diferenças de comportamento entre $\Delta \langle \mathbf{r}^{-1} \rangle_{mn}$ e $\Delta \langle \mathbf{r} \rangle_{mn}$ podem ser compreendidas se levarmos em conta a diferente sensibilidade destes operadores nas regiões internas e de valência: enquanto que $\langle \mathbf{r} \rangle_{mn}$ é mais sensível longe do núcleo, $\langle \mathbf{r}^{-1} \rangle_{mn}$ o é nas cercanias deste.

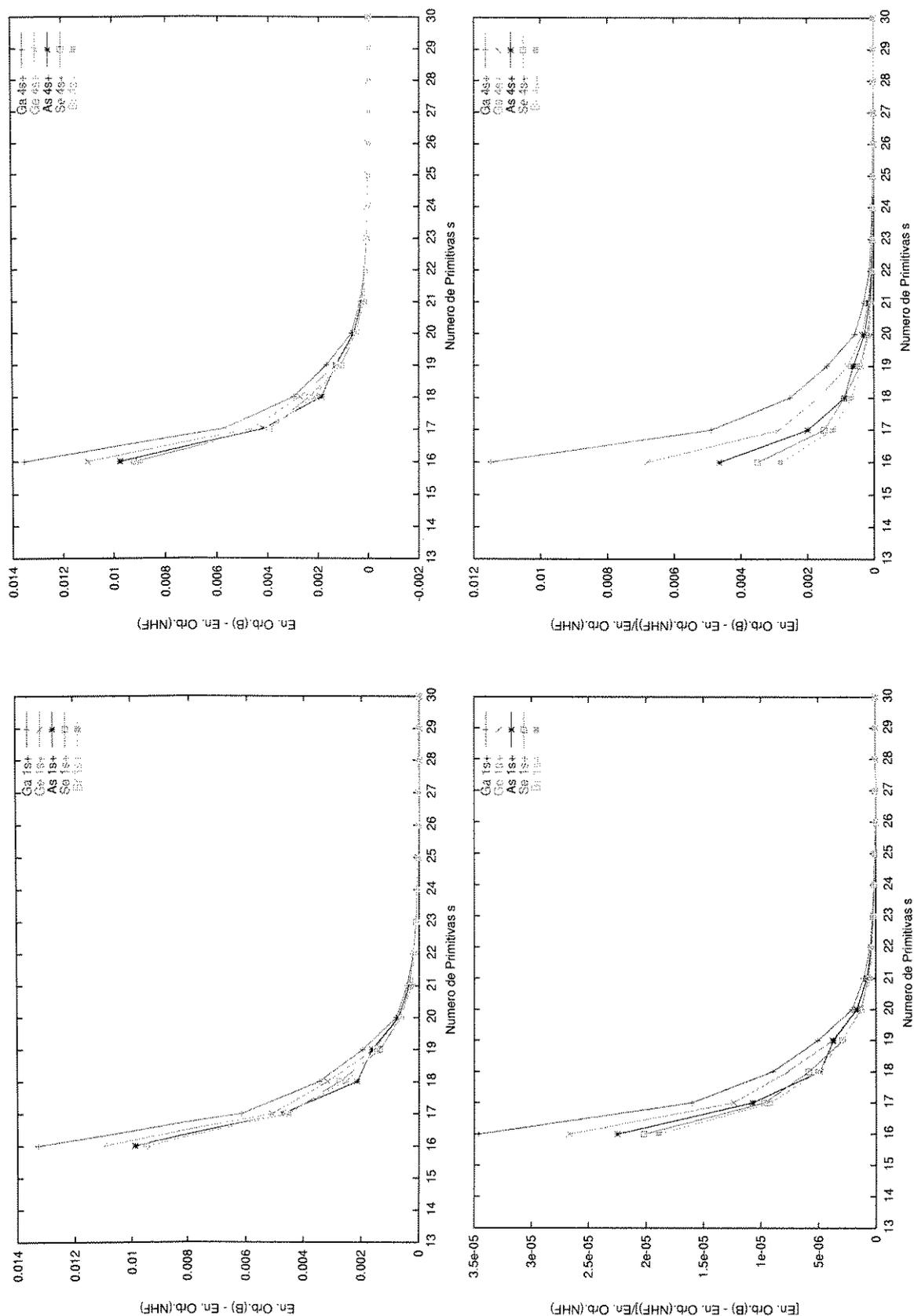


Figura 2.3: Valores de $\Delta\epsilon_{mm}$ para as energias dos spinors $1s_{1/2}$ e $4s_{1/2}$ dos átomos do terceiro período. Na parte superior encontram-se os erros absolutos e na inferior os relativos.

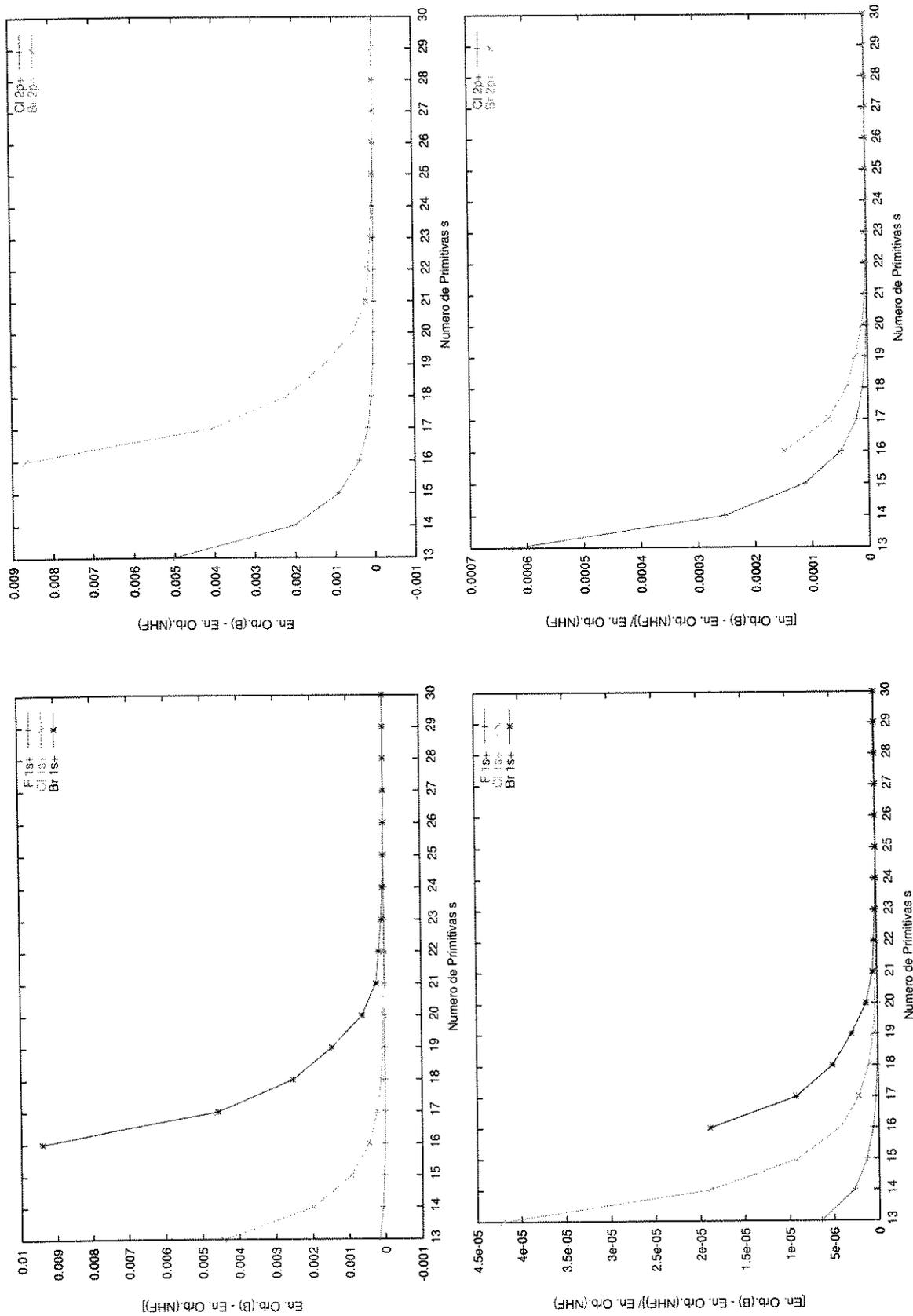


Figura 2.4: Valores de $\Delta\epsilon_{mm}$ para as energias dos spinors $1s_{1/2}$ e $2p_{3/2}$ para os halogênios. Na parte superior encontram-se os erros absolutos e na inferior os relativos.

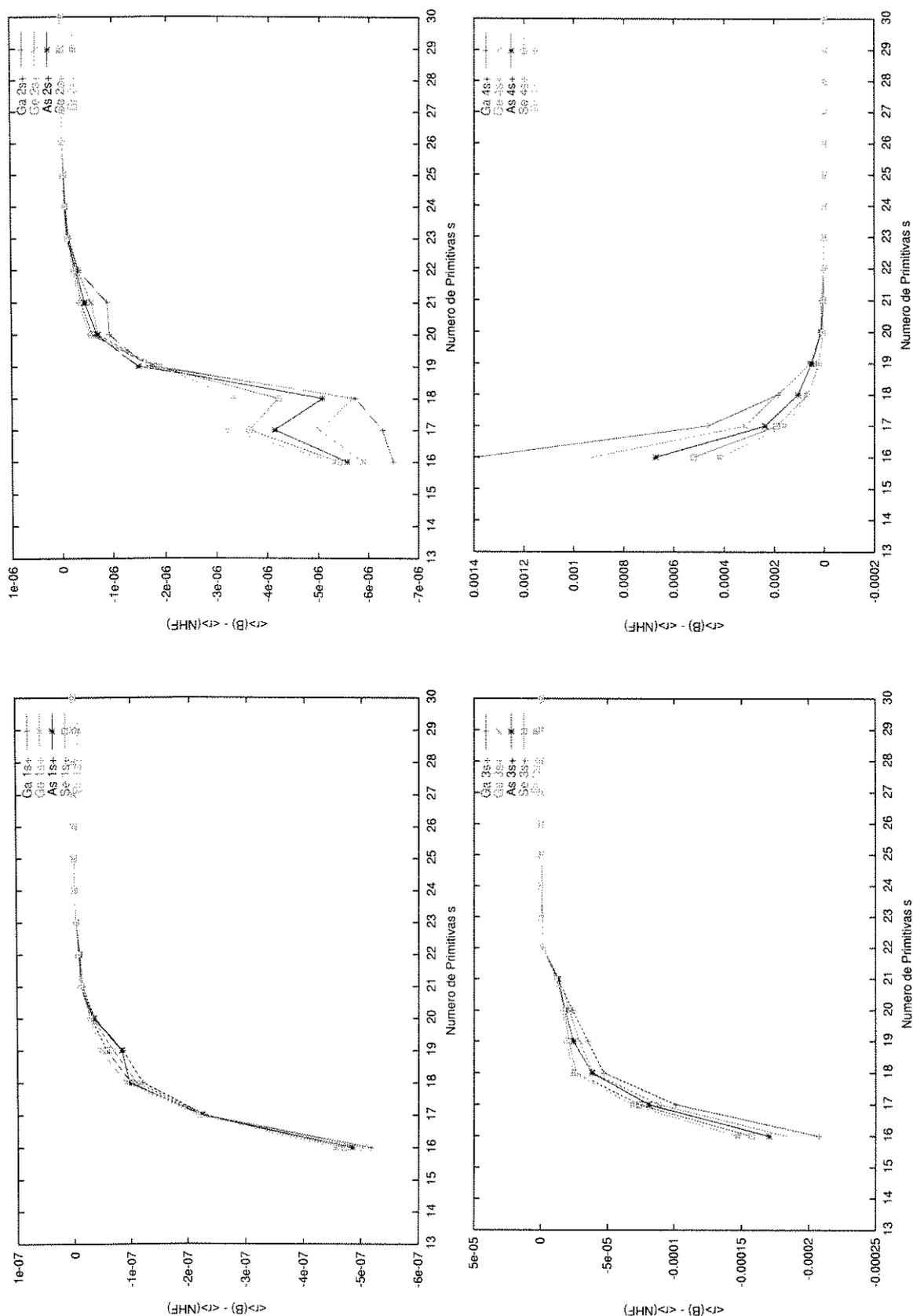


Figura 2.5: Variações em $\langle r \rangle$ para os spinors $s_{1/2}$ dos átomos do terceiro período

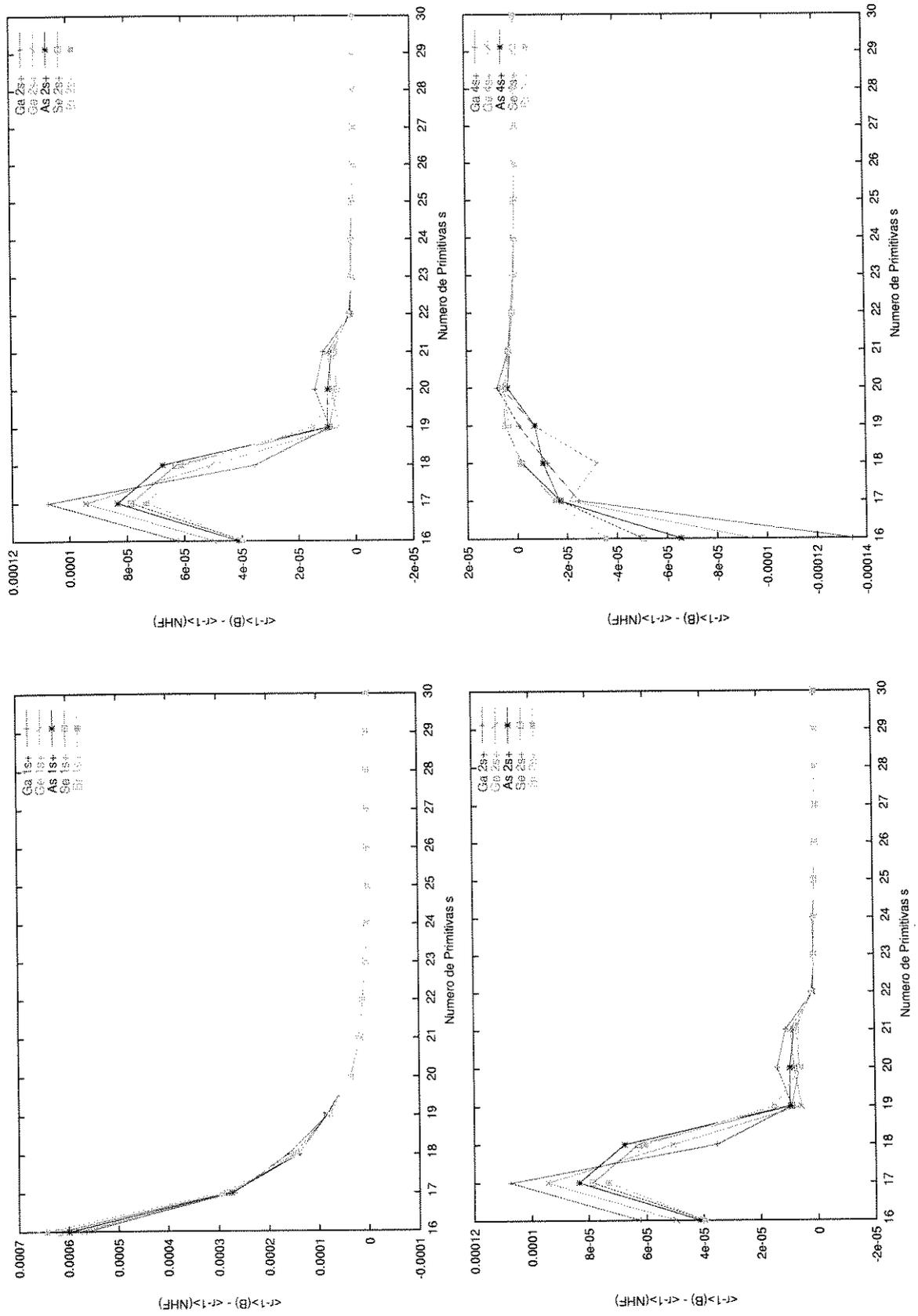


Figura 2.6: Variações em $\langle r^{-1} \rangle$ para os spinors $s_{1/2}$ dos átomos do terceiro período

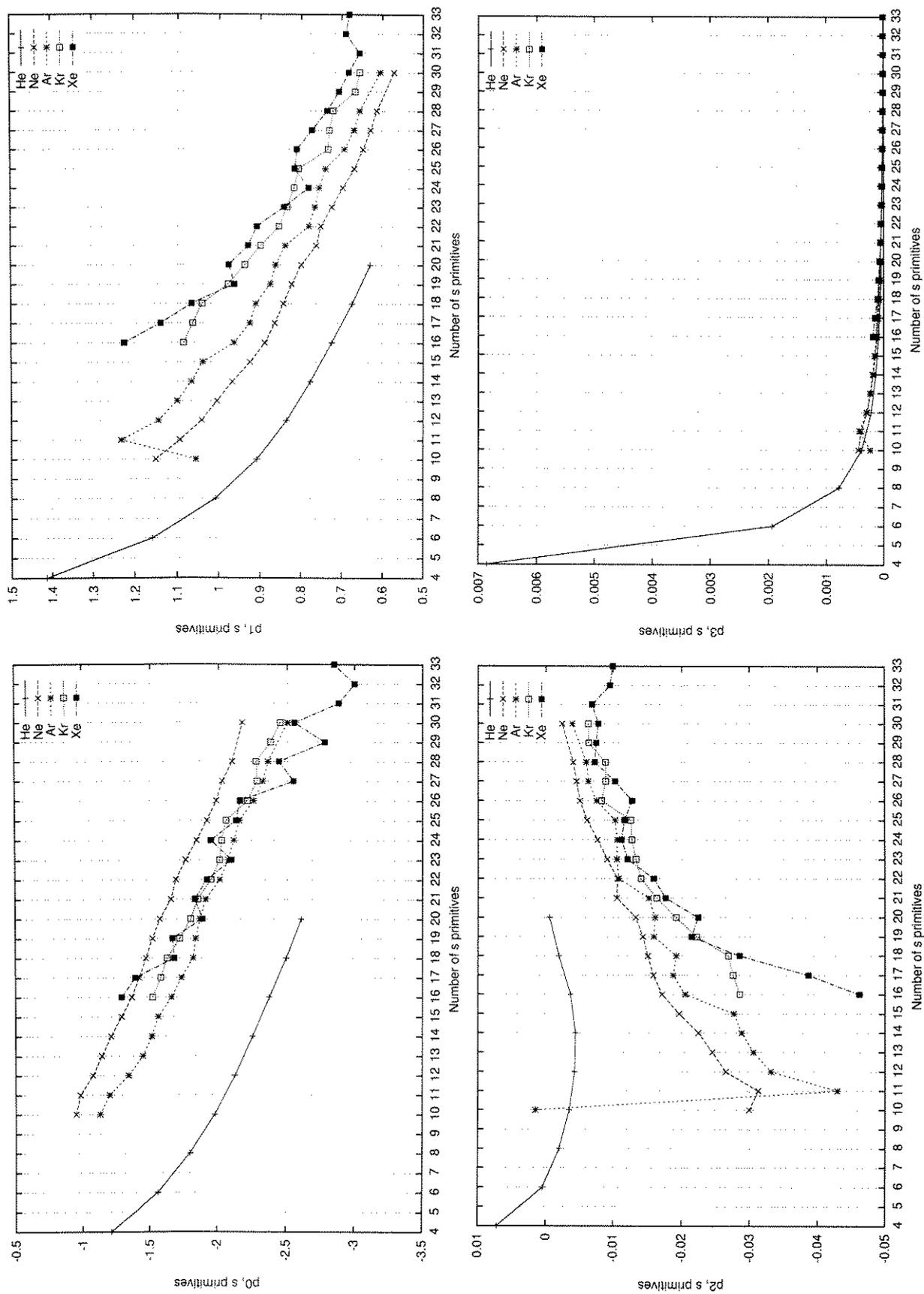


Figura 2.7: Comportamento dos parâmetros para as primitivas s otimizados para os gases nobres

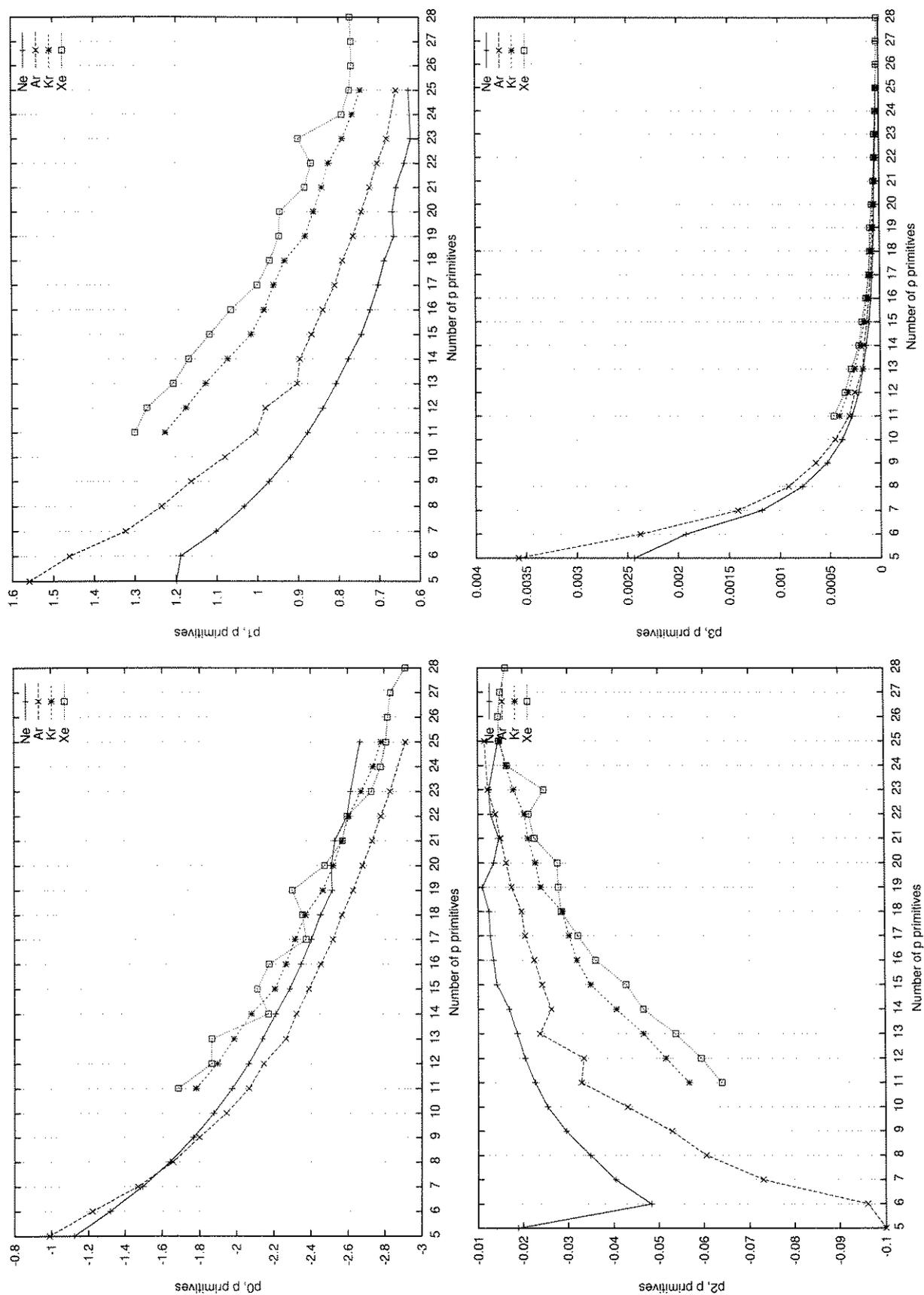


Figura 2.8: Comportamento dos parâmetros para as primitivas p otimizados para os gases nobres

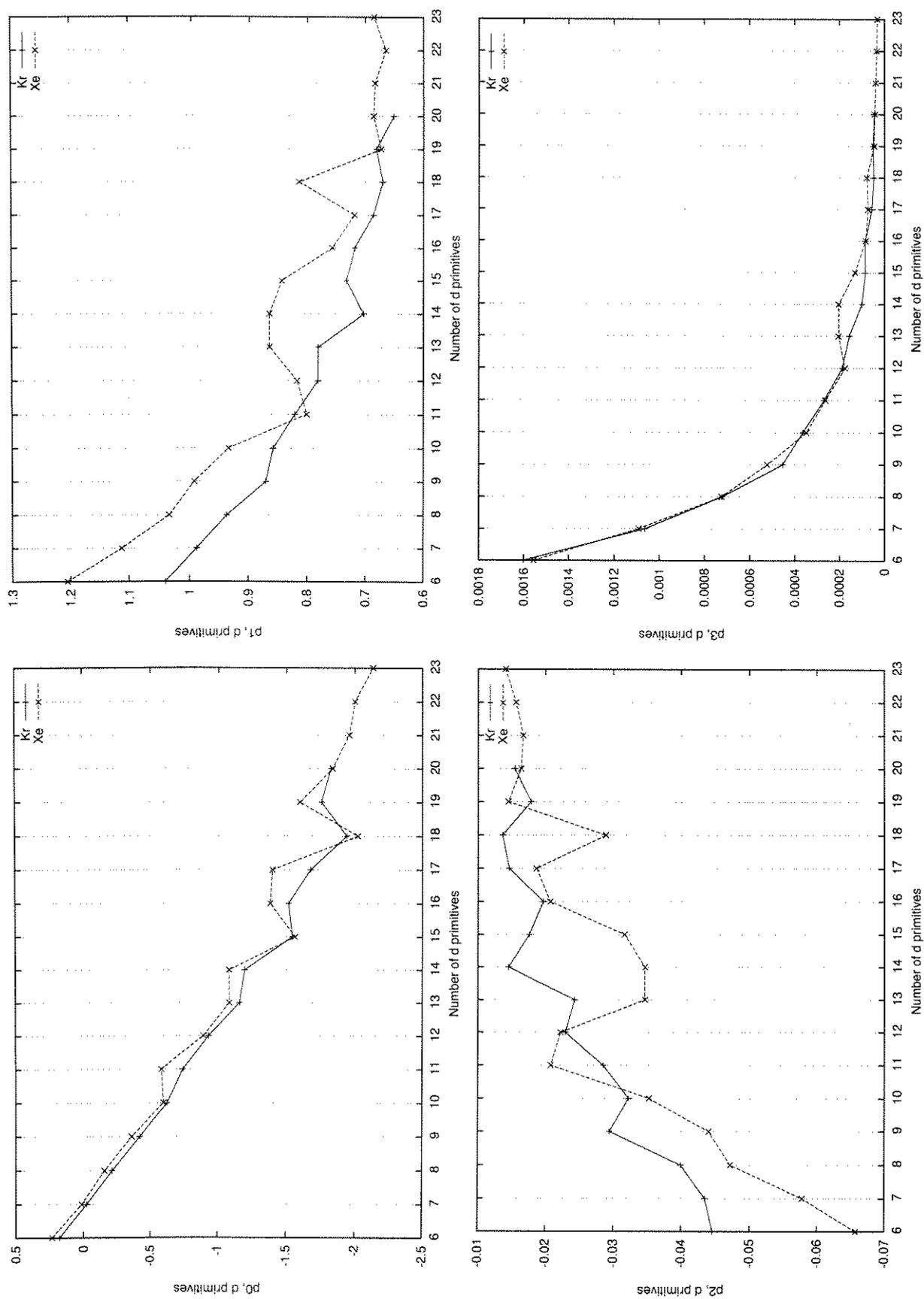


Figura 2.9: Comportamento dos parâmetros para as primitivas d otimizados para os gases nobres

Para os valores médios de outras potências de \mathbf{r} não foi possível fazer comparações com valores de referência pois estes não estão disponíveis. Podemos, no entanto, afirmar que há uma grande variação para os conjuntos de base pequenos e esta variação, a exemplo da discutida acima, diminui drasticamente para bases de tamanho grande e intermediário. Se levarmos em conta as características destes operadores, podemos inferir que, para $\Delta\langle\mathbf{r}^{-2}\rangle_{mn}$ devemos ter variações na região interna ainda maiores do que as observadas para $\Delta\langle\mathbf{r}^{-1}\rangle_{mn}$, e comportamentos correspondentes podem ser esperados para as potências positivas de $\langle\mathbf{r}\rangle_{mn}$.

2.3.4 Parâmetros

O comportamento sistemático visto para os erros na energia total, energias dos spinors e nos valores médios é também observado para os conjuntos de parâmetros otimizados, como ilustrado para os gases nobres nas figuras 2.7 a 2.9. Destes gráficos percebe-se, primeiramente, que o comportamento dos parâmetros à medida que o número de primitivas aumenta em cada base aponta para uma crescente similaridade com o comportamento de uma série “even-tempered”. Isto deve-se à progressiva diminuição do valor absoluto dos parâmetros $p_{2,l}$ e $p_{3,l}$, cuja presença distingue a expressão utilizada daquela para a série “even-tempered”.

Outro aspecto digno de nota é a similaridade qualitativa do comportamento dos parâmetros para as primitivas s , p e d . Há uma razoável similaridade quantitativa entre alguns dos parâmetros, particularmente em relação à faixa de variação destes. Para $p_{1,l}$, os parâmetros variam dentro do intervalo $[1.5, 0.6]$, enquanto que para $p_{2,l}$ a variação se dá essencialmente dentro do intervalo $[-0.07, -0.01]$. Já para $p_{3,l}$ percebe-se uma tendência de deslocamento do intervalo para valores mais próximos de zero quando se passa de expoentes s para p e de p para d . Para $p_{0,l}$, por outro lado, para expoentes s e p se dá no intervalo $[-3, -1]$, enquanto que para os expoentes d este é $[-2, 0.25]$

Observa-se também maiores oscilações para os parâmetros associados aos expoentes d do que para aqueles associados aos expoentes s e p , o que deve ser resultado da menor influência dos orbitais d na energia atômica total. Além disso, percebe-se também um aumento da variação dos parâmetros com o aumento do número atômico, particularmente para $p_{0,l}$.

2.3.5 Comparação com Bases Relativísticas da Literatura

Para os elementos do terceiro período em diante existe um maior número de conjuntos de base explicitamente otimizados em ambiente relativístico publicados na literatura, o que permite uma avaliação mais crítica dos nossos resultados. Na tabela 2.1 temos uma comparação dos resultados obtidos neste período com os de bases DZ[51] e TZ[52] de Dyll, completamente otimizadas em nível relativístico. Como esperado, devido à maior liberdade variacional, as bases completamente otimizadas apresentam resultados melhores do que os de bases obtidas com séries geométricas. Apesar disso, cabe ressaltar que a diferença entre os resultados de Dyll e os nossos tende a diminuir à medida que o número atômico aumenta dentro de um mesmo período, devido à menor variação dos erros dos conjuntos de base desenvolvidos aqui ao longo dos períodos.

Tabela 2.1: Diferenças de energias entre os resultados de Dyll para suas bases DZ[51] e TZ[52], e bases de tamanhos similares (Bases 1 e 2) otimizadas nesta etapa de trabalho. Os valores de ΔE encontram-se em milihartrees.

	Base DZ[51]	ΔE_{DZ}	Base TZ[52]	ΔE_{TZ}	Base 1	ΔE_1	Base 2	ΔE_2
Ga	15s11p6d	39.593	23s16p9d	0.650	16s11p6d	44.810	22s17p12d	0.397
Ge	15s11p6d	41.039	23s16p9d	0.666	16s11p6d	46.190	22s17p12d	0.413
As	15s11p6d	43.318	23s16p9d	0.700	16s11p6d	48.225	22s17p12d	0.435
Se	15s11p6d	46.256	23s16p9d	0.748	16s11p6d	50.754	22s17p12d	0.458
Br	15s11p6d	49.848	23s16p9d	0.807	16s11p6d	53.825	22s17p12d	0.490
Kr	15s11p6d	53.933	23s16p9d	0.873	16s11p6d	57.341	22s17p12d	0.523
In	19s15p9d	28.654	28s21p14d	0.294	19s14p9d	74.782	27s22p17d	0.265
Sn	19s15p9d	28.916	28s21p14d	0.306	19s14p9d	62.548	27s22p17d	0.235
Sb	19s15p9d	29.678	28s21p14d	0.322	19s14p9d	67.519	27s22p17d	0.248
Te	19s15p9d	30.734	28s21p14d	0.342	19s14p9d	69.943	27s22p17d	0.238
I	19s15p9d	32.245	28s21p14d	0.365	19s14p9d	68.344	27s22p17d	0.242
Xe	19s15p9d	33.952	28s21p14d	0.391	19s14p9d	74.660	27s22p17d	0.251

Outra comparação interessante, também com bases completamente otimizadas, é mostrada na tabela 2.2, em que as bases de Fægri[44] são comparadas com as bases de maior similaridade de tamanho desenvolvidas aqui. Devido às peculiaridades das bases de Fægri, onde os expoentes s, d, g, \dots e p, f, h, \dots são compartilhados entre si, a comparação deve ser feita com bastante cuidado, pois há uma perda de liberdade variacional neste caso. Outro aspecto que dificulta um pouco a comparação é que as bases, via de regra, são de tamanhos distintos daquelas desenvolvidas aqui e, além disso, encontram-se em uma região em que a energia varia muito com o tamanho da base e, portanto, algumas primitivas a mais ou a menos fazem grande diferença na energia total.

Para potássio e cálcio, que não possuem orbitais d preenchidos, a comparação de métodos é direta, e percebe-se que com as séries geométricas deste trabalho é possível obter resultados de qualidade semelhante à das bases completamente otimizadas, embora ainda maiores do que as bases completamente otimizadas na ordem de 35–50%. Este percentual parece se manter ao passarmos para o quarto período e aumenta para o quinto período, embora nossos resultados neste caso ainda não sejam definitivos

Tabela 2.2: Diferenças de energias entre os resultados de Fægri[44] e bases de tamanhos similares otimizadas nesta etapa de trabalho. Os valores de ΔE encontram-se em milhartrees.

	Base Fægri[44]	ΔE_F	Base (este trab.)	ΔE_m eq. (4.5)
K	19s14p	0.3	19s14p	0.5
Ca	19s14p	0.3	19s14p	0.6
Ga	19s16p9d	2.8	19s14p9d	3.6
Ge	19s16p9d	2.8	19s14p9d	3.7
As	19s16p9d	2.8	19s14p9d	4.0
Se	19s16p9d	2.8	19s14p9d	4.2
Br	19s16p9d	2.8	19s14p9d	4.5
Kr	19s16p9d	3.0	19s14p9d	4.9
Rb	20s16p9d	3.8	20s15p10d	6.5
Sr	20s16p9d	3.7	20s15p10d	7.9
In	20s18p11d	9.5	21s16p11d	14.8
Sn	20s18p11d	9.6	21s16p11d	15.0
Sb	20s18p11d	9.8	21s16p11d	15.0
Te	20s18p11d	9.9	21s11p11d	15.7
I	20s18p11d	10.0	21s16p11d	15.7
Xe	20s18p11d	10.2	21s16p11d	16.9

Por fim, comparamos na tabela 2.3 nossos resultados com aqueles para as bases completamente otimizadas de Matsuoka e colaboradores[53]. A comparação neste caso deve passar necessariamente pelas diferenças de energia, uma vez que um modelo nuclear diferente foi utilizado para elementos mais pesados é dificultada uma vez que no caso de Matsuoka os conjuntos de base para $l+$ e $l-$ (em que $l+$ e $l-$ correspondem aos spinors com $j = l+1/2$ e $j = l-1/2$, respectivamente) são otimizados em separado, aumentando significativamente a flexibilidade variacional dos cálculos HF-SCF. Esta peculiaridade é significativa quanto maior a diferenciação de $l+$ e $l-$ pelo acoplamento spin-órbita.

Apesar das diferenças, pode-se perceber que os resultados obtidos apresentam boa concordância com os de Matsuoka, particularmente para os elementos mais leves, em que não há diferenças significativas nos spinors $l+$ e $l-$. Para os elementos do terceiro e quarto períodos, por outro lado, a diferença entre os resultados começa a aumentar, sendo máxima para os átomos mais pesados.

Apesar deste comportamento, observa-se que os erros até o terceiro período são consistentes com o que foi observado em outras comparações, sendo da ordem de 30-50% maiores do que os das bases completamente otimizadas.

Tabela 2.3: Diferenças de energias para os conjuntos de base relativísticos obtidas neste trabalho e os de Matsuoka[53] para átomos do primeiro ao quarto período.

	Base	ΔE_m eq. (4.5)	Base	ΔE_m (ref. [53])
Li	12s	0.045	12s	0.032
Be	12s	0.087	12s	0.057
B	12s7p	0.153	12s8p	0.098
C	12s7p	0.267	12s8p	0.159
N	12s7p	0.440	12s8p	0.245
O	12s7p	0.678	12s8p	0.362
F	12s7p	1.027	12s8p	0.517
Ne	12s7p	1.490	12s8p	0.718
Na	16s11p	0.281	16s8p	0.394
Mg	16s11p	0.345	16s8p	0.489
Al	16s11p	0.632	16s11p	0.448
Si	16s11p	0.746	16s11p	0.535
P	16s11p	0.841	16s11p	0.644
S	16s11p	0.963	16s11p	0.775
Cl	16s11p	1.120	16s11p	0.921
Ar	16s11p	1.327	16s11p	1.081
K	18s13p	1.034	20s11p	0.693
Ca	18s13p	1.176	20s11p	0.742
Ga	20s15p10d	1.700	20s15p9d	1.190
Ge	20s15p10d	1.766	20s15p9d	1.248
As	20s15p10d	1.872	20s15p9d	1.328
Se	20s15p10d	1.981	20s15p9d	1.425
Br	20s15p10d	2.123	20s15p9d	1.537
Kr	20s15p10d	2.279	20s15p9d	1.620
Rb	22s17p12d	1.559	22s15p9d	1.519
Sr	22s17p12d	1.537	22s15p9d	1.480
In	22s17p12d	6.917	22s18p12d	1.936
Sn	22s17p12d	7.203	22s18p12d	2.304
Sb	22s17p12d	7.201	22s18p12d	2.159
Te	22s17p12d	7.524	22s18p12d	2.265
I	22s17p12d	7.843	22s18p12d	2.367
Xe	22s17p12d	8.050	22s18p12d	2.456

2.4 Conclusões

Neste capítulo apresentamos um procedimento para a obtenção de sequências sistemáticas de conjuntos de base relativísticos em nível SCF baseado na utilização de séries geométricas para a definição dos expoentes de funções primitivas.

Os resultados para as energias totais e orbitais mostraram tendências claras de melhoria sistemática com o aumento dos conjuntos de base. Para os conjuntos de base estudados, estas grandezas apresentam taxas de convergência muito similares entre elementos pertencentes a um mesmo bloco e entre os dois blocos, embora esta taxa sera ligeiramente menor para o bloco s do que para o bloco p .

Para os valores médios de operadores de posição também se observa uma tendência de melhoria sistemática em função do aumento dos conjuntos de base. No entanto, para estas propriedades ocorrem, em alguns casos, uma grande variação nos erros destas propriedades para bases pequenas, antes que sejam observadas melhorias sistemáticas para conjuntos de base de tamanho intermediário a grande.

Observa-se também regularidade no comportamento dos parâmetros otimizados e, embora o comportamento destes apresente as mesmas tendências qualitativas com o aumento do número atômico, a variação destes é maior para os elementos mais pesados em relação aos mais leves.

Capítulo 3

Funções de Polarização para Bases Relativísticas

Investiga-se aqui a adequação de um procedimento para a obtenção de funções de polarização em ambiente relativístico, similar ao utilizado por Dunning para a construção dos conjuntos de base “Correlation-Consistent” não relativísticos. Este procedimento é baseado na otimização de parâmetros de uma série geométrica “even-tempered” a partir da minimização da energia atômica total obtida em cálculos (MR)CISD. Se comparado ao procedimento de Dunning, o proposto aqui apresenta como vantagem principal ser possível a otimização de funções de polarização de diversos momentos angulares de forma independente entre si. Os resultados para o bloco p indicam uma discreta melhora nos valores de energias atômicas com a otimização em ambiente relativístico, embora ocorra uma grande similaridade entre os parâmetros obtidos desse modo e em ambiente não relativístico. Para o bloco s os resultados da otimização utilizando diferentes espaços ativos ainda são preliminares, mas apontam para uma grande variação nos resultados dependendo do procedimento utilizado, com expoentes mais difusos sendo obtidos quando espaços ativos do tipo ns^m ou estados de diferentes valores de J são usados para obter as energias correlacionadas.

3.1 Introdução

Além das bases SCF, como as apresentadas no capítulo anterior, para cálculos moleculares devem ser utilizadas também funções de polarização, de modo a permitir uma maior flexibilidade às funções de onda em casos como a formação de ligações químicas, e de processos como a ionização de espécies ou a interação com campos elétricos e magnéticos[62, 63, 64].

Existem alguns procedimentos bastante desenvolvidos dentro do formalismo não relativístico para a obtenção de funções de polarização e, dentre eles, o método estabelecido por Dunning na obtenção das bases “Correlation-Consistent”[10, 65, 66, 67], merece destaque devido ao seu caráter sistemático na determinação dos expoentes das funções de correlação primitivas e pela relativa simplicidade das bases resultantes, se comparadas a bases como as ANO introduzidas por Almlöf e

Taylor[11].

Os conjuntos de base "Correlation-Consistent" foram desenvolvidos primeiramente para tratar da correlação dos elétrons de valência dentro do formalismo não relativístico e, portanto, sua disponibilidade é limitada para átomos dos blocos p até o terceiro período (exceto para bases utilizadas em conjunto com pseudopotenciais[68, 69, 70], para as quais metais de transição e elementos $4p$, $5p$ e $6p$ são cobertos) com qualidade de duplo a quintuplo ou sextuplo zeta. A extensão destes conjuntos para o tratamento da correlação de elétrons internos, por sua vez, ainda é restrita aos elementos mais leves[71, 72].

Assim como para as bases SCF, há também uma grande deficiência na disponibilidade de conjuntos de funções de polarização adequados a cálculos relativísticos moleculares. Funções de polarização obtidas em ambiente relativístico para uso com o formalismo de quatro componentes só existem no momento para os elementos do bloco p a partir do terceiro período com qualidade duplo e triplo zeta[51, 52] e para os elementos $5d$ com qualidade até quadruplo zeta[73].

Esta deficiência é particularmente séria visto que, da experiência em cálculos não relativísticos para diversas propriedades, percebe-se que bases de qualidade quadruplo zeta ou melhores são usualmente mais indicadas para se obter resultados dentro da faixa de "precisão química", ou seja, apresentando discrepâncias em relação a resultados experimentais abaixo de 1 kcal/mol. Além disso, bases de qualidade quintuplo zeta ou superior tornam-se necessárias para uma melhor extrapolação para o limite de base completa.

Uma forma imediata de aliviar esta falta de conjuntos de base seria a de combinar bases SCF relativísticas e funções de polarização obtidas por métodos não relativísticos. Esta abordagem permitiria uma considerável economia de tempo e recursos computacionais já que não seria necessário reotimizar todas os conjuntos de base, além de fazer com que pelo menos os elementos $4p$ fossem tratados de forma mais precisa de forma imediata, até que funções de polarização mais adequadas fossem desenvolvidas para estes elementos, bem como para aqueles átomos em que não existem bases não relativísticas disponíveis, como para o bloco s e os elementos $5p$ e $6p$.

Esta abordagem, no entanto, deve ser avaliada cuidadosamente, visto que não há garantias de que haja coincidência entre os melhores expoentes nos dois casos. Além disso, para elementos mais pesados, como para o terceiro período em diante, há a possibilidade de spinors mais internos contribuírem em uma ligação considerada de valência, devido à expansão dos spinors d e f que os aproxima dos spinors de valência, o que demanda que os conjuntos de correlação de valência sejam suplementados de funções de polarização.

Desse modo, neste capítulo discutimos procedimentos para a obtenção de funções de polarização em ambiente relativístico para um conjunto restrito de átomos, visando tanto a validação deste procedimento quando uma avaliação da adequação em se utilizar conjuntos de polarização obtidos dentro do formalismo não relativístico em cálculos relativísticos, com o objetivo de ter em breve conjuntos de funções de polarização para uso com as bases SCF já desenvolvidas para os elementos dos blocos s e p .

3.2 Aspectos Computacionais

O procedimento utilizado na otimização das funções de polarização é bastante similar ao introduzido por Dunning e colaboradores para a construção dos conjuntos de base “Correlation Consistent” para a correlação de valência. Assim, os expoentes são obtidos através da otimização dos parâmetros (α, β) de uma série “even-tempered”,

$$\zeta_j = \alpha\beta^{(i-1)}, \quad i = 1, \dots, N_l, \quad (3.1)$$

sendo N_l o número de primitivas de momento angular l do conjunto de polarização, em relação às energias totais (MR)CISD atômicas. O método de otimização utilizado foi o simplex de Nelder e Mead[57], a exemplo das bases SCF apresentadas no capítulo anterior. Devido ao menor número de parâmetros (α e β) para a série “even-tempered” e do reduzido número de primitivas (foram consideradas até o momento, no máximo 6 primitivas d , 5 primitivas f e 4 primitivas g e 3 primitivas h), o número de iterações para a convergência da otimização é bem menor (cerca de 30–50) do que para as bases SCF. Apesar disso, ainda é necessário reinicializar o simplex após a convergência com vértices ligeiramente diferentes do melhor vértice de cada etapa para evitar mínimos locais na otimização. Aqui determinou-se que de três a quatro reinicializações são necessárias.

Algumas diferenças entre os procedimentos de Dunning e os utilizados aqui são dignas de nota: em primeiro lugar, as energias (MR)CISD obtidas aqui são oriundas de um programa atômico desenvolvido por Dyal[74], denominado RAMCI. Neste programa é possível utilizar orbitais oriundos de cálculos numéricos obtidos com o programa GRASP[75, 76], bem como funções gaussianas, ou a combinação de ambos. Aqui decidiu-se utilizar os orbitais numéricos para os spinors ocupados, e funções gaussianas para descrever as funções de polarização. Desse modo busca-se evitar que os erros de truncamento associados a conjuntos de base SCF possam influenciar a determinação dos expoentes de polarização.

Outra característica do programa RAMCI útil para a otimização é a capacidade de utilizar funções de diferentes momentos angulares de forma independente. Desse modo, a otimização é feita apenas com um determinado tipo de função de polarização (d, f, g, h, \dots) por vez, o que diminui consideravelmente o tempo de cálculo se comparado à metodologia de Dunning, em que, na otimização de funções de momento angular l as primitivas de momento angular $l-1, l-2, \dots$ previamente otimizadas são incluídas no cálculo.

Por tratar-se de um código atômico, as funções de onda são especificadas pelo momento angular total J e pela paridade Π . É possível obter-se funções de onda e energias para estados dados por um mesmo conjunto de valores de J e Π , bem como permitir que as energias seja dadas por uma média de estados com diferentes valores de J . No caso dos átomos do bloco p considerados (O, S, Se, Te), para os quais a camada de valência é do tipo ns^2np^4 , é necessário efetuar cálculos SCF que considerem a média de estados possíveis oriundos destas configurações para uma descrição adequada das diversas possibilidades de acoplamento spin-órbita em cálculos posteriores. Assim, os cálculos CI utilizam como referência as configurações possíveis dentro do espaço ativo ns^2np^4 , o

que corresponde a ter $J = 0, 1, 2$ como valores permitidos de momento angular e paridade par e ter como energia atômica a média de estados de diferentes J .

Já para os elementos do bloco s considerados (Cs e Ba), a camada de valência é nominalmente do tipo ns^m , $m = 1, 2$, com os respectivos estados fundamentais sendo bem definidos por uma configuração apenas em nível SCF, e apresentando $J = 1/2$ e $J = 0$. Apesar disso, devido à possível importância da camada interna $(n-1)s^2(n-1)p^6$ na correlação eletrônica, os espaços ativos ns^m e $(n-1)s^2(n-1)p^6ns^m$, $m = 1, 2$ foram considerados. Ademais, para cada um destes espaços ativos foram utilizadas duas possibilidades na definição de J nos cálculos CI: (a) utilizar os valores da configuração de referência ($J = 1/2$ para Cs e $J = 0$ para Ba) e fazer a otimização em relação à energia correspondente ao estado de referência; e (b) permitir todos os valores possíveis para um dado conjunto de base e otimizar os expoentes tomando a energia como a resultante da média dos primeiros estados para cada valor de J . Esta segunda alternativa foi explorada para permitir que houvesse interação entre as configurações de referência do tipo ns^1 e aquelas em que este elétron é excitado para spinors construídos a partir de funções de polarização de momento angular maior que $l = 0$, e para observar o efeito da inclusão de estados de grande momento angular na otimização.

3.3 Resultados e Discussão

Antes de iniciarmos a discussão dos resultados, convém definir as duas grandezas que servirão de comparação entre os conjuntos de base: (a) a energia de correlação E_{corr} para um dado conjunto de polarização,

$$E_{\text{corr}} = E_{\text{CI}} - E_{\text{GRASP}} \quad (3.2)$$

em que E_{CI} é a energia atômica obtida do cálculo (MR)CISD com as funções de polarização e E_{GRASP} a energia atômica calculada numericamente pelo programa GRASP, ou seja, a energia correspondente a um cálculo Hartree-Fock com um conjunto de base SCF completo; e (b) o incremento da energia de correlação com a inclusão de uma primitiva de um dado momento angular ao conjunto já existente, $\Delta E_{k,k-1}$,

$$\Delta E_{k,k-1} = E_{\text{corr},k} - E_{\text{corr},k-1}, \quad (3.3)$$

em que $k = 1, \dots, N_l$ é o índice da k -ésima primitiva adicionada ao conjunto de polarização e N_l é o número total de primitivas de momento angular l .

3.3.1 Bloco p

Os resultados das otimizações para átomos da família do oxigênio (O, S, Se, Te) são mostrados na tabela 3.1. Uma primeira tendência percebida destes resultados é a de que, com o aumento do número atômico, ocorre uma diminuição gradual dos valores de α para os conjuntos com o mesmo número de primitivas, indicando um movimento em direção a primitivas mais difusas, que acompanha o comportamento das funções radiais dos spinors ocupados, mostradas na tabela 3.3. Ocorre também uma diminuição progressiva dos valores de β para conjuntos de mesmo tamanho

com o aumento do número atômico.

Tabela 3.1: Parâmetros da série “even-tempered” (α, β), energias atômicas totais (E , em hartrees), energias de correlação (E_{corr} , em milihartrees), e diminuições de energia com a inclusão de primitivas ($\Delta E_{k,k-1}$, em milihartrees) para as séries even-tempered com diferentes números de primitivas d, f, g e h , otimizados neste trabalho.

Átomo	Primitivas	α	β	E	E_{corr}	$\Delta E_{k,k-1}$	
O	1d	1.0957	—	-74.883911	-58.92	-58.92	
	2d	0.6345	3.6344	-74.896119	-71.13	-12.21	
	3d	0.4125	2.8987	-74.898195	-73.20	-2.07	
	4d	0.3183	2.6775	-74.898638	-73.65	-0.45	
	1f	1.3724	—	-74.832566	-7.58	-7.58	
	2f	0.7828	3.3057	-74.834530	-9.54	-1.96	
	3f	0.6519	2.2026	-74.834929	-9.94	-0.40	
	1g	1.8890	—	-74.826232	-1.25	-1.25	
	2g	1.1810	2.7306	-74.826669	-1.68	-0.43	
	1h	2.2933	—	-74.825444	-0.46	-0.46	
	S	1d	0.4535	—	-398.672897	-74.96	-74.96
		2d	0.2806	2.1526	-398.680824	-82.89	-7.93
3d		0.2235	2.6588	-398.685087	-87.15	-4.26	
4d		0.1721	2.4351	-398.685493	-87.56	-0.41	
1f		0.5112	—	-398.608849	-10.91	-10.91	
2f		0.3284	2.0277	-398.610424	-12.49	-1.58	
3f		0.2209	2.1885	-398.611028	-13.09	-0.60	
1g		0.7058	—	-398.599702	-1.77	-1.77	
2g		0.3906	2.3397	-398.600131	-2.20	-0.43	
1h		0.8578	—	-398.598586	-0.65	-0.65	
Se		1d	0.3461	—	-2428.651343	-63.06	-63.06
		2d	0.2053	2.7391	-2428.658022	-69.74	-6.68
	3d	0.1451	2.2081	-2428.658500	-70.22	-0.48	
	4d	0.1254	1.8875	-2428.658583	-70.30	-0.08	
	1f	0.4242	—	-2428.600064	-11.78	-11.78	
	2f	0.2507	2.7291	-2428.602066	-13.79	-2.01	
	3f	0.1850	2.1414	-2428.602333	-14.05	-0.26	
	1g	0.5817	—	-2428.590164	-1.88	-1.88	
	2g	0.3337	2.0517	-2428.590581	-2.30	-0.42	

Continua na próxima página

Tabela 3.1: Funções de Polarização(cont.)

Átomo	Primitivas	α	β	E	E_{corr}	$\Delta E_{k,k-1}$
Te	1h	0.7081	—	-2428.588974	-0.69	-0.69
	1d	0.2476	—	-6793.753818	-54.84	-54.85
	2d	0.1518	2.5428	-6793.758298	-59.32	-4.48
	3d	0.1120	2.0554	-6793.758607	-59.63	-0.29
	4d	0.1065	1.8404	-6793.758704	-59.73	-0.10
	1f	0.3205	—	-6793.712036	-13.06	-13.06
	2f	0.2334	1.7391	-6793.713502	-14.52	-1.46
	3f	0.1476	2.1283	-6793.714315	-15.34	-0.82
	1g	0.4242	—	-6793.701034	-2.06	-2.06
	2g	0.3648	1.5239	-6793.701432	-2.45	-0.39
	1h	0.5136	—	-6793.699730	-0.75	-0.75

Assim como observado por Dunning para as bases não relativísticas, temos que os valores de $\Delta E_{k,k-1}$ diminuem de forma bastante rápida com o aumento do número de primitivas de um dado momento angular l , se buscarmos agrupar as funções de polarização de modo a ter funções apresentando valores similares para $\Delta E_{k,k-1}$, acabamos por obter conjuntos do tipo $1d, 2d1f, 3d2f1g, \dots$, também em concordância com o obtido por Dunning.

Se estes resultados forem comparados com aqueles obtidos para os parâmetros otimizados em ambiente não relativístico para Dunning, mostrados na tabela 3.2, pode-se perceber uma razoável semelhança entre os parâmetros α e β otimizados por Dunning utilizando energias CISD não relativísticas e os parâmetros correspondentes otimizados aqui utilizando energias CISD obtidas com o hamiltoniano de Dirac-Coulomb. Esta similaridade, é tanto maior quanto maior é o momento angular das primitivas em questão e, portanto, as maiores discrepâncias são vistas para os conjuntos $1d$ e $1f$. Esta similaridade entre os parâmetros acaba por traduzir-se em uma similaridade também entre os valores de E_{corr} e $\Delta E_{k,k-1}$, com diferenças entre E_{corr} menores que milihartrees e $\Delta E_{k,k-1}$ nas mesmas ordens de grandeza.

Tabela 3.3: Valores de $\langle r \rangle$ para os spinors de valência de elementos dos blocos s (Cs, Ba) e p (O, S, Se, Te) obtidos de cálculos numéricos com o programa GRASP. Para Cs e Ba são mostrados também os spinors sp da primeira camada abaixo da valência.

Átomo	Spinor	$\langle r \rangle$
O	$2s_{1/2}$	1.1394909
	$2p_{1/2}$	1.2379144

Continua na próxima página

Tabela 3.3: Valores de $\langle r \rangle$

Átomo	Spinor	$\langle r \rangle$
	$2p_{3/2}$	1.2396524
S	$3s_{1/2}$	1.7140796
	$3p_{1/2}$	2.0632367
	$3p_{3/2}$	2.0719213
Se	$4s_{1/2}$	1.8374215
	$4p_{1/2}$	2.2718726
	$4p_{3/2}$	2.3166638
Te	$5s_{1/2}$	2.1413692
	$5p_{1/2}$	2.5984645
	$5p_{3/2}$	2.7164691
Cs	$5s_{1/2}$	1.7700759
	$5p_{1/2}$	2.0289159
	$5p_{3/2}$	2.1192216
	$6s_{1/2}$	6.0845325
Ba	$5s_{1/2}$	1.6567276
	$5p_{1/2}$	1.8704454
	$5p_{3/2}$	1.9505519
	$6s_{1/2}$	5.0833973

Para o átomo de selênio e telúrio é possível também uma comparação com os resultados relativísticos de Dyll para bases DZ e TZ, mostrados na tabela 3.4, indica uma maior concordância entre os resultados do que a observada entre as funções de polarização obtidas aqui e as de Dunning, apesar destas diferenças continuarem sendo relativamente pequenas, e os resultados obtidos aqui. Uma origem possível para as pequenas diferenças observadas nos parâmetros otimizados pode estar nas características das superfícies de potencial em função dos parâmetros otimizáveis, que é bastante plana na região dos melhores parâmetros, como pode ser visto nos gráficos da figura ??, que apresenta os valores de energia em função dos parâmetros α e β durante a otimização simplex para o conjunto $2d$ do átomo de selênio. Neste caso, para uma faixa de parâmetros relativamente extensa ($\alpha = [.19; .21]$, $\beta = [2.6, 2.8]$), os valores de energia são quase degenerados, com diferenças da ordem de 0.1 milihartee. Esta característica das superfícies de energia, que é vista para outros conjuntos com duas ou mais primitivas, pode afetar negativamente o processo de otimização e evitar que o mínimo global seja atingido.

Tabela 3.2: Parâmetros para a série “even-tempered” (α, β), energias atômicas totais (E , em hartrees), energias de correlação (E_{corr} , em milihartrees), e diminuições de energia com a inclusão de primitivas ($\Delta E_{k,k-1}$, em milihartrees) para as séries even-tempered com diferentes números de primitivas d, f, g e h para as bases “Correlation-Consistent”.

Átomo	Primitivas	α	β	E	E_{corr}	$\Delta E_{k,k-1}$
O	1d	1.185	—	-74.883661	-58.67	-58.67
	2d	0.645	3.588	-74.896099	-71.13	-12.43
	3d	0.447	2.924	-74.898216	-73.23	-2.12
	4d	0.334	2.521	-74.898632	-73.64	-0.42
	1f	1.428	—	-74.832557	-7.57	-7.57
	2f	0.859	3.104	-74.834507	-9.52	-1.95
	3f	0.611	2.652	-74.835002	-10.02	-0.50
	1g	1.846	—	-74.826231	-1.25	-1.25
	2g	1.114	2.870	-74.826667	-1.68	-0.43
	S	1d	0.479	—	-398.672686	-74.75
2d		0.269	3.045	-398.683887	-85.95	-11.20
3d		0.203	2.481	-398.685065	-87.13	-1.17
4d		0.201	2.503	-398.685512	-87.58	-0.44
1f		0.557	—	-398.608770	-10.83	-10.83
2f		0.335	2.593	-398.610724	-12.79	-1.95
3f		0.246	2.077	-398.611021	-13.09	-0.29
1g		0.683	—	-398.599700	-1.76	-1.76
2g		0.411	2.136	-398.600123	-2.19	-0.42
1h		0.866	—	-398.600258	-2.32	-2.32
Se	1d	0.3638	—	-2428.651187	-62.91	-62.91
	2d	0.215	2.700	-2428.657986	-69.71	-6.79
	3d	0.158	2.160	-2428.658491	-70.21	-0.50
	4d	0.1465	2.102	-2428.658576	-70.30	-0.08
	1f	0.462	—	-2428.599976	-11.70	-11.70
	2f	0.284	2.499	-2428.602023	-13.74	-2.04
	3f	0.212	2.034	-2428.602323	-14.04	-0.30
	1g	0.570	—	-2428.590164	-1.89	-1.89
	2g	0.385	2.248	-2428.590630	-2.35	-0.46
	1h	0.722	—	-2428.588974	-0.69	-0.69

Tabela 3.4: Parâmetros para a série “even-tempered” (α, β), energias atômicas totais (E , em hartrees), energias de correlação (E_{corr} , em milihartrees), e diminuições de energia com a inclusão de primitivas ($\Delta E_{k,k-1}$, em milihartrees) para as bases de Dyall para selênio e telúrio

Átomo	Primitivas	α	β	E	E_{corr}	$\Delta E_{k,k-1}$
Se	1d	0.3657		-2428.651152	-62.878	-62.878
	2d	0.2126	2.7032	-2428.657998	-69.723	-6.846
	1f	0.4627		-2428.599973	-11.699	-11.699
Te	1d	0.2593		-6793.753694	-54.721	-54.721
	2d	0.1618	2.4865	-6793.758266	-59.292	-4.572
	1f	0.3438		-6793.711965	-12.992	-12.992

3.3.2 Bloco s

Os resultados para as otimizações utilizando os espaços ativos $(n-1)s^2(n-1)p^6ns^m$ e s^m para os átomos de cério e bário são mostradas na tabela 3.5. Considerando inicialmente o espaço ativo $(n-1)s^2(n-1)p^6ns^m$ temos, para ambos os átomos, que os resultados para os cálculos em que apenas a energia da referência ($J = 1/2$ ou $J = 0$) é usada na otimização, os expoentes resultantes tendem a assumir valores maiores do que quando utilizamos energias obtidas de médias de estados. Esta tendência parece ser mais acentuada quanto menor for o número de primitivas no conjunto de funções de polarização. Esta diferença provavelmente decorre da inclusão de excitações em que dois elétrons são excitados para spinors de diferentes momentos angulares, resultando em valores altos de J , para os cálculos em que a média de energias é utilizada.

Um dos poucos casos em que podemos comparar estes resultados com trabalhos disponíveis na literatura para átomo de cério é para as funções $1d$, em que o trabalho de Glendening e colaboradores[77] fornece como expoente o valor $\alpha = 0.19$. Percebe-se que os resultados para a média de energia aproximam-se mais deste valor do que aqueles obtidos utilizando apenas a energia do estado de referência no procedimento de otimização, embora não seja possível afirmar se esta concordância é fortuita ou não.

Para o espaço ativo ns^m percebe-se uma tendência dos expoentes a serem bastante difusos para os dois átomos e a manterem-se concentrados uma região mais difusa mesmo com o aumento do conjunto de base. Embora para o cério não seja possível obter resultados utilizando a energia do estado de referência, pois não é possível fazer com que configurações excitadas com $J = 1/2$ e a configuração de referência interajam ao utilizarmos apenas funções de polarização com $l \neq 0$. Já para o bário percebe-se novamente que o uso da energia da média de estados na otimização traduz-se em expoentes mais difusos do que quando apenas a energia da referência é utilizada.

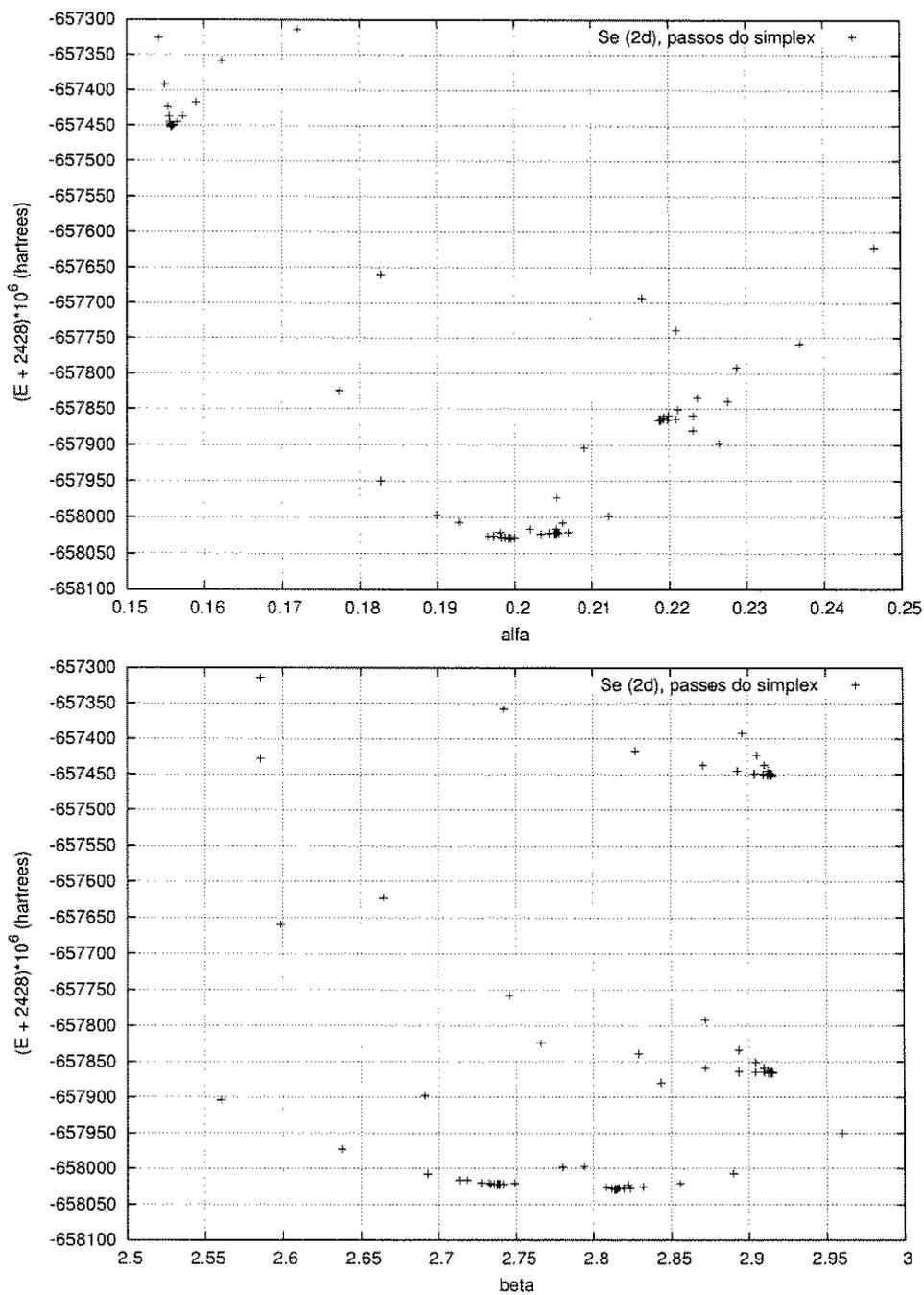


Figura 3.1: Comportamento da energia atômica total em função dos parâmetros α e β para o conjunto (2d) do selênio.

Tabela 3.5: Parâmetros para as séries “even-tempered” (α, β) com diferentes números de primitivas d, f, g e h , otimizados neste trabalho usando diferentes espaços ativos: (a) spinor 6s, energia da referência; (b) spinor 6s, energia de média de estados; (c) spinors 5s5p6s, energia da referência; (d) spinors 5s5p6s, energia de média de estados. (nd = resultado não disponível)

Átomo	primitivas	Espaço Ativo (a)			Espaço Ativo (b)		
		α	β	E	α	β	E
Cs	1d	nd	nd	nd	0.01586	—	-7786.708384
	2d	nd	nd	nd	0.01498	4.0642	-7786.713040
	3d	nd	nd	nd	0.01769	3.2871	-7786.716603
Ba	1d	0.0735	—	-8135.652818	0.0583	—	-8135.512275
	2d	0.0570	3.3632	-8135.653916	0.0314	3.6560	-8135.497224
	3d	0.0522	2.9100	-8135.654459	0.0288	3.1130	-8135.544407
	4d	0.0363	2.4230	-8135.654613	0.0204	2.6855	-8135.559065
	5d	0.0259	2.1659	-8135.654644	0.0136	2.4473	-8135.563958
Átomo	primitivas	Espaço Ativo (c)			Espaço Ativo (d)		
		α	β	E	α	β	E
Cs	1d	0.3964	—	-7786.851598	0.1899	—	-7785.870418
	2d	0.2573	2.5071	-7786.857912	0.0749	3.2352	-7785.834700
	3d	0.1944	2.0530	-7786.858556	0.0407	2.9947	-7785.893592
	1f	0.4724	—	-7786.791301	0.0165	—	-7785.676991
	2f	0.5162	1.7705	-7786.793242	0.0087	4.3929	-7785.609074
	3f	0.2756	1.9459	-7786.794503	0.0066	3.6713	-7785.617827
	1g	0.4724	—	-7786.776165	0.0087	—	-7785.466241
	2g	0.4449	2.1454	-7786.777573	0.0087	4.3929	-7785.419911
	3g	0.3995	1.8278	-7786.777727	0.0060	3.7061	-7785.430748
	1h	0.4641	—	-7786.772977	0.0087	—	-7785.531304
2h	0.5691	1.7323	-7786.773924	0.0087	4.3929	-7785.466790	
Ba	1d	0.4675	—	-8135.730200	0.2208	—	-8134.884107
	2d	0.2622	2.4930	-8135.737074	0.0649	3.2863	-8134.887935
	3d	0.0988	2.4596	-8135.741559	0.0395	3.0048	-8134.978849
	4d	0.0754	2.0424	-8135.742837	0.0162	3.2221	-8135.004693
	5d	0.0617	1.7978	-8135.743184	0.0165	2.4009	-8135.005784

As diferenças entre os resultados para os dois espaços ativos podem ser encaradas como consequência direta das características das funções radiais destes spinors em comparação com o comportamento dos spinors $(n-1)s(n-1)p$, mostrados através dos valores de $\langle r \rangle$ na tabela 3.3, de onde percebe-se que os spinors ns^m a serem polarizados são extremamente mais difusos que os $(n-1)s(n-1)p$. Assim, ao incluirmos as excitações da camada $(n-1)s(n-1)p$ do tratamento de correlação, as primitivas de polarização devem também passar a polarizar os spinors $(n-1)s(n-1)p$ e, portanto, deslocar-se para a região interna. Este deslocamento é significativo e provavelmente deve-se ao menor número de elétrons a serem polarizados nos spinors ns^m em relação ao número presente na camada interna.

3.4 Conclusões

Mostramos aqui um procedimento para a obtenção de funções de polarização para cálculos relativísticos moleculares. Este procedimento é análogo ao utilizado por Dunning e colaboradores na construção das bases "Correlation-Consistent" não relativísticas, embora existam importantes diferenças operacionais entre ambos, como a utilização de spinors oriundos de cálculos numéricos e a otimização dos parâmetros de séries even-tempered seja efetuada de forma independente para as funções de diferentes momentos angulares (d, f, g, h, \dots).

Dos resultados de energias atômicas para os elementos do bloco p , obtidos até o momento com o hamiltoniano de Dirac-Coulomb, percebe-se uma discreta melhora para as funções de polarização otimizadas em nível relativístico e aquelas obtidas por Dunning. Percebe-se também que há uma diferença pequena entre os valores dos parâmetros otimizados nos dois casos, inclusive para os átomos mais leves como o oxigênio e que esta diferença tende a diminuir com o aumento do momento angular das funções.

É possível que, devido a estas pequenas diferenças, as bases não relativísticas possam ser usadas diretamente em conjunto com as bases SCF relativísticas. Contudo, este procedimento deve ser avaliado em sistemas moleculares para que se tenha uma idéia mais clara do erro associado a ele. Tais cálculos encontram-se em andamento.

Para os elementos do bloco s percebe-se, particularmente para os casos onde o número de primitivas de um dado momento angular é pequeno, uma grande variação nos resultados com a utilização de diferentes procedimentos incluindo ou não os spinors da camada interna adjacente ao spinors de valência.

Percebe-se, ainda para o bloco s , que enquanto a inclusão de spinors internos tende a deslocar os expoentes para a região interna, a otimização dos parâmetros α e β utilizando a média de energia de estados atômicos de diferentes valores de J tem o efeito oposto. Desse modo, cálculos em sistemas moleculares envolvendo estes elementos também serão necessários para definir qual o procedimento mais adequado para a otimização.

Parte II

Matrizes Densidade e o Método da Coordenada Geradora Dirac–Fock

Capítulo 4

A Relação entre a Teoria de Matriz Densidade e o Método da Coordenada Geradora Dirac–Fock

Neste capítulo investigamos a relação entre o Método da Coordenada Geradora Dirac–Fock (MCG–DF) e a teoria de Matriz Densidade (TDM), em particular para as matrizes densidade de primeira ordem. Mostramos aqui que existe uma relação direta entre o comportamento das funções peso para os componentes grandes e pequenos dos spinors e o comportamento das matrizes densidade. Mostramos ainda como é possível, através da representação gráfica destas, identificar (a) regiões onde existem deficiências no conjunto de base; e (b) as regiões em que as matrizes densidade representam um único spinor e onde existe a sobreposição de dois ou mais spinors. Estas informações podem ser utilizadas tanto para corrigir as deficiências em um conjunto de base sem que uma análise individual dos spinors seja feita, bem como pode auxiliar a definição de conjuntos contraídos, como será mostrado no próximo capítulo.

4.1 Introdução

O formalismo MCG–DF e seu análogo em nível Hartree–Fock baseia-se no tratamento variacional proposto por Griffin, Hill e Wheeler [78, 79]. Neste tratamento as funções de onda monoelétrônicas são representadas por transformadas integrais no espaço da coordenada geradora $\{\eta\}$

$$\phi_k^X(r) = \int_0^\infty f_k^X(\eta) \chi^X(r; \eta) d\eta, \quad (X = L\alpha, L\beta, S\alpha, S\beta) \quad (4.1)$$

cujo integrando é o produto de uma função peso $f(\eta)$ e uma função geradora $\chi(r; \eta)$. Desse modo, uma função monoelétrica é expandida em uma combinação infinita de funções geradoras, com o peso de cada função geradora nesta expansão sendo fornecido por $f(\eta)$. Tal procedimento seria análogo a expandir uma função monoelétrica em um conjunto completo. No caso do MCG–DF, a

integral (4.1) é utilizada para descrever cada um dos componentes de um spinor*. Assim, variações da energia (1.21) em relação aos parâmetros variacionais $\{f(\eta)\}$ resulta nas equações integrais de Dirac–Fock [80, 81, 82]. Estas equações integrais não podem ser resolvidas analiticamente. Assim, as equações integrais são resolvidas de forma aproximada, através da integração numérica de (4.1), que fornece a expressão

$$\phi_k^X(r) = \sum_{j=1}^M f_{kj}^X(\eta_j) w_j \chi^X(r; \eta_j) \quad (4.2)$$

em que w_j é um peso associado ao método de integração e M o número de funções primitivas. Ademais, nesta forma discreta pode-se associar as abcissas $\{\eta_j\}$ com os expoentes de funções primitivas em um conjunto de base $\{\zeta_j\}$. Para evitar problemas de dependência linear a integração numérica deve ser executada em $\{\Omega\}$, que se relaciona com o espaço de expoentes através da relação

$$\Omega_j = \ln \eta_j = \ln \zeta_j \quad (4.3)$$

A técnica de integração utilizada no MCG–DF atualmente é a técnica de discretização integral [83], com a qual diversos conjuntos de base [84, 85] foram construídos. No entanto, existe ainda a técnica de discretização integral otimizada [8], bastante utilizada no MCG–HF, mas ainda não explorada no terreno relativístico. As técnicas de discretização integral são métodos de Newton–Cotes e, portanto, utilizam-se de abcissas igualmente espaçadas em Ω ,

$$\Omega_j = \Omega_0 + (j - 1)\Delta\Omega, \quad j = 1, \dots, M. \quad (4.4)$$

Com isso, os pesos w_j são dados por $\Delta\Omega$, e a relação (4.4) equivale a uma série even–tempered transformada para o espaço de $\{\Omega\}$.

Outras séries geométricas podem ser utilizadas nos métodos de discretização integral (particularmente para o método de discretização otimizada), como a série well–tempered [3] ou mesmo semelhantes a esta, onde os expoentes são dados por uma expansão polinomial de $\ln \eta_j$. Estas expansões podem conter quatro ou cinco parâmetros ajustáveis e são dadas pelas expressões

$$\ln \eta_{j,l} = \ln \zeta_{j,l} = p_{0,l} + p_{1,l}(j - 1) + p_{2,l}(j - 1)^2 + p_{3,l}(j - 1)^4, \quad (4.5)$$

$$\ln \eta_{j,l} = \ln \zeta_{j,l} = p_{0,l} + p_{1,l}(j - 1) + p_{2,l}(j - 1)^2 + p_{3,l}(j - 1)^3 + p_{4,l}(j - 1)^4, \quad (4.6)$$

sendo o conjunto $\{p_{r,l}\}$ o de parâmetros otimizáveis para uma dada simetria l , e o número j variando de 1 a M_l , com M_l sendo o número de funções primitivas para a simetria l . A equação (4.5) foi testada recentemente pelo nosso grupo na construção de bases em nível Hartree–Fock, enquanto a equação (4.6) foi apresentada por Klobukowski [86, 60]. Ambas as séries são bastante eficientes como agentes de discretização e apresentam resultados significativamente melhores do que as séries even–tempered ou well–tempered para bases pequenas e médias. Esta característica faz com que

*Pode-se mostrar que o formalismo MCG–DF pode ser descrito para dois ou quatro componentes com resultados equivalentes

a sua introdução, dentro da metodologia de discretização otimizada, no MCG-DF seja bastante promissora. Outro aspecto positivo das séries (4.5) e (4.6) é a manutenção do caráter de integração numérica das equações do MCG-HF e MCG-DF, pois se a série even-tempered equivale a um método de Newton-Cotes no espaço de $\ln \eta$, estas equivalem a métodos de Newton-Cotes compostos.

Um aspecto interessante do formalismo MCG-DF é que, em sua forma discretizada, ele equivale a expandir um spinor em uma base finita como em (1.22), onde os coeficientes e as funções peso na representação discreta relacionam-se por

$$c_{kj}^X = f_{kj}^X(\eta_j)w_j, \quad (X = L\alpha L\beta, S\alpha, S\beta) \quad (4.7)$$

Essa relação mostra que os coeficientes de combinação da base não são números aleatórios, mas seguem o comportamento da função peso. Esta característica é bastante útil, sendo utilizada no MCG-HF para diagnosticar e corrigir defeitos em conjuntos de base, embora ainda não tenha sido explorada no método de MCG-DF.

A análise do comportamento das funções peso discretizadas é um teste da qualidade de um determinado orbital em nível Hartree-Fock. Contudo, no caso de um átomo pesado ou de uma molécula, esta análise tende a ser bastante complexa, por ser necessário avaliar um grande número de orbitais individualmente. Além disso observa-se, em nível Hartree-Fock, que para alguns sistemas que apresentam falhas no comportamento assintótico para a função peso em um ou mais orbitais (devido a deficiências na base, que não amostra o espaço de expoentes de forma adequada), a correção de tais deficiências resulta em melhorias pouco significativas nas propriedades calculadas, ou seja, embora alguns orbitais não estejam sendo descritos adequadamente, a densidade eletrônica total está bem representada.

As dificuldades encontradas na análise de funções de base utilizando o método da coordenada geradora apontadas acima sugerem que uma metodologia para a análise da qualidade do conjunto de base deva ser global e não centrada em componentes individuais da função de onda. Este caráter global pode ser conseguido aliando a teoria da matriz densidade ao método da coordenada geradora.

4.2 Aspectos Teóricos

Uma forma de representar a densidade eletrônica de um sistema de n partículas é através de matrizes densidade, obtidas através da integração de $\Psi^*\Psi$ nas coordenadas das partículas (\mathbf{x}_i). Assim, pode-se definir a matriz densidade de primeira ordem[87],

$$\gamma(\mathbf{x}'_1|\mathbf{x}_1) = n \int \int \dots \int \Psi(\mathbf{x}'_1, \mathbf{x}'_2, \dots, \mathbf{x}'_n)^* \Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_n) d\mathbf{x}_2 \dots d\mathbf{x}_n, \quad (4.8)$$

bem como matrizes de segunda ordem, terceira ordem e assim sucessivamente. O fator n aparece como resultado da simetria permutacional dos índices das partículas. Uma característica importante da matriz densidade de primeira ordem é que sua diagonal, denotada por $\gamma(\mathbf{x}_1|\mathbf{x}_1) \equiv \gamma(\mathbf{x}_1)$, é identificada com a densidade eletrônica total, uma vez que sua integral em \mathbf{x}_1 é igual ao número de

partículas,

$$\int \gamma(\mathbf{x}_1) d\mathbf{x}_1 = n \quad (4.9)$$

Outro fato interessante relacionado à matriz densidade de primeira ordem é que, se a função de onda total é representada por um único determinante de Slater, é possível escrever $\gamma(\mathbf{x}_1) \equiv \rho(\mathbf{x}_1)$ em termos das funções monoelétrônicas [87, 88] através da expressão

$$\rho(\mathbf{x}) = \sum_{k=1}^O \phi_k^\dagger(\mathbf{x}) \phi_k(\mathbf{x}) \quad (4.10)$$

em que O é o número de orbitais (spin-orbitais ou spinors, dependendo do caso) ocupados. Uma vez que os orbitais podem também ser expandidos em termos de um conjunto completo de funções, como nos formalismos de HF-Roothaan e DHF, a densidade eletrônica pode também ser escrita em termos do conjunto de base utilizado [88]. Para o caso não relativístico e já considerando um conjunto de base adaptado por simetria, a densidade eletrônica é dada pela expressão

$$\rho(\mathbf{x}) = \sum_{\gamma=1}^{\Gamma} \sum_{k=1}^{O(\gamma)} \sum_{\mu=1}^{M(\gamma)} \sum_{\nu=1}^{M(\gamma)} c_{\mu k}^{(\gamma)} c_{\nu k}^{(\gamma)} \chi_{\mu}^{(\gamma)} \chi_{\nu}^{(\gamma)} \quad (4.11)$$

$$= \sum_{\gamma=1}^{\Gamma} \sum_{\mu=1}^{M(\gamma)} \sum_{\nu=1}^{M(\gamma)} D_{\mu\nu}^{(\gamma)} \chi_{\mu}^{(\gamma)} \chi_{\nu}^{(\gamma)}, \quad (4.12)$$

em que Γ representa o conjunto de representações irredutíveis do grupo pontual, $O(\gamma)$ o número de orbitais ocupados na representação irredutível γ , $M(\gamma)$ o número de funções de base nesta representação, $c_{\mu k}^{(\gamma)}$ um coeficiente LCAO e $D_{\mu\nu}^{(\gamma)}$ um elemento da matriz densidade na representação γ com

$$D_{\mu\nu}^{(\gamma)} = \sum_{k=1}^{O(\gamma)} c_{\mu k}^{(\gamma)} c_{\nu k}^{(\gamma)} \quad (4.13)$$

Para o caso relativístico, ao utilizarmos funções de base adaptadas por simetria podemos exprimir a densidade eletrônica como

$$\rho(\mathbf{x}) = \sum_{\gamma=1}^{\Gamma} \sum_{k=1}^{O(\gamma)} \left\{ \sum_{\mu=1}^{M_L(\gamma)} \sum_{\nu=1}^{M_L(\gamma)} c_{\mu k}^{L(\gamma)} c_{\nu k}^{L(\gamma)} \chi_{\mu}^{L(\gamma)} \chi_{\nu}^{L(\gamma)} + \sum_{\mu=1}^{M_S(\gamma)} \sum_{\nu=1}^{M_S(\gamma)} c_{\mu k}^{S(\gamma)} c_{\nu k}^{S(\gamma)} \chi_{\mu}^{S(\gamma)} \chi_{\nu}^{S(\gamma)} \right\} \quad (4.14)$$

$$= \sum_{\gamma=1}^{\Gamma} \left\{ \sum_{\mu=1}^{M_L(\gamma)} \sum_{\nu=1}^{M_L(\gamma)} D_{\mu\nu}^{LL(\gamma)} \chi_{\mu}^{L(\gamma)} \chi_{\nu}^{L(\gamma)} + \sum_{\mu=1}^{M_S(\gamma)} \sum_{\nu=1}^{M_S(\gamma)} D_{\mu\nu}^{SS(\gamma)} \chi_{\mu}^{S(\gamma)} \chi_{\nu}^{S(\gamma)} \right\}, \quad (4.15)$$

em que $M_L(\gamma), M_S(\gamma)$ representam o número de funções de base para os componentes grande e pequeno, respectivamente, e $D_{\mu\nu}^{LL(\gamma)}, D_{\mu\nu}^{SS(\gamma)}$ são elementos das matrizes densidade para os blocos

LL e SS, dados pelas expressões

$$D_{\mu\nu}^{LL(\gamma)} = \sum_{k=1}^{O(\gamma)} c_{\mu k}^{L(\gamma)} c_{\nu k}^{L(\gamma)} \quad (4.16)$$

$$D_{\mu\nu}^{SS(\gamma)} = \sum_{k=1}^{O(\gamma)} c_{\mu k}^{S(\gamma)} c_{\nu k}^{S(\gamma)} \quad (4.17)$$

De forma análoga ao feito em (4.12) e (4.15), pode-se definir uma matriz densidade para o MCG-DF. Para tanto, basta substituir os componentes do k -ésimo spinor pelas transformadas integrais de (4.1) em (4.10). Ao fazermos isso e considerarmos a simetria do problema, temos

$$\begin{aligned} \rho(\mathbf{x}) = & \sum_{\gamma=1}^{\Gamma} \sum_{k=1}^{O(\gamma)} \left\{ \int \int d\eta_1 d\eta_2 f_k^{L(\gamma)}(\eta_1) f_k^{L(\gamma)}(\eta_2) \chi^{L(\gamma)}(\mathbf{r}, \eta_1) \chi^{L(\gamma)}(\mathbf{r}, \eta_2) \right. \\ & \left. + \int \int d\eta_1 d\eta_2 f_k^{S(\gamma)}(\eta_1) f_k^{S(\gamma)}(\eta_2) \chi^{S(\gamma)}(\mathbf{r}, \eta_1) \chi^{S(\gamma)}(\mathbf{r}, \eta_2) \right\} \end{aligned} \quad (4.18)$$

como expressão para a densidade em termos das coordenadas geradoras η_1, η_2 . Rearranjando a equação acima obtemos

$$\begin{aligned} \rho(\mathbf{x}) = & \sum_{\gamma=1}^{\Gamma} \left\{ \int \int d\eta_1 d\eta_2 \chi^{L(\gamma)}(\mathbf{r}, \eta_1) \chi^{L(\gamma)}(\mathbf{r}, \eta_2) \sum_{k=1}^{O(\gamma)} f_k^{L(\gamma)}(\eta_1) f_k^{L(\gamma)}(\eta_2) \right. \\ & \left. + \int \int d\eta_1 d\eta_2 \chi^{S(\gamma)}(\mathbf{r}, \eta_1) \chi^{S(\gamma)}(\mathbf{r}, \eta_2) \sum_{k=1}^{O(\gamma)} f_k^{S(\gamma)}(\eta_1) f_k^{S(\gamma)}(\eta_2) \right\}, \end{aligned} \quad (4.19)$$

de onde pode-se definir matrizes densidade em termos das funções peso contínuas,

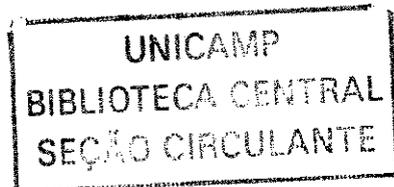
$$\bar{D}^{LL(\gamma)}(\eta_1, \eta_2) = \sum_{k=1}^{O(\gamma)} f_k^{L(\gamma)}(\eta_1) f_k^{L(\gamma)}(\eta_2) \quad (4.20)$$

$$\bar{D}^{SS(\gamma)}(\eta_1, \eta_2) = \sum_{k=1}^{O(\gamma)} f_k^{S(\gamma)}(\eta_1) f_k^{S(\gamma)}(\eta_2) \quad (4.21)$$

Uma vez que as funções peso são quadrado integráveis (isto é, tem norma finita), e que

$$\lim_{\eta \rightarrow 0} f_k^{X(\gamma)}(\eta) = 0 \quad (4.22)$$

$$\lim_{\eta \rightarrow \infty} f_k^{X(\gamma)}(\eta) = 0, \quad (4.23)$$



temos que, pelas propriedades dos limites,

$$\lim_{\eta_1, \eta_2 \rightarrow 0} \bar{D}^{XX(\gamma)}(\eta_1, \eta_2) = 0 \quad (4.24)$$

$$\lim_{\eta_1, \eta_2 \rightarrow \infty} \bar{D}^{XX(\gamma)}(\eta_1, \eta_2) = 0. \quad (4.25)$$

Como a solução das equações MCG–DF é numérica, as matrizes densidade (4.20) e (4.21) na forma discretizada reduzem-se às expressões

$$\bar{D}^{LL(\gamma)}(\eta_i, \eta_j) \equiv \bar{D}_{ij}^{LL(\gamma)} = \sum_{k=1}^{O(\gamma)} w_i f_k^{L(\gamma)}(\eta_i) w_j f_k^{L(\gamma)}(\eta_j) \quad (4.26)$$

$$\bar{D}^{SS(\gamma)}(\eta_i, \eta_j) \equiv \bar{D}_{ij}^{SS(\gamma)} = \sum_{k=1}^{O(\gamma)} w_i f_k^{S(\gamma)}(\eta_i) w_j f_k^{S(\gamma)}(\eta_j) \quad (4.27)$$

e, se compararmos estas equações com (4.16) e (4.17), percebemos que as duas representações são equivalentes, justamente devido ao fato dos coeficientes LCAO serem representações discretas das funções peso (equação 4.7).

Uma consequência importante da equivalência entre (4.26) e (4.16), de (4.27) e (4.17) e, portanto, de forma indireta entre (4.26) e (4.16), e entre (4.21) e (4.17) é que as matrizes densidade $D_{\mu\nu}^{LL(\gamma)}$ e $D_{\mu\nu}^{SS(\gamma)}$ exibirão o mesmo comportamento assintótico de $\bar{D}^{LL(\gamma)}(\eta_1, \eta_2)$ e $\bar{D}^{SS(\gamma)}(\eta_1, \eta_2)$ quando for utilizado um conjunto completo. Na prática, esse comportamento é observado para conjuntos de base no limite Hartree–Fock e, devido à precisão finita dos computadores, a densidade nunca será exatamente zero nos extremos do intervalo de integração e sim um valor bem próximo deste. O comportamento assintótico das matrizes densidade pode ser utilizado, portanto, para avaliar a qualidade de conjuntos de base no espaço de expoentes (mais precisamente no espaço logarítmico dos expoentes), através de uma análise gráfica.

4.3 Aspectos Computacionais

A construção das matrizes densidade para os conjuntos de base obtidos a partir do procedimento detalhado acima inicia-se com a obtenção dos coeficientes LCAO para os orbitais ocupados. Isto é feito com o programa SCF atômico de Matsuoka [59] de modo a aproveitar a simetria esférica do problema. Devido à simetria esférica, os spinors podem ser escritos como um produto de funções radiais e angulares, em que estas incorporam o acoplamento spin–órbita, fazendo com que as funções de base primitivas para o componente grande tomem a forma

$$R_{\zeta, \kappa}^L(r) = N_{\zeta, \kappa}^L r^{l_\kappa} \exp(-\zeta r^2) \quad (4.28)$$

enquanto as funções radiais para o componente pequeno são escritas como

$$R_{\zeta, \kappa}^S(r) = N_{\zeta, \kappa}^S [(\kappa + l_\kappa + 1) r^{l_\kappa - 1} - 2\zeta r^{l_\kappa + 1}] \exp(-\zeta r^2), \quad (4.29)$$

de acordo com a aplicação da condição de balanço cinético restrito.

Após os cálculos as saídas são processadas. Este processamento começa com a divisão dos coeficientes LCAO de cada um dos k orbitais/spinors por simetria (e por componente L ou S no caso relativístico), obtendo um vetor de coeficientes $\mathbf{c}^{X\gamma} \equiv \mathbf{c}$, ($X = L, S$). Em seguida fazemos, para cada orbital/spinor (ou pares de spinors), o produto $\mathbf{D}_k = n_k \mathbf{c} \mathbf{c}^\dagger$, sendo n_k é o número de ocupação da simetria (no caso de camada fechada, $n_k = 2$ para $s_{1/2}, p_{1/2}$, $n_k = 4$ para $d_{3/2}, d_{5/2}$, $n_k = 6$ para $d_{5/2}$. para camadas abertas as ocupações serão frações destes números), em que obtemos uma matriz $\mathbf{D}_k^{XX(\gamma)} \equiv \mathbf{D}_k$, que representa a contribuição do k -ésimo spinor para o bloco de interesse (LL ou SS) da matriz densidade. Uma vez que tenhamos todas as matrizes \mathbf{D}_k basta somá-las para obter os blocos LL e SS, já simetrizados, das matrizes densidade.

Depois de obtermos as matrizes \mathbf{D}_k e \mathbf{D} utilizamos o programa gnuplot (<http://gnuplot.info>) para fazer os respectivos gráficos das superfícies e curvas de nível. Nestes gráficos traçamos a densidade em função da posição das abcissas (o ponto (Ω_μ, Ω_ν) no eixo xy) na malha do logaritmo dos expoentes.

4.4 Resultados e Discussão

Apresentamos aqui alguns resultados da análise das representações gráficas das matrizes densidade obtidas de cálculos relativísticos. Tomaremos os átomos de carbono e bromo como exemplos, uma vez que as características do processo de análise e dos resultados são essencialmente as mesmas para todos os átomos.

Um primeiro aspecto das superfícies de densidade é a possibilidade de utilizá-las na definição dos espaços interno e de valência através da análise de suas curvas de nível ou, para casos mais simples, como em átomos leves, diretamente da superfície. A característica que permite a distinção das regiões é a presença de máximos, que sempre estão associados a um orbital, ou à sobreposição de partes de dois ou mais orbitais no espaço dos expoentes. Para ilustrar essa característica basta observar primeiramente as figuras para a simetria $s_{1/2}$ para carbono (4.1, 4.2 e 4.3) e bromo (4.7). Nestas figuras observamos dois máximos (tanto na componente L quanto na componente S) para o carbono e quatro máximos (também nas duas componentes, embora os da componente S sejam melhor observados nas curvas de nível) para o bromo. Nestas figuras observa-se, pelas curvas de nível, que entre dois máximos há sempre uma curva de nível com valor igual a zero, ou seja,

$$\mathbf{D}^{XX}(\Omega_x, \Omega_y) = 0, \quad X = L, S. \quad (4.30)$$

As curvas de nível obedecendo (4.30) podem ser utilizadas para definir as regiões internas, de valência e intermediárias. Esta característica, que vale tanto para o componente L quanto para o componente S, pode ser mostrada através da comparação das curvas de nível de \mathbf{D}^{XX} e da contribuição de cada spinor para o respectivo bloco da matriz densidade, \mathbf{D}_k^{XX} .

Tomando como exemplo a decomposição da matriz \mathbf{D}^{LL} nas contribuições dos spinors $1s_{1/2}$, $2s_{1/2}$, $3s_{1/2}$ e $4s_{1/2}$ para o átomo de bromo, mostrada na figura 4.8, podemos observar pelas curvas

de nível que: (a) a densidade em $1s_{1/2}$ tende a zero aproximadamente nas bordas do retângulo definido pelos pontos $(\Omega_x, \Omega_y) = (4, 4) : (16, 16)$; (b) a densidade em $2s_{1/2}$ nas bordas da intersecção entre os retângulo definidos por $(2, 2) : (6, 4)$ e $(2, 2) : (4, 6)$; (c) a densidade em $3s_{1/2}$ nas bordas da intersecção entre os retângulo definidos por $(0, 0) : (2, 4)$ e $(2, 2) : (4, 2)$; e (d) a densidade em $4s_{1/2}$ nas bordas do retângulo definidos por $(-2, -2) : (1.5, 1.5)$. Ao compararmos estes resultados com as curvas de nível no gráfico de \mathbf{D}^{LL} , mostradas na parte superior da figura 4.7, podemos concluir que as curvas de nível (4.30) nesta figura reproduzem a delimitação das regiões dos spinors obtidas na decomposição.

Da figura 4.8 observamos também que existe uma pequena sobreposição entre spinors e, portanto, a decomposição da matriz de uma dada simetria $(s_{1/2}, p_{1/2}, \dots)$ ou componente também pode ser usada para revelar a região onde há contribuição dos expoentes para mais de um orbital (via de regra não se observa contribuição significativa de expoentes para mais de dois orbitais), uma informação útil para o procedimento de contração segmentada.

4.4.1 O Efeito do Aumento da Base nas Representações Gráficas das Matrizes Densidade

O comportamento das representações gráficas das matrizes densidade, herdado do comportamento das funções peso, pode ser usado para revelar duas características do conjunto de base: a qualidade da descrição das densidades e o peso relativo de cada expoente nos diversos spinors. Como mencionado anteriormente, para uma base que se aproxima de um conjunto completo os blocos LL e SS das matrizes densidade (\mathbf{D}^{LL} e \mathbf{D}^{SS}), utilizados na construção da densidade eletrônica, devem possuir o mesmo comportamento assintótico dos blocos LL e SS no formalismo do MCG–DF ($\bar{\mathbf{D}}^{LL}$ e $\bar{\mathbf{D}}^{SS}$). A não convergência das densidades para zero nos limites de integração indica, portanto, deficiências no conjunto de base.

A convergência das matrizes densidade \mathbf{D}^{LL} e \mathbf{D}^{SS} para zero nos extremos do espaço de expoentes de pode ser observada na sequência de figuras 4.1→4.2→4.3, que representa o comportamento das densidades para os spinors de simetria $s_{1/2}$ em função do aumento do conjunto de base para o átomo de carbono.

Percebemos nos gráficos para \mathbf{D}^{LL} que, à medida que o conjunto de base aumenta, a densidade na região de $\{(\Omega_x, \Omega_y), \Omega_x < 0, \Omega_y < 0\}$, que estava acima de 0.5, vai diminuindo até que, para o maior conjunto de base, chegue a valores da ordem de 10^{-2} . Para a região interna, onde $\{(\Omega_x, \Omega_y), \Omega_x > 0, \Omega_y > 0\}$, o comportamento da densidade é adequado, com a densidade tendendo suavemente a zero para $\{(\Omega_x, \Omega_y), \Omega_x > 4, \Omega_y > 4\}$. Nos gráficos de \mathbf{D}^{SS} nestas mesmas figuras observamos, ao contrário do observado para o componente L, que a região de valência parece estar bem representada, assim como a região interna. Um aspecto interessante de \mathbf{D}^{SS} são os seus pontos de máximo na parte mais central da malha $\{(\Omega_x, \Omega_y)\}$, aproximadamente na região do spinor $1s_{1/2}$.

Para a simetria $p_{1/2}$ temos apenas a contribuição de um spinor para a densidade e, portanto, temos apenas um máximo na superfície. Como este é um spinor na região de valência observa-se para \mathbf{D}^{LL} , de modo análogo ao observado para a simetria $s_{1/2}$, uma deficiência no conjunto de base

10s5p, cuja densidade é mostrada na figura 4.4. O aumento do conjunto de base para 14s8p sana estas deficiências quase que por completo, como indicado na figura 4.5. Para o conjunto 18s12p, mostrado figura 4.6 já temos um comportamento adequado, embora a melhoria em relação ao segundo conjunto seja modesta se comparada com a melhoria observada do primeiro para o segundo conjunto. No caso do componente S temos, de forma análoga ao observado para a simetria $s_{1/2}$, que o comportamento de \mathbf{D}^{SS} é oposto ao de \mathbf{D}^{LL} . A região de valência de \mathbf{D}^{SS} é melhor representada do que em \mathbf{D}^{LL} , enquanto a região interna é pior representada. A convergência para zero nas extremidades é similar à de \mathbf{D}^{LL} e, a exemplo do componente L, as bases 14s8p já apresentam bons resultados. As mesmas observações feitas para $p_{1/2}$ aplicam-se a $p_{3/2}$. Assim, consideramos desnecessário mostrar as figuras correspondentes a esta simetria.

4.4.2 Efeito do Aumento do Número Atômico

Devido ao aumento no número atômico e, portanto, no número de elétrons, algumas características das matrizes densidade observadas para o carbono tornam-se ainda mais evidentes. A primeira destas é o aumento do número de pontos críticos, associados aos spinors, além de uma maior complexidade das superfícies. A complexidade da superfície aumenta porque, à medida que o número quântico principal dentro de uma mesma simetria aumenta, o número de nós das funções peso aumenta (funções peso $1s_{1/2}, 2p_{1/2}, 2p_{3/2}, 3d_{3/2}, \dots$ não tem nós, $2s_{1/2}, 3p_{1/2}, 3p_{3/2}, 4d_{3/2}, \dots$ tem um nó e assim sucessivamente), e isto reflete-se na densidade.

Outro aspecto interessante observado para bromo e carbono é que, apesar dos expoentes otimizados para o primeiro cobrirem uma faixa maior de valores devido ao maior peso dos expoentes grandes na energia total, a concentração de expoentes na região de valência para malhas de tamanhos semelhantes (como nas malhas s das bases 14s8p e 15s11p6d) é praticamente a mesma. Esta concentração pode ser vista claramente no caso do gráfico de matriz densidade para o spinors $s_{1/2}$ do bromo, mostrados na figura 4.7. As curvas de nível neste caso indicam que a região interna, que compreende desde a vizinhança dos spinors $1s_{1/2}$ e $2s_{1/2}$ ($4 \leq \{\Omega_x, \Omega_y\} \leq 16$), contém dez dos quinze expoentes. No caso da base 14s8p do carbono, mostrada na figura 4.3, nove dos catorze expoentes s encontram-se na região de valência, o que fornece um percentual aproximadamente igual de expoentes de valência para os dois sistemas.

Apesar da concordância no número de funções de valência, os gráficos das matrizes densidade para o bromo, mostrados nas figuras 4.7, 4.9 e 4.10, indicam que a base utilizada tem deficiências na região de valência para as simetria $s_{1/2}$ e $p_{1/2}$, bem como para $p_{3/2}$, cujo comportamento é similar ao de $p_{1/2}$. As simetrias $d_{3/2}$ e $d_{5/2}$, por sua vez, apresentam um comportamento muito melhor, com valores de densidade próximos de zero para a região em torno do ponto (0,0).

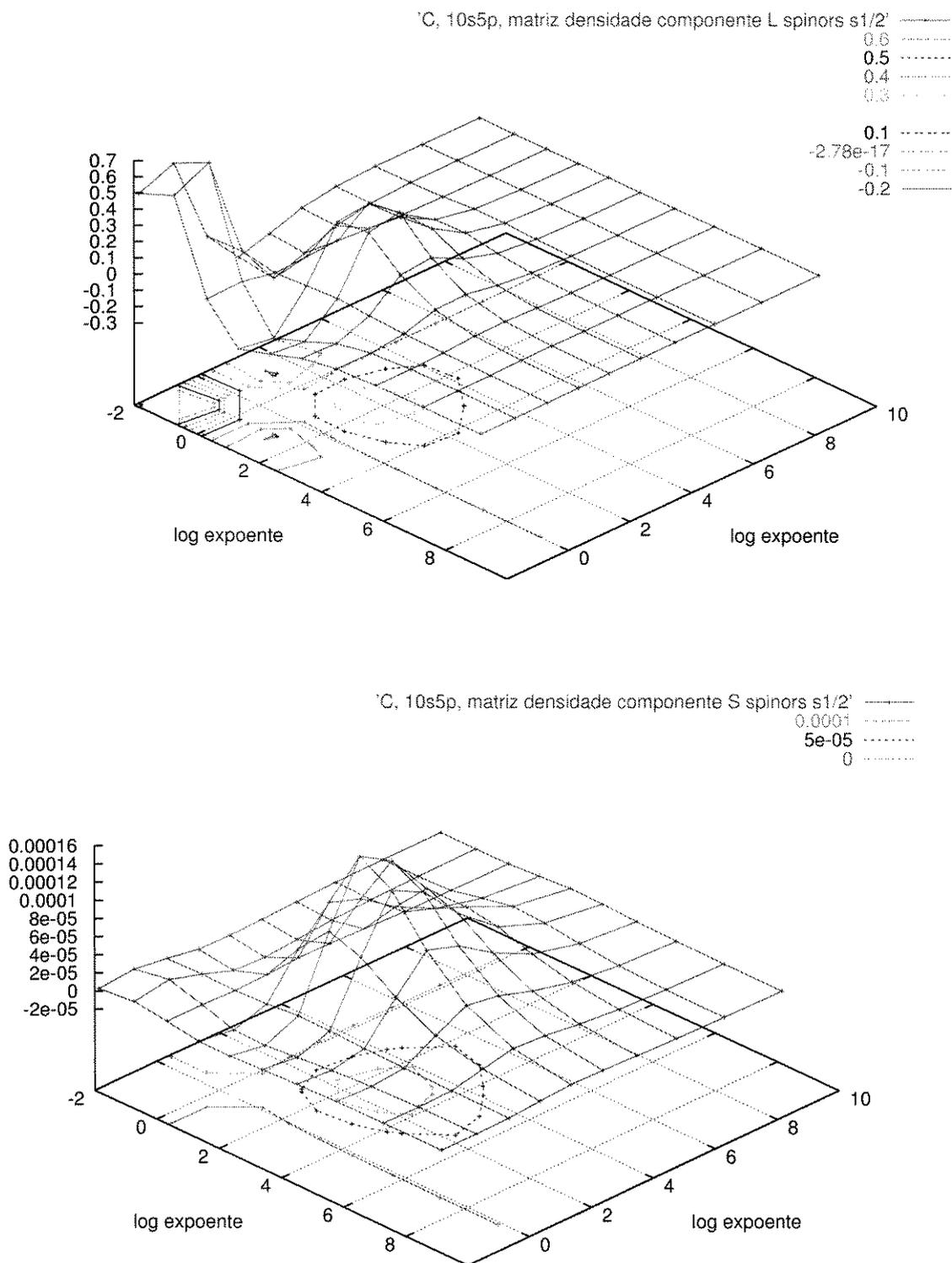


Figura 4.1: Representações gráficas das matrizes densidade da simetria $s_{1/2}$ para o átomo de Carbono, obtidas com o conjunto de base 10s5p. A superfície para o componente L é vista na parte superior, enquanto aquela para o componente S encontra-se na parte inferior da página.

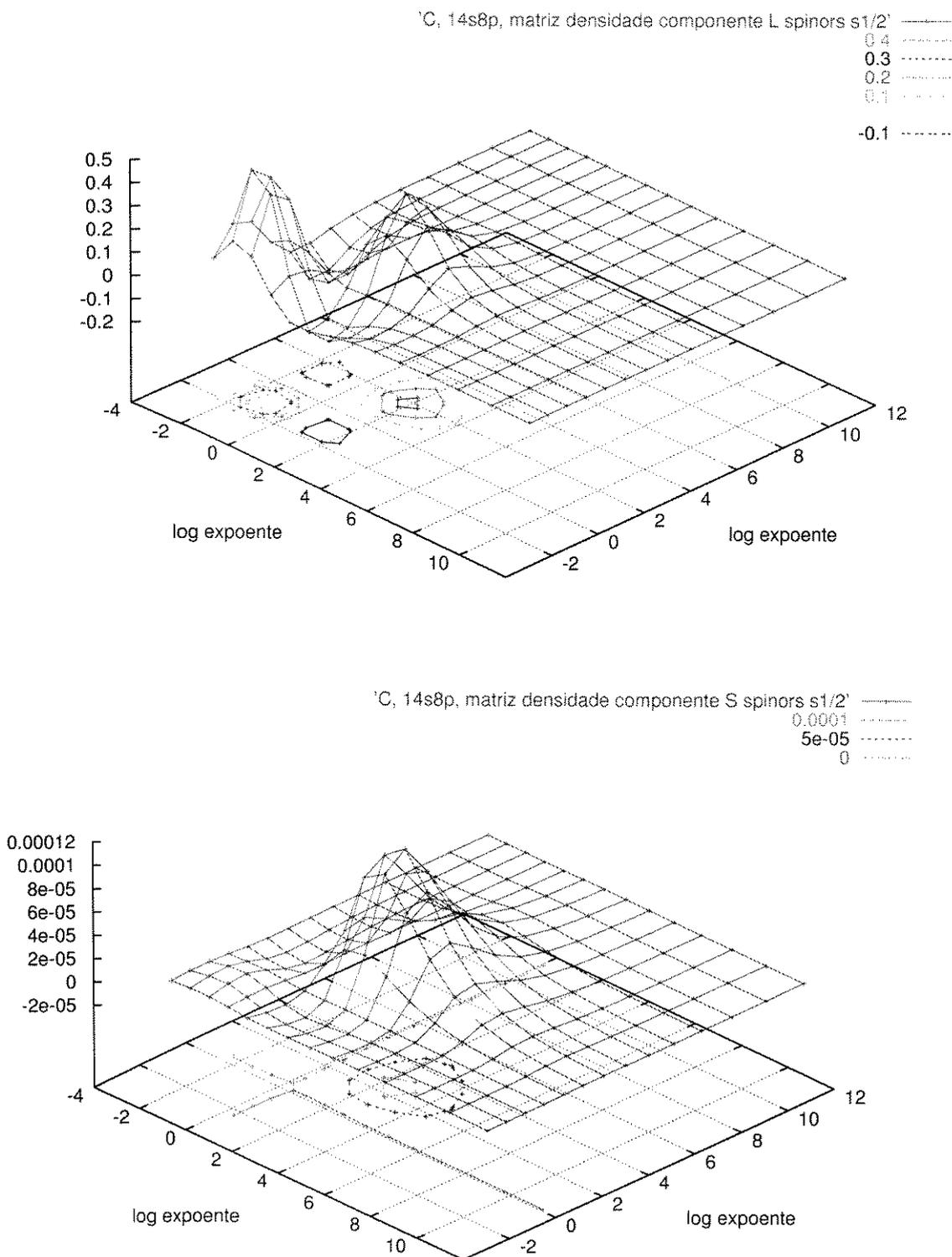


Figura 4.2: Representações gráficas das matrizes densidade da simetria $s_{1/2}$ para o átomo de Carbono, obtidas com o conjunto de base 14s8p. A superfície para o componente L é vista na parte superior, enquanto aquela para o componente S encontra-se na parte inferior da página.

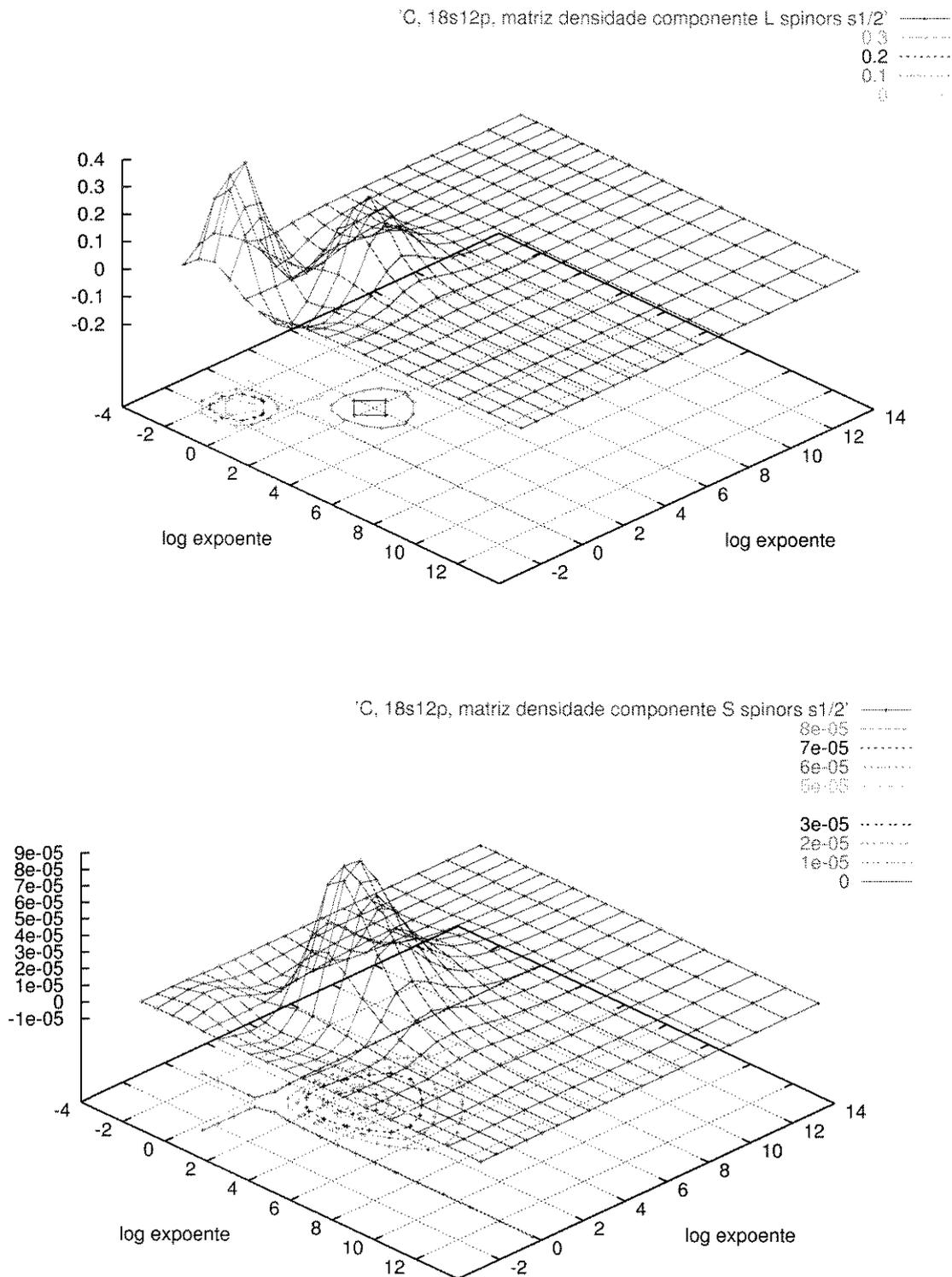


Figura 4.3: Representações gráficas das matrizes densidade da simetria $s_{1/2}$ para o átomo de Carbono, obtidas com o conjunto de base 18s12p. A superfície para o componente L é vista na parte superior, enquanto aquela para o componente S encontra-se na parte inferior da página.

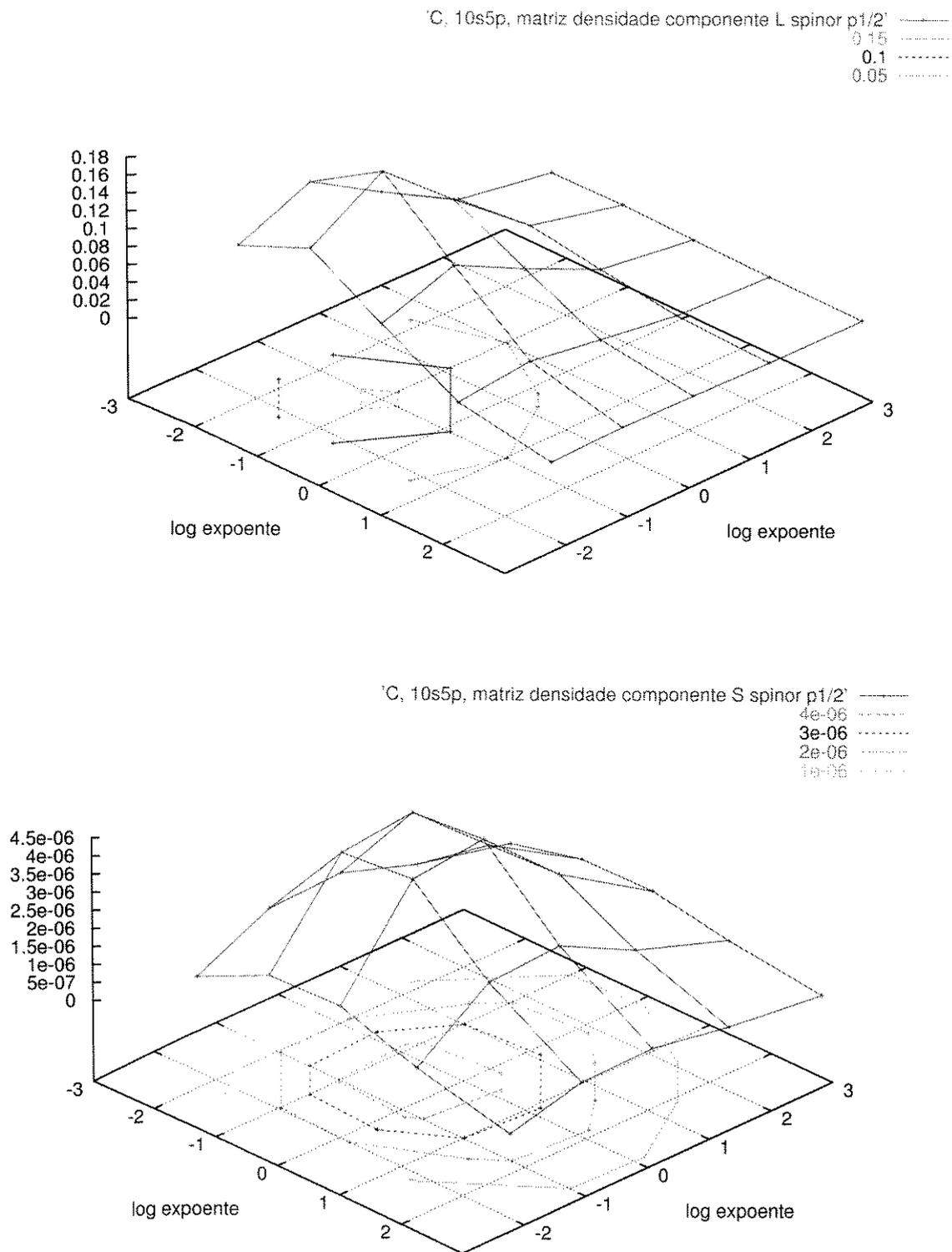


Figura 4.4: Representações gráficas das matrizes densidade da simetria $p_{3/2}$ para o átomo de Carbono, obtidas com o conjunto de base 10s5p. A superfície para o componente L é vista na parte superior, enquanto aquela para o componente S encontra-se na parte inferior da página.

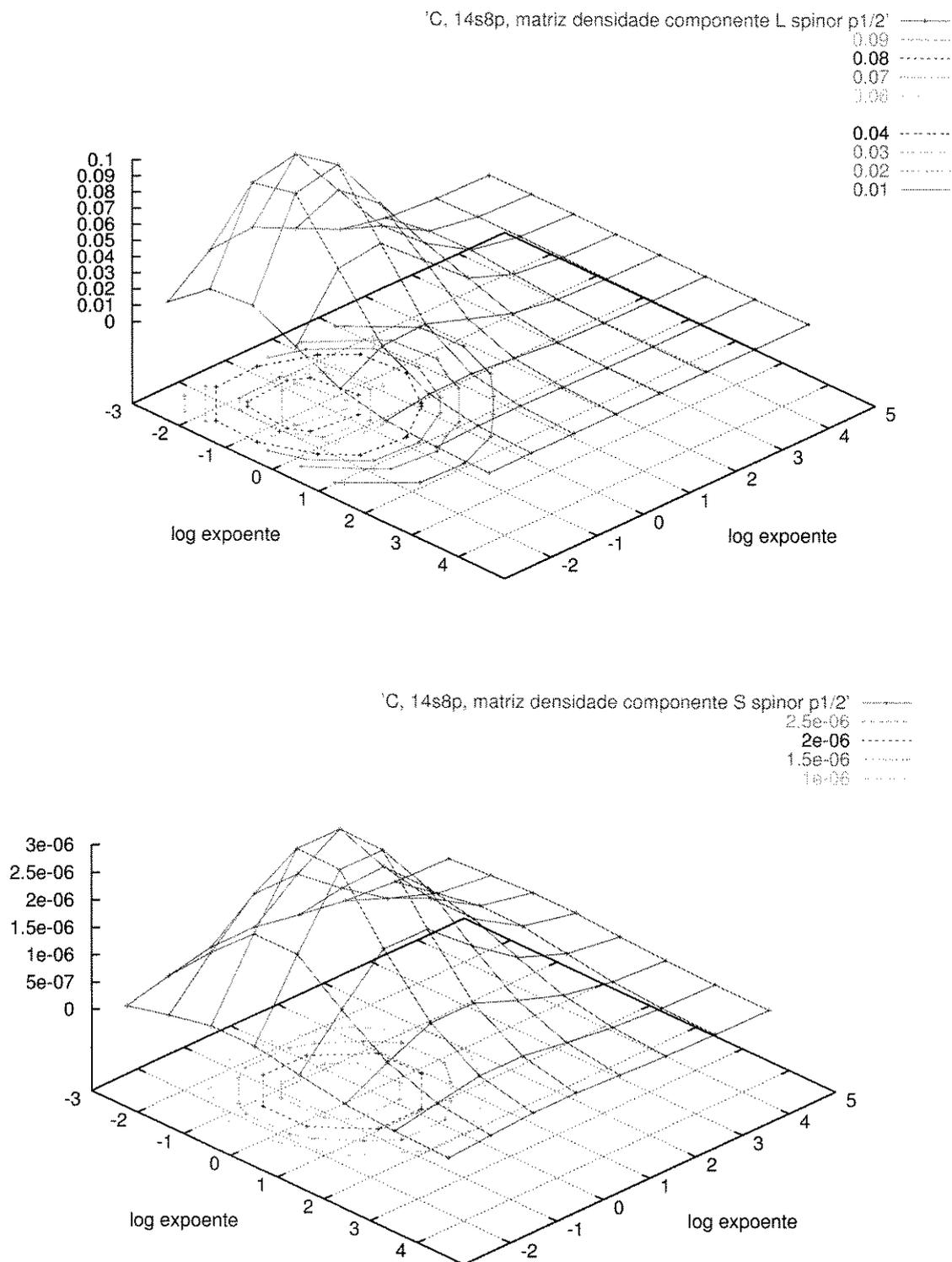


Figura 4.5: Representações gráficas das matrizes densidade da simetria $p_{3/2}$ para o átomo de Carbono, obtidas com o conjunto de base 14s8p. A superfície para o componente L é vista na parte superior, enquanto aquela para o componente S encontra-se na parte inferior da página.

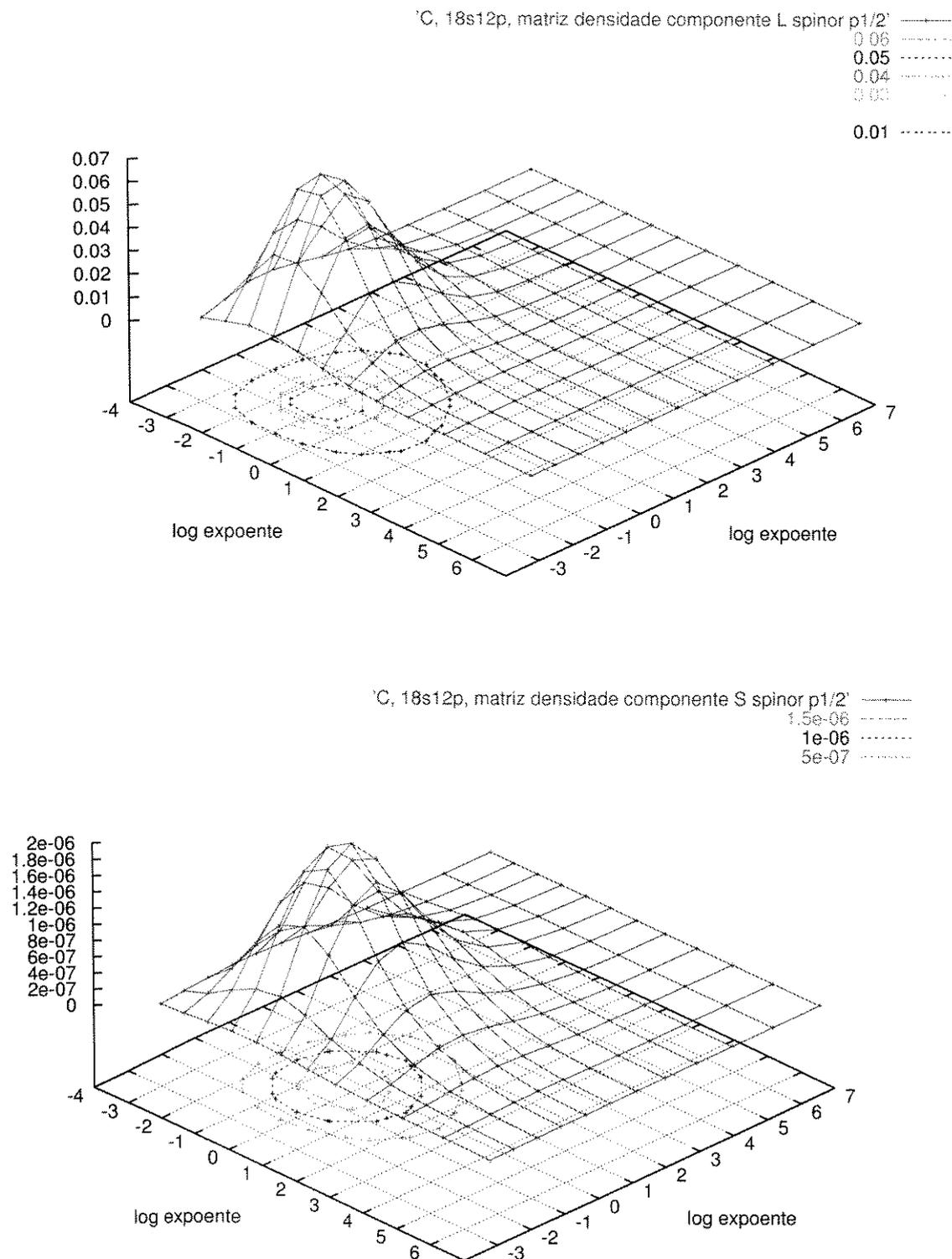


Figura 4.6: Representações gráficas das matrizes densidade da simetria $p_{3/2}$ para o átomo de Carbono, obtidas com o conjunto de base 18s12p. A superfície para o componente L é vista na parte superior, enquanto aquela para o componente S encontra-se na parte inferior da página.

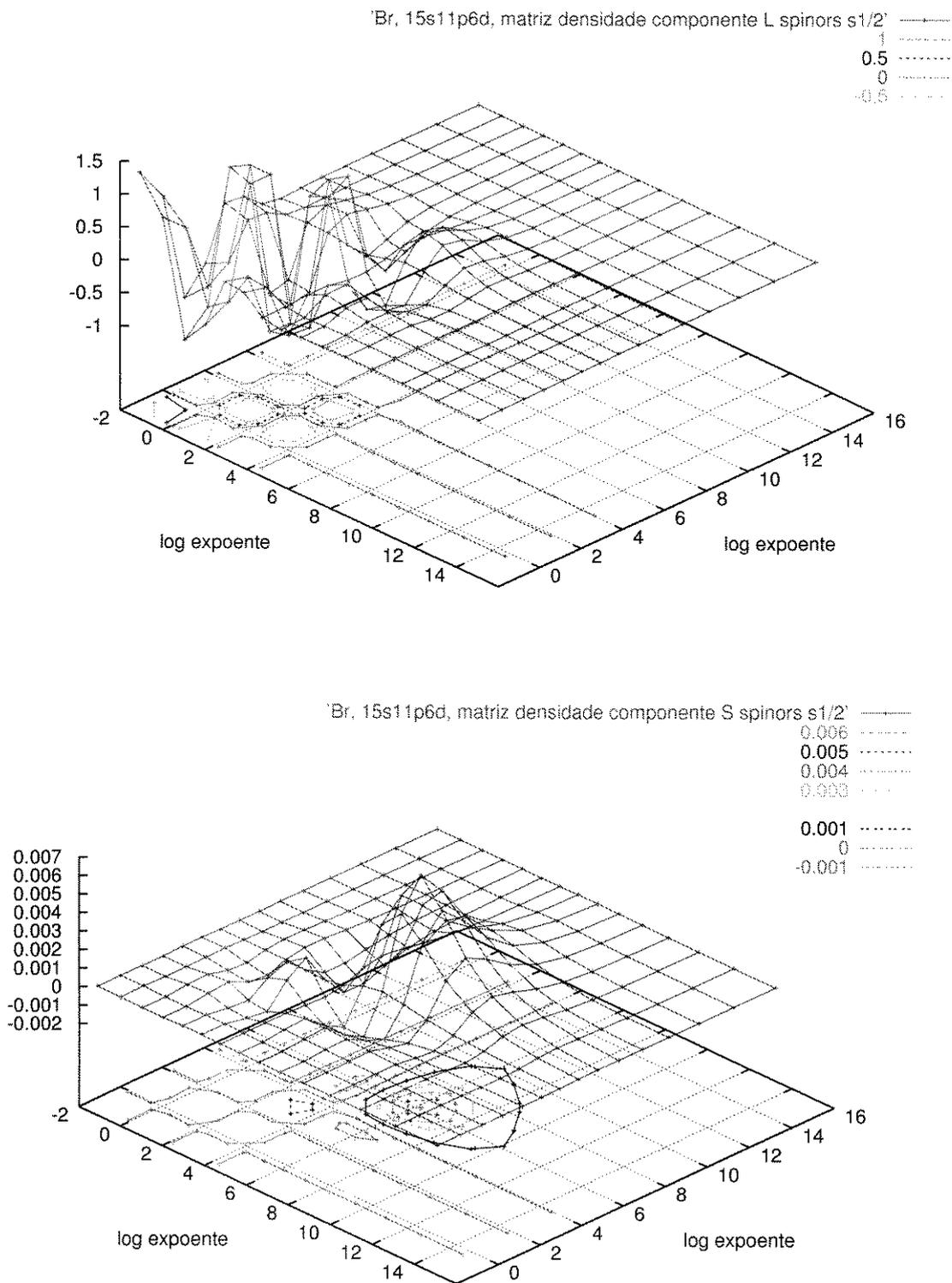


Figura 4.7: Representações gráficas das matrizes densidade da simetria $s_{1/2}$ para o átomo de Bromo, obtidas com o conjunto de base 15s11p6d. A superfície para o componente L é vista na parte superior, enquanto aquela para o componente S encontra-se na parte inferior da página.

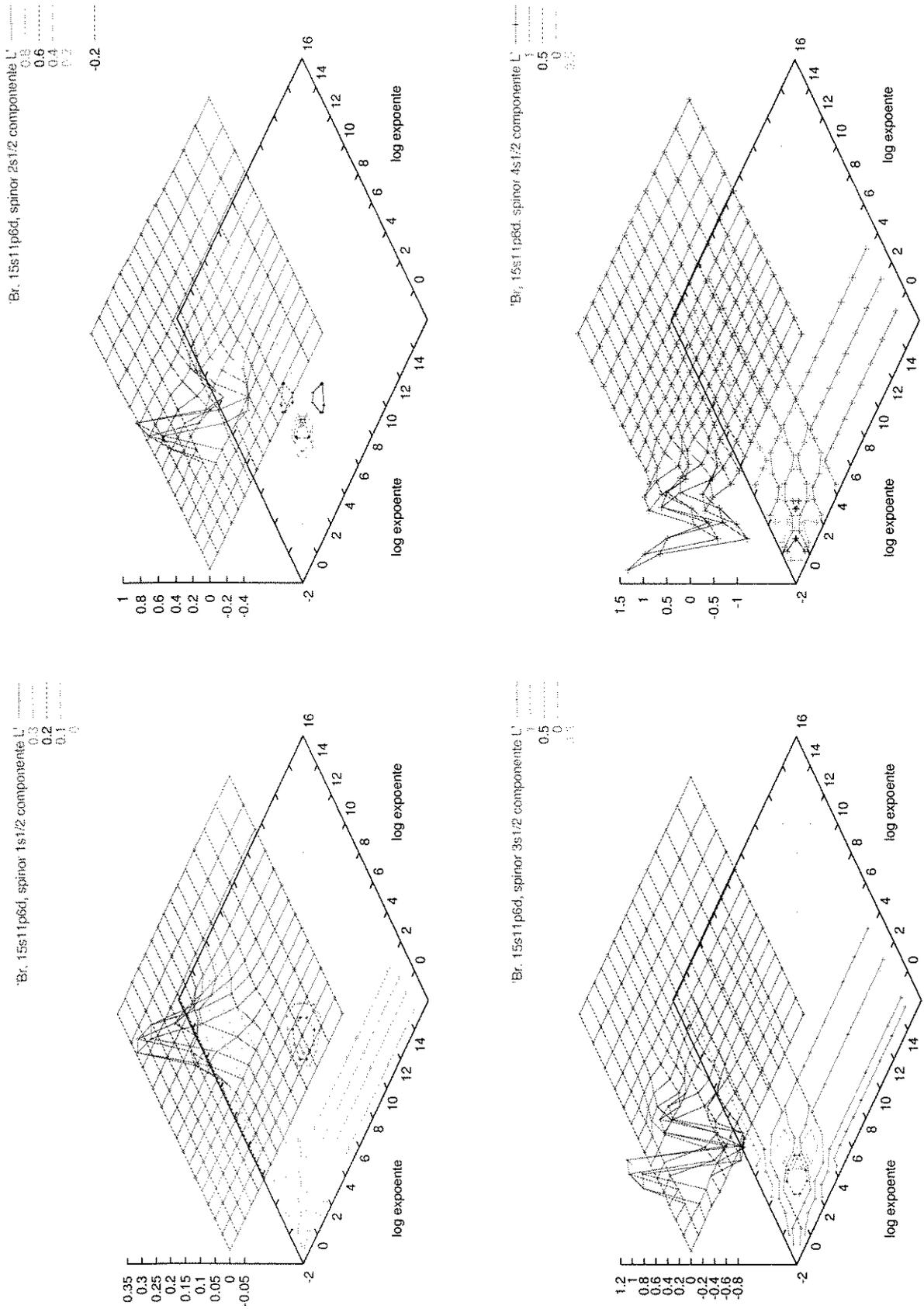


Figura 4.8: Decomposição da matriz densidade para o componente grande de simetria $s_{1/2}$ para o átomo de Bromo em seus quatro spinors. Começando do canto superior da página e percorrendo-a em sentido horário vemos, respectivamente, a densidade para os spinors 1, 2, 3

4.4.3 Influência da Inclusão de Funções Difusas

Como visto anteriormente, as representações gráficas das matrizes densidade para as bases pequenas, isto é, 10s5p para o carbono e 15s11p6d para o bromo, indicaram uma deficiência na descrição da região de valência ($\Omega < 0$). A partir desta informação determinamos um conjunto de expoentes difusos para ambas as bases, recalculamos as funções de onda para as bases acrescidas de difusas e analisamos as matrizes densidades resultantes. Os gráficos para os spinors $s_{1/2}$ e $p_{1/2}$ do carbono encontram-se nas figuras 4.11 e 4.12, enquanto aqueles para os spinors $s_{1/2}$ e $p_{1/2}$ do bromo encontram-se nas figuras 4.13 e 4.14. Os gráficos dos spinors $p_{3/2}$ de ambos os átomos não são mostrados pois apresentam comportamento assintótico semelhante ao dos spinors $p_{1/2}$. Além disso, os spinors $d_{3/2}$ e $d_{5/2}$ do bromo não são mostrados pois não sofreram alterações significativas com a inclusão das funções difusas sp .

Os conjuntos de difusas empregados foram (1s1p) para o carbono e (2s1p) para o bromo, e a determinação dos expoentes das difusas dá-se de forma não variacional. Utilizando o valor de $\Delta\Omega_1$, ou seja, o espaçamento dos dois primeiros expoentes da base otimizada, calculamos o valor de Ω_i^{dif} através da relação

$$\Omega_{i,l}^{\text{dif}} = \Omega_{0,l} - i\Delta\Omega_{1,l}, \quad i = 1, \dots, M_{\text{dif},l} \quad (4.31)$$

em que $M_{\text{dif},l}$ é o número de funções difusas de simetria angular l . O valor de Ω_i^{dif} é então transformado para o espaço de expoentes com a equação (4.3).

Ao compararmos os gráficos com (figuras 4.11 e 4.12) e sem (figuras 4.1 e 4.4) difusas para o átomo de carbono observamos uma significativa melhoria no comportamento da densidade na região da valência, particularmente para o componente L, com as superfícies tendendo a zero por volta de $(-3, -3)$ para ambos os spinors considerados. Este comportamento é semelhante ao observado para as matrizes calculadas a partir das bases 14s8p e 18s12p. A mudança nos componentes pequenos, por sua vez, é mais discreta, visto que na região de valência as matrizes densidade já apresentam valores muito próximos de zero.

A comparação dos resultados com (figuras 4.13 e 4.14) e sem (figuras 4.7 e 4.9) difusas para o bromo indica, a exemplo do obtido para o carbono, uma melhora significativa para as representações dos componentes L e discreta para os componentes S. A adição de duas funções difusas do tipo s , no entanto, produz uma melhoria muito mais marcante para o componente L da simetria $s_{1/2}$, que agora tende a zero rapidamente. Um aspecto interessante é que, como para o carbono, as superfícies para o bromo tendem a zero por volta de $(-3, -3)$. No caso da simetria $p_{1/2}$, observa-se que os valores de (Ω_x, Ω_y) de valência em que a densidade tende a zero também encontram-se na mesma faixa de valores observada tanto para o spinor $s_{1/2}$ quanto para o spinor $p_{1/2}$ do carbono.

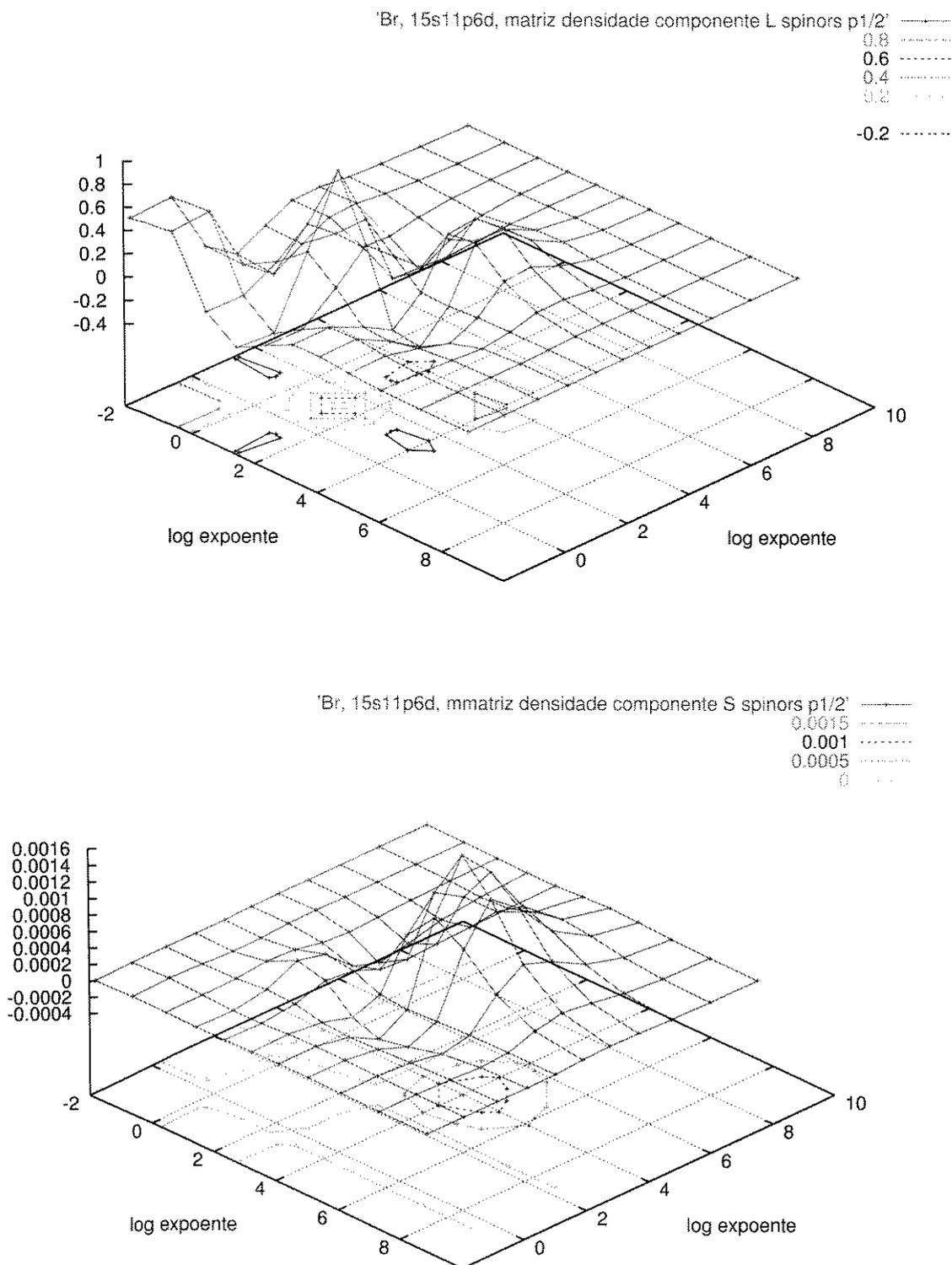


Figura 4.9: Representações gráficas das matrizes densidade da simetria $p_{1/2}$ para o átomo de Bromo, obtidas com o conjunto de base 15s11p6d. A superfície para o componente L é vista na parte superior, enquanto aquela para o componente S encontra-se na parte inferior da página.

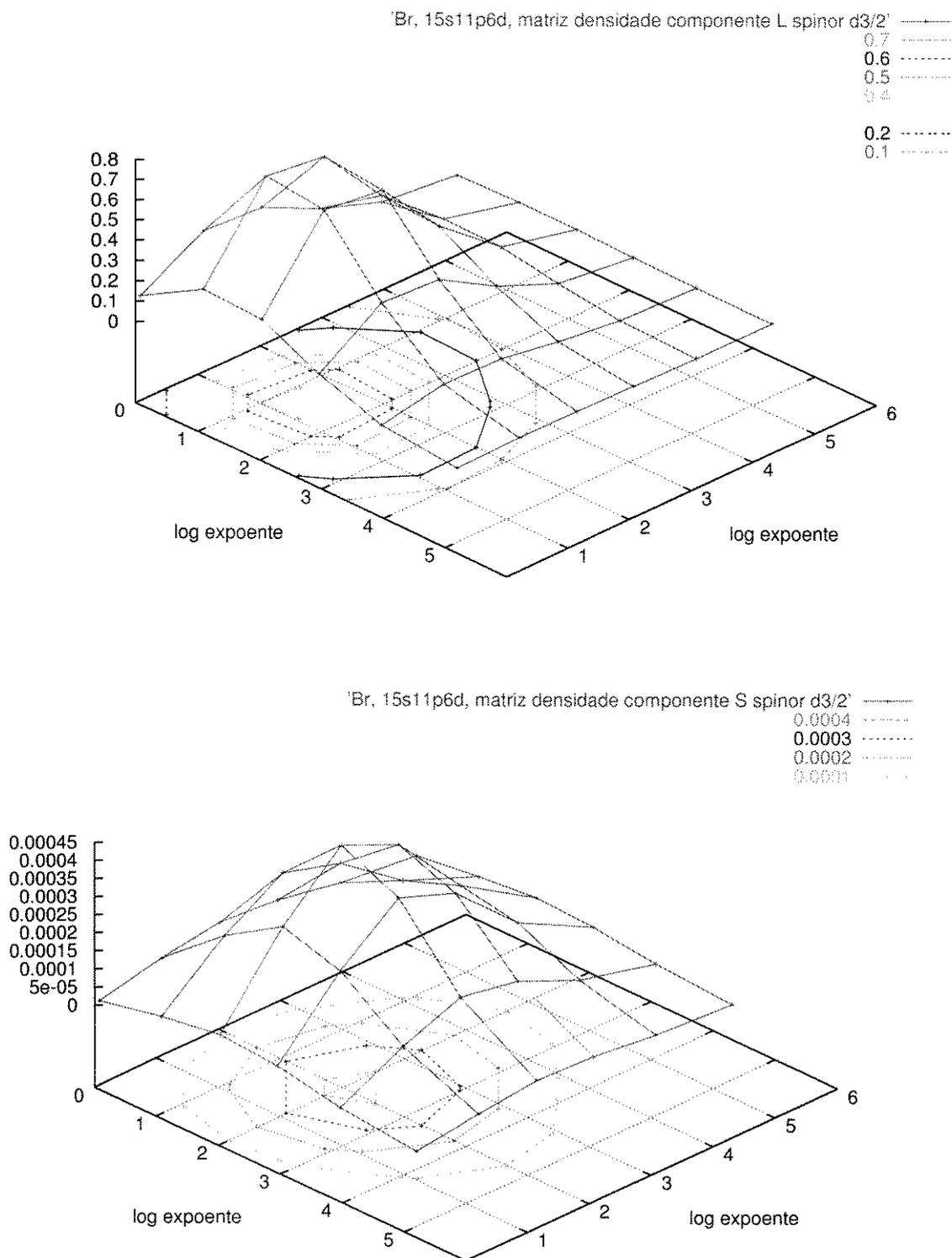


Figura 4.10: Representações gráficas das matrizes densidade da simetria $d_{3/2}$ para o átomo de Bromo, obtidas com o conjunto de base 15s11p6d. A superfície para o componente L é vista na parte superior, enquanto aquela para o componente S encontra-se na parte inferior da página.

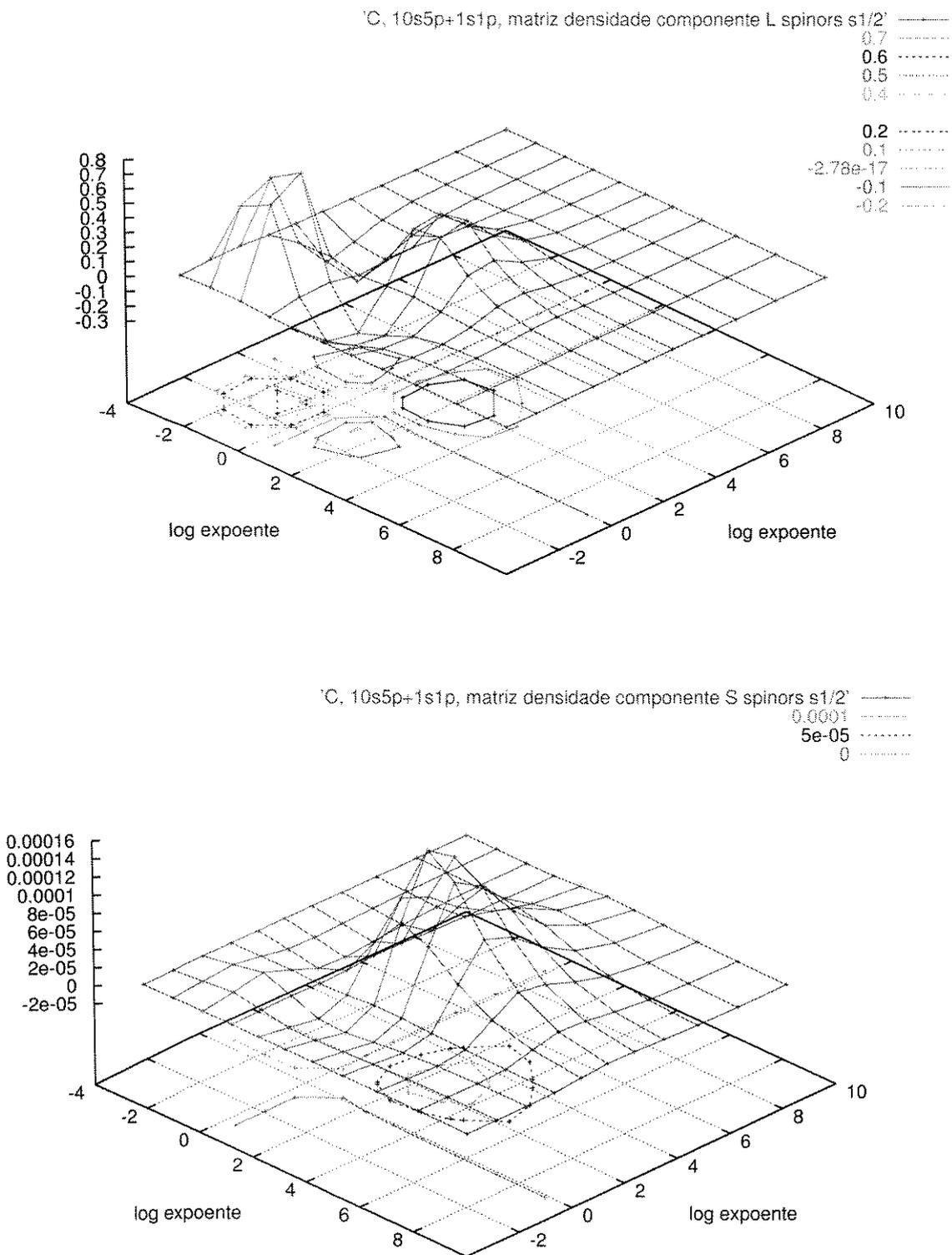


Figura 4.11: Representações gráficas das matrizes densidade da simetria $s_{1/2}$ para o átomo de Carbono. A superfície para o componente L é vista na parte superior, enquanto aquela para o componente S encontra-se na parte inferior da página. Estas superfícies representam a densidade após a inclusão de uma função difusa no conjunto de funções s e uma no conjunto p na base 10s5p.

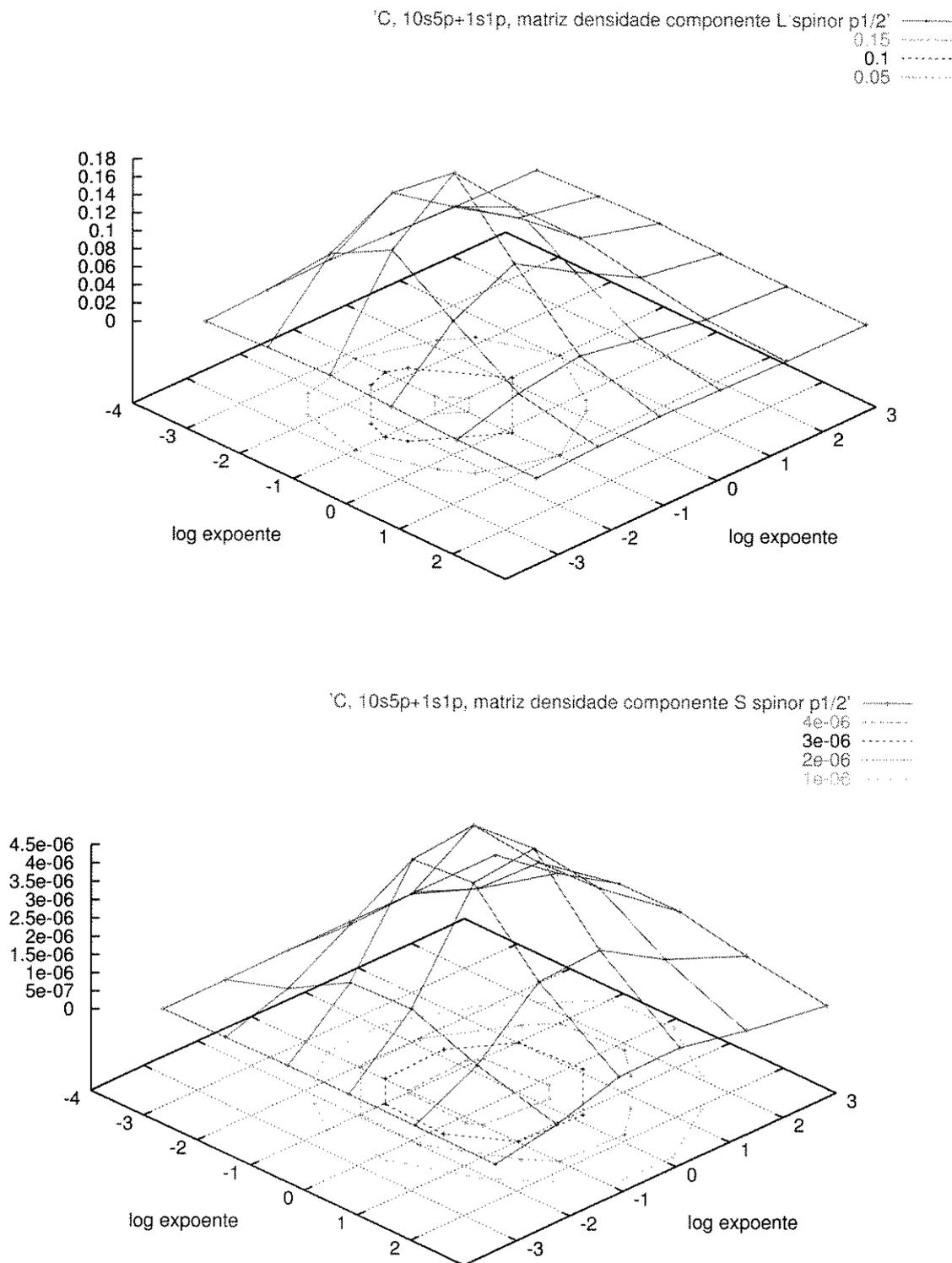


Figura 4.12: Representações gráficas das matrizes densidade da simetria $p_{1/2}$ para o átomo de Carbono. A superfície para o componente L é vista na parte superior, enquanto aquela para o componente S encontra-se na parte inferior da página. Estas superfícies representam a densidade após a inclusão de uma função difusa no conjunto de funções s e uma no conjunto p na base 10s5p.

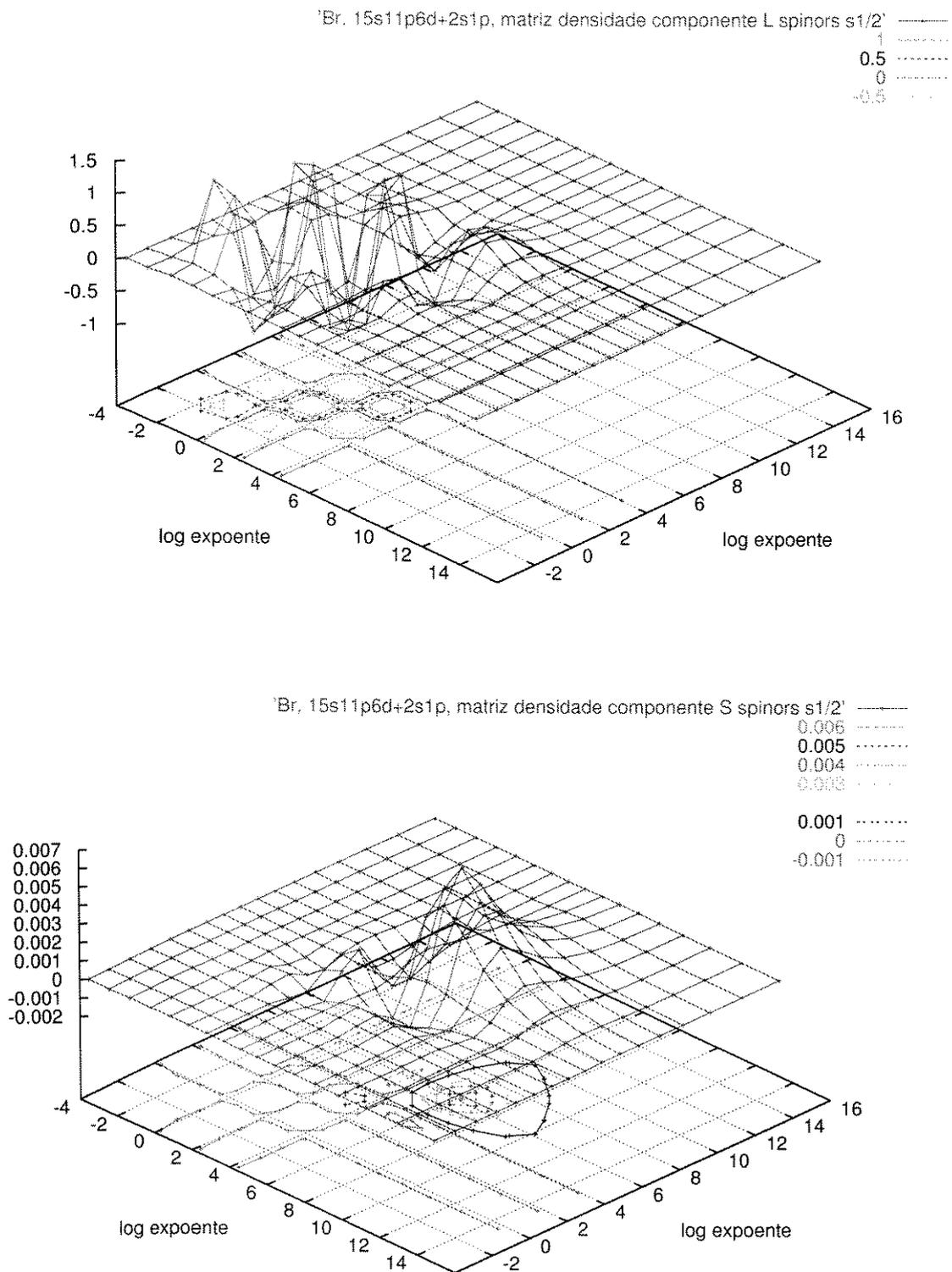


Figura 4.13: Representações gráficas das matrizes densidade da simetria $s_{1/2}$ para o átomo de Bromo. A superfície para o componente L é vista na parte superior, enquanto aquela para o componente S encontra-se na parte inferior da página. Estas superfícies representam a densidade após a inclusão de duas funções difusas no conjunto de funções s e uma no conjunto p na base 15s11p6d.

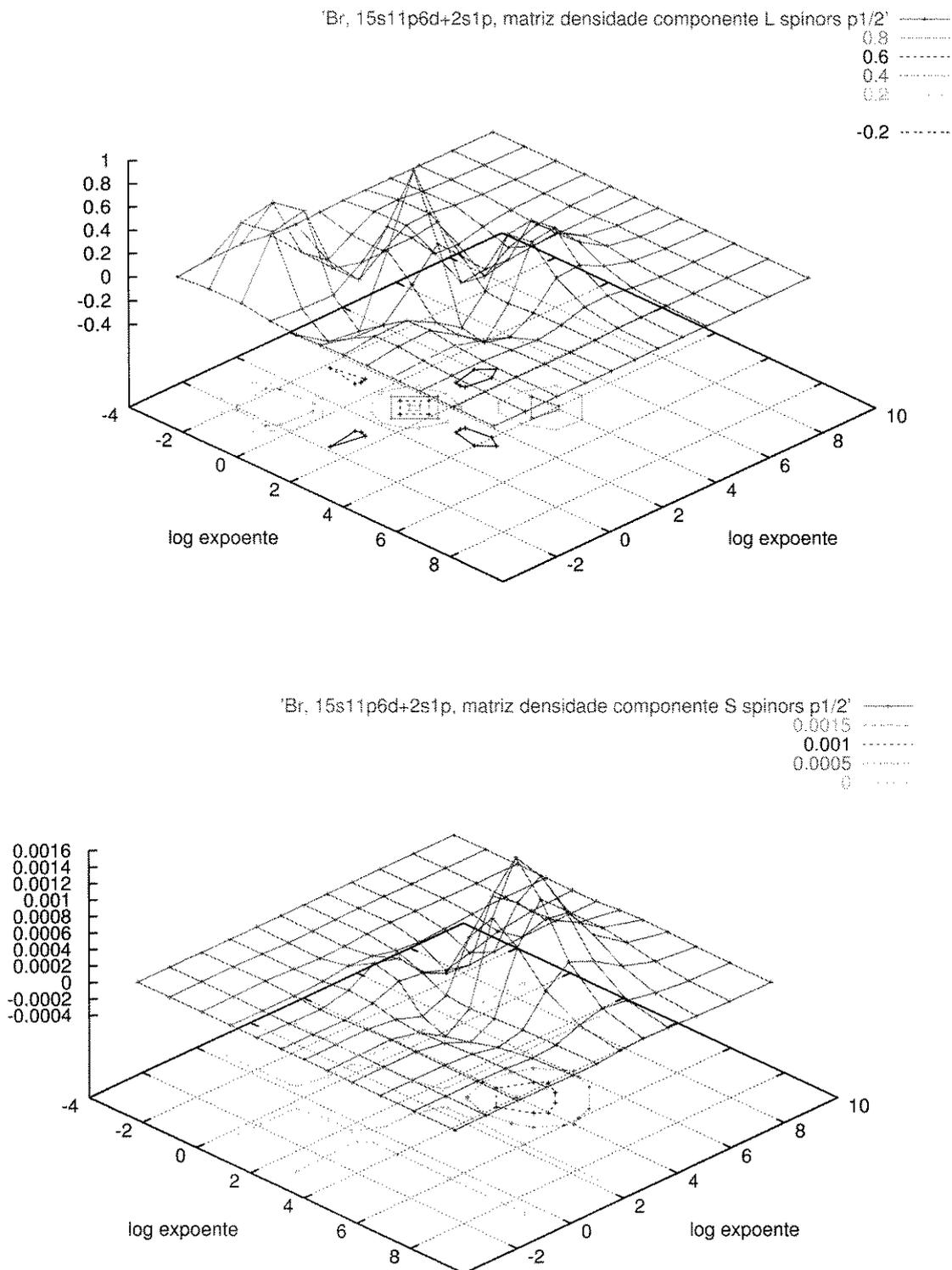


Figura 4.14: Representações gráficas das matrizes densidade da simetria $p_{1/2}$ para o átomo de Bromo. A superfície para o componente L é vista na parte superior, enquanto aquela para o componente S encontra-se na parte inferior da página. Estas superfícies representam a densidade após a inclusão de duas funções difusas no conjunto de funções s e uma no conjunto p na base 15s11p6d.

4.5 Conclusões

Neste capítulo demonstramos pela primeira vez o vínculo entre o comportamento das funções peso do Método da Coordenada Geradora Dirac–Fock e o comportamento das matrizes densidade de primeira ordem obtidas de cálculos atômicos SCF relativísticos.

Esta relação faz com que as matrizes densidade possam ser tratadas como funções contínuas nas variáveis (Ω_x, Ω_y) e que, para um conjunto não contraído, também devam tender a zero quando o expoente de pelo menos uma das primitivas tenda a zero ou a infinito.

Devido a este comportamento assintótico é possível utilizar os gráficos das matrizes densidade para identificar deficiências no conjunto de base, sem que seja necessário analisar os spinors separadamente, como indicado para os exemplos com e sem funções difusas, em que se observa claramente a mudança no gráfico da densidade, que antes da adição de funções difusas não apresenta o caráter assintótico adequado na região de valência.

Mostramos ainda ser possível, a partir dos gráficos, identificar as regiões correspondentes à contribuição das primitivas para os diferentes spinors. O uso destas informações como auxiliares na contração de conjuntos de base será ilustrada no próximo capítulo.

Capítulo 5

A Contração de Conjuntos de Base Utilizando Matrizes Densidade

Neste capítulo investiga-se a possibilidade de se utilizar as informações obtidas através dos gráficos das matrizes densidade, introduzidos no capítulo anterior, como auxiliares na definição de conjuntos de base contraídos pelo método segmentado. Os resultados obtidos indicam a real possibilidade de se utilizar esta ferramenta gráfica na construção de conjuntos de base contraídos, embora tal procedimento seja inerentemente qualitativo e portanto, não permite uma definição inequívoca dos agrupamentos de primitivas quando uma ou mais destas contribuem de forma significativa para a densidade de mais de um spinor.

5.1 Introdução

A metodologia segmentada para a contração de conjuntos de base atômicos foi, tratada de modo efetivo para aplicações moleculares pela primeira vez por Dunning[89] em 1970. Utilizando inicialmente ambientes moleculares para definir os agrupamentos de funções primitivas correspondentes às bases contraídas, Dunning analisava o efeito da contração tanto nas energias quanto nas propriedades destes sistemas. Uma característica importante do método é que, embora a análise se desse em sistemas moleculares, os coeficientes de contração das primitivas eram tomados como sendo os coeficientes LCAO dos orbitais atômicos, obtidos com as bases descontraídas, assegurando assim sua generalidade. Estas investigações levaram Dunning a propor duas regras a serem utilizadas durante o procedimento de obtenção de conjuntos de base contraído para uso em cálculos moleculares:

Regra A: As primitivas de um dado momento angular orbital que encontram-se na região de valência devem permanecer descontraídas, de modo a fornecer mais flexibilidade para as funções mais envolvidas na formação de ligações; e

Regra B: Se, dentro do conjunto de primitivas com um dado momento angular orbital, uma mesma primitiva contribui de forma substancial para dois ou mais orbitais, esta primitiva deve ser mantida descontraída.

A observância à regra **B** é mais importante do que para a regra **A**, pois a primeira aplica-se usualmente a funções com grande peso na descrição de orbitais internos que, se mal descritos, acaba por ter uma grande influência desestabilizadora na energia atômica total.

Para conjuntos de base mais extensos ou para elementos do segundo período em diante, os casos onde a regra **B** se aplica são mais frequentes. Com isso o grau de contração das bases tende a diminuir se o esquema inicial fosse utilizado. Para evitar um aumento excessivo de funções deixadas descontraídas, Dunning propôs [90, 91] que primitivas que contribuíssem fortemente para mais de um orbital fossem mantidas em mais de um conjunto contraído. Além disso, a contribuição desta função no agrupamento dos quais esta fizesse parte não deveria mais ser o coeficiente da função descontraída no orbital atômico correspondente, mas um outro valor a ser determinado via otimização.

Para os métodos relativísticos, a aplicação de metodologias de contração segmentada é dificultada pela necessidade de se descrever de forma efetiva tanto o componente pequeno quanto o componente grande. Uma das primeiras tentativas de se utilizar o método segmentado partiu de Matsuoka [47], que propôs uma metodologia onde os coeficientes de combinação das funções contraídas para o componente grande eram obtidos de cálculos não relativístico, sendo as funções para o componente pequeno geradas através da relação de balanço cinético. Mais recentemente, Jorge e da Silva [49] apresentaram um esquema que envolvia a utilização de expoentes otimizados em ambiente relativístico, mas onde os coeficientes de contração eram obtidos de cálculos não relativísticos.

Em 1995, Matsuoka [92] revisitou o método de contração segmentada em ambiente relativístico, propondo um esquema similar ao de balanço atômico [45] em que os coeficientes de contração para os componentes grande e pequeno eram obtidos de cálculos DHF, sendo que o balanço cinético entre estes era desconsiderado para as funções contraídas mas mantido para as primitivas. Este procedimento teve grande sucesso, embora a questão do compartilhamento de primitivas entre diferentes grupos de funções contraídas não tenha sido levantada, fazendo com que apenas os spinors mais internos de cada simetria tenham sido contraídos.

5.2 Aspectos Computacionais

O procedimento inicial de contração segue a linha proposta por Matsuoka [92], em que se toma os coeficientes LCAO dos componentes grande e pequeno do spinor de interesse como os coeficientes de contração deste spinor. Estes coeficientes são obtidos com o programa SCF atômico de Matsuoka [59]. Como para o capítulo anterior, o componente pequeno é obtido através da relação de balanço cinético restrito [42].

A determinação dos agrupamentos de primitivas e do grau de contração de cada spinor são determinados a partir da análise das curvas de nível das representações gráficas da densidade total para cada simetria, em conjunto com as regras gerais do método de contração segmentada descritas anteriormente. O objetivo deste procedimento é determinar o maior grau de contração possível com o menor erro energético e de propriedades.

Em casos onde é necessário avaliar a superposição entre os spinors são utilizados também os mapas das submatrizes de densidade correspondentes aos spinors de interesse. O procedimento é aplicado a cada simetria de forma independente, e os conjuntos de base para as simetrias não envolvidas no procedimento de contração são mantidas descontraídas. Terminada a determinação das contrações de simetrias individuais a contração total é determinada como a soma das primeiras.

Para auxiliar na validação das contrações obtidas pela análise dos gráficos de matrizes densidade foram efetuadas diferentes contrações variando-se o grau (número de primitivas incluídas) e região (spinors internos, de valência e intermediários) destas. Estes cálculos foram executados com o programa de Matsuoka[59].

5.3 Resultados e Discussão

Iniciando a discussão ilustramos a utilização das curvas de nível da densidade na definição dos agrupamentos de funções contraídas para o átomo de flúor. Devido às características dos mapas de densidade, podemos efetuar a análise utilizando apenas a densidade para o componente grande, uma vez que a densidade do componente pequeno (a) concentra-se na região interna; e (b) segue a tendência do componente grande para o spinor $1s_{1/2}$.

Observando as curvas de nível para a densidade total da simetria $s_{1/2}$ na figura 5.1, percebemos claramente três regiões distintas: a primeira, para $\Omega > 4$, onde a densidade é essencialmente aquela do spinor $1s_{1/2}$; a segunda, em $1 < \Omega < 4$, que corresponde à região em que se encontram o máximo da densidade de $1s_{1/2}$ e um mínimo local de $2s_{1/2}$; e a terceira, com $\Omega < 1$, em que a densidade total corresponde basicamente à densidade do spinor $2s_{1/2}$. Estas características do mapa de densidade $s_{1/2}$ podem ser usadas como ponto de partida na contração, uma vez que as primitivas com $\Omega \geq 4$ são importantes apenas para a representação do spinor $1s_{1/2}$, para $\Omega < 1$ as primitivas são importantes apenas na representação de $2s_{1/2}$ e, para a região intermediária, em que $1 < \Omega < 4$, as primitivas são importantes para estes dois spinors.

Ao combinarmos estas informações com as regras estabelecidas por Dunning, e nos pautarmos pelas malhas de expoentes presentes na figura 5.1, chegamos à conclusão de que, se combinarmos as cinco primitivas mais internas obteremos uma função de base que descreverá a parte mais interna da densidade $s_{1/2}$. Contrações mais extensas do que esta em direção à valência tendem a desestabilizar o sistema, devido à perda de flexibilidade na descrição da região onde os spinors $1s_{1/2}$ e $2s_{1/2}$ se sobrepõem. Assim, as primitivas com expoentes na região intermediária de Ω deveriam ser mantidas descontraídas. Para $\Omega < 1$, como as primitivas contribuem de forma significativa apenas para o spinor $2s_{1/2}$, seria possível combiná-las em uma função de base contendo duas ou três primitivas, sem que deva haver desestabilizações significativas na energia atômica. A utilização desta função contraída na valência, no entanto, pode ser desvantajosa em cálculos moleculares.

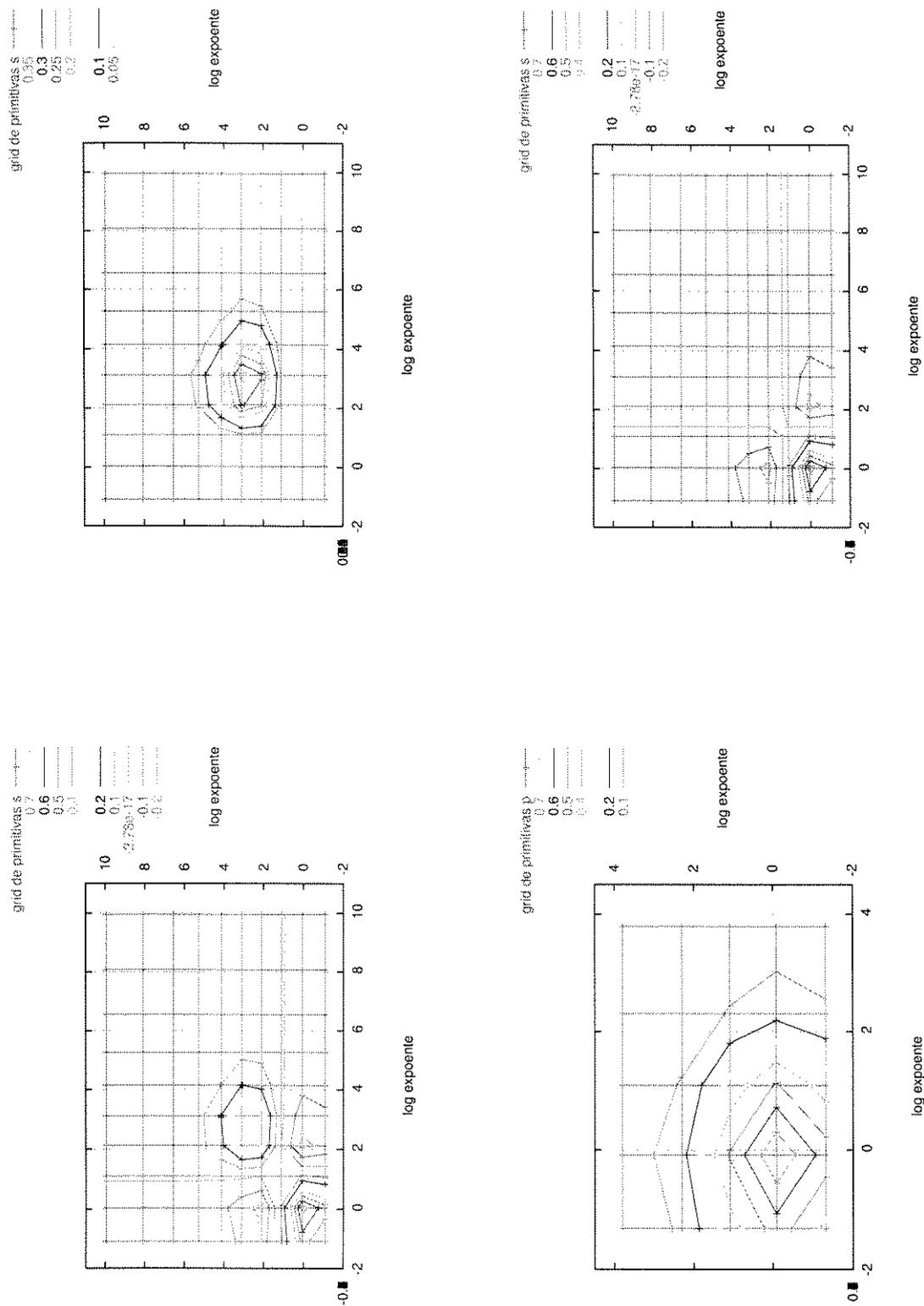


Figura 5.1: Curvas de nível de matrizes densidade para as simetrias $s_{1/2}$ e $p_{3/2}$ do átomo de flúor para a base 10s5p. Em sentido horário, iniciando pelo canto superior esquerdo, temos a representação gráfica da densidade $s_{1/2}$ total, a decomposição da densidade $s_{1/2}$ nas densidades para os spinors $1s_{1/2}$ e $2s_{1/2}$, e a representação gráfica para a densidade $p_{3/2}$.

A análise da densidade $p_{3/2}$, mostrada na figura 5.1, indica que, como não há o compartilhamento de primitivas entre diferentes spinors, a contração deste não deve ter influência na energia total do sistema, uma vez que a flexibilidade na descrição deste spinor não será diminuída.

A análise acima pode ter suas conclusões verificadas ao considerarmos os resultados para uma série de experimentos com a contração do conjunto 10s5p, mostrados na tabela 5.1. A partir destes resultados observa-se que o aumento da energia com a contração de cinco primitivas s internas enquanto outras cinco primitivas são mantidas descontraídas, representadas pelo conjunto (511111/11111), é da ordem de 10^{-4} hartree, e este erro não aumenta de forma considerável ao contrairmos também as primitivas da região de valência, como mostrado no resultado para o conjunto (51112/11111). Podemos observar que, como sugere a análise das densidades, as energias totais deterioram-se de forma bastante rápida ao incluirmos as primitivas da região com forte sobreposição das densidades $1s_{1/2}$ e $2s_{1/2}$, com erros da ordem de 10^{-2} hartree em relação à base descontraída.

Tabela 5.1: Diferentes contrações para a malha s do átomo de Flúor e seus efeitos nas energias orbitais e na energia atômica total

Contração s	Contração p	Energia Total	Energias Orbitais			
			ϵ_{1s+}	ϵ_{2s+}	ϵ_{2p-}	ϵ_{2p+}
811	1^5	-99.417629	-26.407408	-1.536977	-0.733524	-0.730952
7111	1^5	-99.420766	-26.418929	-1.536981	-0.732644	-0.730066
5113	1^5	-99.474509	-26.397003	-1.573989	-0.727027	-0.724471
6112	1^5	-99.482738	-26.410023	-1.568817	-0.726258	-0.723697
41113	1^5	-99.475738	-26.397836	-1.574135	-0.727274	-0.724717
61111	1^5	-99.482964	-26.414088	-1.569707	-0.728668	-0.726103
51112	1^5	-99.490348	-26.409700	-1.573252	-0.727760	-0.725198
511111	1^5	-99.490354	-26.409229	-1.573166	-0.727490	-0.724928
4111111	1^5	-99.490786	-26.409006	-1.573405	-0.727502	-0.724940
31111111	1^5	-99.490798	-26.408990	-1.573408	-0.727497	-0.724935
211111111	1^5	-99.490798	-26.408991	-1.573408	-0.727497	-0.724936
1^{10}	5	-99.490798	-26.408988	-1.573406	-0.727496	-0.724934
1^{10}	41	-99.490798	-26.408989	-1.573406	-0.727496	-0.724934
1^{10}	311	-99.490798	-26.408990	-1.573408	-0.727497	-0.724935
1^{10}	2111	-99.490798	-26.408991	-1.573408	-0.727497	-0.724936
1^{10}	1^5	-99.490798	-26.408991	-1.573408	-0.727497	-0.724936

Um comportamento digno de nota é o das energias orbitais com a mudança no grau de contração da base. À medida que este aumenta, percebe-se uma deterioração nas energias $\epsilon_{1s_{1/2}}$, pois estas decrescem progressivamente, chegando inclusive a serem menores que o valor numérico de referência

em alguns casos. Este comportamento é observado também para $\epsilon_{2p_{1/2}}$ e $\epsilon_{2p_{3/2}}$, mesmo com as primitivas p descontraídas. O valor de $\epsilon_{2s_{1/2}}$, por sua vez, tem o comportamento oposto, sendo progressivamente desestabilizado. Por fim, a contração das primitivas p , como esperado, não teve efeitos significativos nas energias totais, embora possamos observar que, ao deixarmos a região do máximo de densidade descontraída, obtemos energias orbitais mais próximas às da base descontraída do que se aumentarmos o grau de contração.

Analisando agora o átomo de cloro, cujos mapas de densidade para as simetrias $s_{1/2}$ e $p_{3/2}$ são mostrados, respectivamente, nas figuras 5.2 e 5.3, podemos observar que, como para o átomo de flúor, as primitivas s mais internas ($\Omega > 5$) são importantes apenas na descrição da densidade das regiões mais internas, dominadas pela densidade do spinor $1s_{1/2}$. Para as primitivas da região entre $3 < \Omega < 5$, observa-se uma sobreposição entre as densidades $1s_{1/2}$ e $2s_{1/2}$, e para a região entre $0 < \Omega < 3$ também ocorre forte sobreposição entre as densidades de dois spinors, $2s_{1/2}$ e $3s_{1/2}$. Para a região com $\Omega < 0$ temos, como visto anteriormente, a densidade de valência sendo composta essencialmente pela densidade do spinor $3s_{1/2}$. Estas informações nos levam a concluir que as cinco ou seis primitivas mais internas podem ser contraídas em uma função de base que representa a parte mais interna da densidade. Já as primitivas nas regiões em que há sobreposição de densidades para os diferentes spinors devem ser deixadas descontraídas e, novamente, é possível contrair as duas ou três primitivas mais externas.

A análise para as densidades p , por sua vez, é bastante similar àquela para a densidade s do flúor, uma vez que as matrizes indicam claramente uma região interna dominada pela densidade do spinor $2p_{3/2}$, a de valência dominada pela densidade do spinor $3p_{3/2}$, e uma terceira região entre estas, em que há grande sobreposição entre estes spinors. Pelas características desta densidade pode-se sugerir, ainda, que as três primitivas mais internas e externas poderiam ser contraídas, e as duas primitivas na região intermediária devem ser deixadas descontraídas.

Como para o átomo de flúor, a confiabilidade da análise das matrizes densidade para o cloro pode ser avaliada frente a um conjunto de experimentos com a contração do mesmo conjunto de base, mostrada na tabela 5.2. Para a malha s , estes resultados mostram que há pouca diferença entre a base completamente descontraída e uma contração do spinor $1s_{1/2}$ com até quatro primitivas mais internas. Com cinco primitivas internas contraídas, o erro na energia total em relação ao conjunto descontraído passa para um valor da ordem de milihartrees, e com as seis primitivas mais internas contraídas, o erro aumenta mais uma ordem de grandeza. Por fim, ao utilizarmos as sete ou oito primitivas na contração do spinor $1s_{1/2}$, obtemos erros da ordem de meio hartree, o que é um resultado claramente inadequado. Temos, portanto, uma excelente concordância entre as previsões a partir dos gráficos da matriz densidade, que sugeriam de quatro a cinco funções contraídas para descrever o spinor $1s_{1/2}$. Outra ponto de concordância entre estes resultados e a análise feita a partir das matrizes densidade é a possibilidade de se agrupar as duas funções mais deslocadas para a região de valência, uma vez que os erros associados a esta contração são de uma a duas ordens de grandeza menores do que aqueles oriundos da inclusão de mais funções no agrupamento de primitivas mais internas.

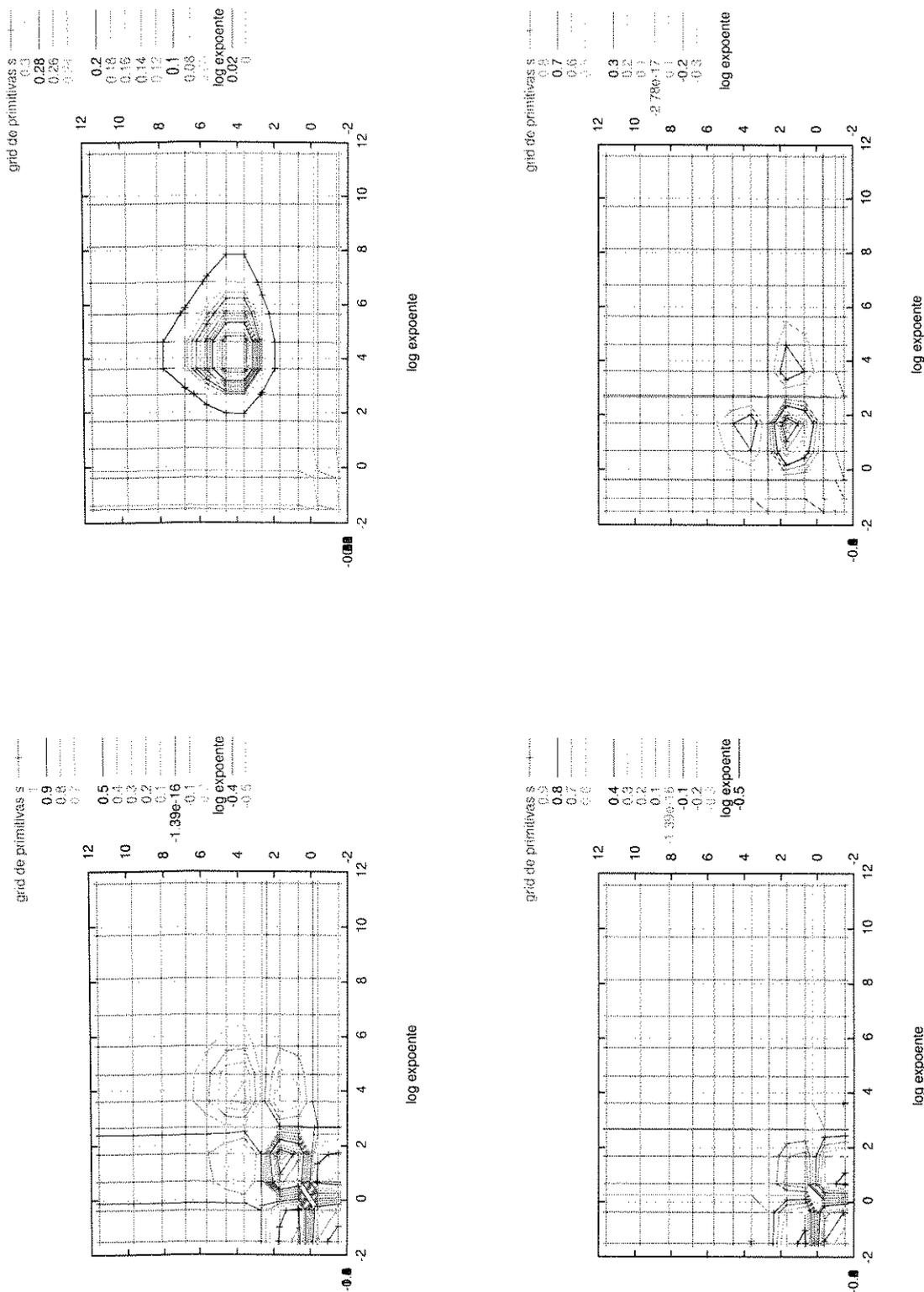


Figura 5.2: Curvas de nível de matrizes densidade para a simetria $s_{1/2}$ do átomo de cloro para a base 12s7p. Em sentido horário, iniciando pelo canto superior esquerdo, temos a representação gráfica da densidade $s_{1/2}$ total e a decomposição da densidade $s_{1/2}$ nas densidades para os spinors $1s_{1/2}$, $2s_{1/2}$ e $3s_{1/2}$.

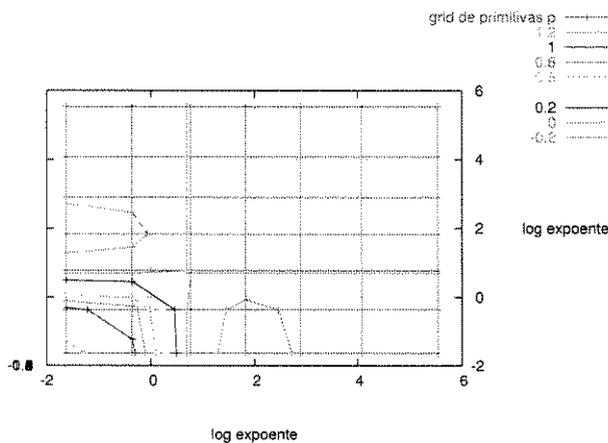
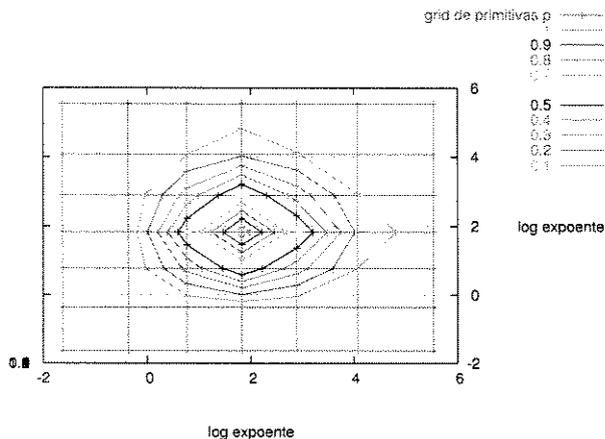
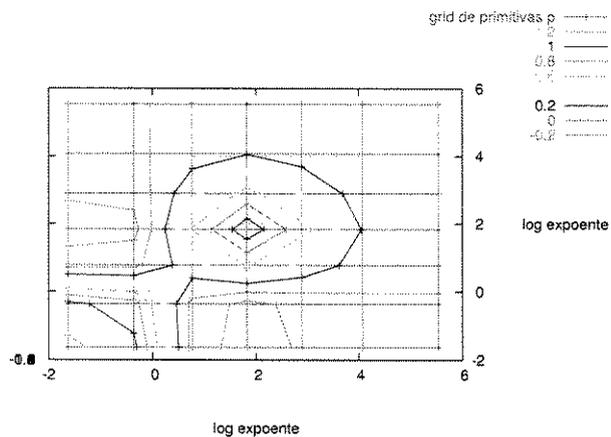


Figura 5.3: Curvas de nível de matrizes densidade para a simetria $p_{3/2}$ do átomo de cloro para a base $12s7p$. De cima para baixo, temos a representação gráfica da densidade $p_{3/2}$ total, a decomposição da densidade $p_{3/2}$ nas densidades para os spinors $2p_{3/2}$ e $3p_{3/2}$

Tabela 5.2: Diferentes contrações para as malhas s e p do átomo de Cloro 12s7p e seus efeitos nas energias orbitais e na energia atômica total

Contração	Energia Total			Energias Orbitais					
	malha s	malha p	$\epsilon_{1s1/2}$	$\epsilon_{2s1/2}$	$\epsilon_{3s1/2}$	$\epsilon_{2p1/2}$	$\epsilon_{3p1/2}$	$\epsilon_{2p3/2}$	$\epsilon_{3p3/2}$
21111 ⁷	1 ⁷	-460.889384	-105.28073	-10.664664	-1.071688	-8.10162	-0.500619	-8.038002	-0.495626
3111 ⁷	1 ⁷	-460.889384	-105.28073	-10.664664	-1.071688	-8.10162	-0.500619	-8.038002	-0.495626
411 ⁷	1 ⁷	-460.889327	-105.28075	-10.664640	-1.071684	-8.10162	-0.500618	-8.038004	-0.495625
5111 ⁵	1 ⁷	-460.887684	-105.28143	-10.663997	-1.071619	-8.10178	-0.500645	-8.038164	-0.495652
511112	1 ⁷	-460.887451	-105.28159	-10.663814	-1.071585	-8.10187	-0.500608	-8.038254	-0.495614
5111211	1 ⁷	-460.878230	-105.27724	-10.664186	-1.069266	-8.10082	-0.504127	-8.037229	-0.499126
511122	1 ⁷	-460.872090	-105.24448	-10.635826	-1.062099	-8.07123	-0.494073	-8.007660	-0.489114
51132	1 ⁷	-460.691296	-105.11593	-10.626015	-1.055844	-8.05260	-0.492013	-7.989187	-0.487071
6111 ⁴	1 ⁷	-460.853856	-105.29157	-10.649920	-1.069812	-8.10427	-0.500836	-8.040632	-0.495839
611112	1 ⁷	-460.853105	-105.29287	-10.650202	-1.069899	-8.10528	-0.501096	-8.041643	-0.496097
61122	1 ⁷	-460.833762	-105.24214	-10.616833	-1.058375	-8.06576	-0.493704	-8.002193	-0.488748
61311	1 ⁷	-460.655085	-105.18618	-10.650652	-1.065291	-8.10244	-0.505884	-8.038918	-0.500881
63111	1 ⁷	-424.744683	-85.85742	-10.714377	-1.065594	-8.09643	-0.499696	-8.035186	-0.494882
6132	1 ⁷	-460.613552	-105.12090	-10.611179	-1.054502	-8.06008	-0.492262	-7.996620	-0.487319
6411	1 ⁷	-423.037535	-84.96758	-10.714167	-1.013444	-8.12025	-0.521791	-8.059342	-0.516922
711111	1 ⁷	-460.587976	-105.28073	-10.664665	-1.071689	-8.10162	-0.500619	-8.038002	-0.495626
71112	1 ⁷	-460.585767	-105.31794	-10.532503	-1.055442	-8.12121	-0.500805	-8.057424	-0.495815
7311	1 ⁷	-459.848850	-104.79705	-10.425208	-1.029081	-8.10336	-0.513948	-8.040487	-0.508936
81111	1 ⁷	-460.475123	-105.25525	-10.497751	-1.050260	-8.12979	-0.503992	-8.066185	-0.498984
8112	1 ⁷	-460.473605	-105.25182	-10.495393	-1.049870	-8.12821	-0.503261	-8.064627	-0.498254
8211	1 ⁷	-460.445199	-105.21298	-10.495552	-1.041950	-8.11946	-0.510867	-8.056000	-0.505841
822	1 ⁷	-460.426240	-105.13254	-10.439595	-1.024881	-8.05605	-0.492242	-7.992690	-0.487302
1 ¹²	1 ⁷	-460.889384	-105.28073	-10.664664	-1.071688	-8.10162	-0.500619	-8.038002	-0.495626

Tendo obtido confiança com as análises de matrizes relativamente complexas, avançamos para a análise das matrizes densidade para o átomo de bromo como uma base $17s12p7d$. Tratando inicialmente da malha s , observamos no topo da figura 5.4 que deve ser possível agrupar de cinco a sete primitivas mais internas (primitivas 11 a 17) em um conjunto para descrever spinor $1s_{1/2}$. Incluir as primitivas de 8 a 10 na contração para o spinor $1s_{1/2}$, mesmo que este apresente seu máximo nesta região, deve acarretar uma considerável perda de energia, uma vez que a densidade para o spinor $2s_{1/2}$ já apresenta valores consideráveis nesta mesma região. Assim como no caso do cloro, a região de expoentes intermediários apresenta considerável sobreposição entre dois ou mais spinors e, portanto, o mais adequado é deixar estes expoentes (de 3 a 7) descontraídos. Já os expoentes 1 e 2, que contribuem significativamente apenas para o spinor $4s_{1/2}$ podem ser contraídos ou não.

Para a malha p as curvas de nível, mostradas no centro da figura 5.4, sugerem uma contração das quatro primitivas mais internas (9 a 12) para os spinors $2p$, devido à forte contribuição das primitivas 4 a 8 para os spinors $2p$ e $3p$, independentemente do momento angular total. Além desta contração, é possível agrupar as duas primitivas da valência, dada a grande contribuição destas para os spinors $4p$ associada à quase inexistente contribuição destas primitivas para a densidade nos spinors $3p$.

A malha d é utilizada para descrever apenas um spinor e, como no caso do $2p$ do flúor, sua contração não vai alterar significativamente a energia total. A tabela 5.3 resume os resultados de cálculos atômicos utilizando as contrações sugeridas a partir da análise das densidades. Estes resultados indicam que a desestabilização do sistema é muito pequena para bases com cinco primitivas internas s e três primitivas internas p contraídas e, mesmo com o aumento de uma primitiva em cada uma destas funções, a desestabilização em relação à base descontraída é relativamente pequena, da ordem de 10^{-3} hartree. A inclusão de funções contraídas na valência para estes conjuntos, por sua vez, introduz erros de cerca de 10^{-3} hartree, o que efetivamente aumenta os erros para as primeiras bases (5 $s/3$ p contraídas) em uma ordem de grandeza, enquanto que o impacto deste erro nas outras bases (6 $s/4$ p contraídas) é menor.

Tabela 5.3: Diferentes contrações para as malhas s e p do átomo de bromo $17s12p7d$ e seus efeitos nas energias orbitais e na energia atômica total. Aqui 1^n denota n primitivas descontraídas.

malha s	malha p	malha d	Energia Total
51111 ⁹	1 ¹²	1 ⁷	-2605.001981
6111 ⁹	1 ¹²	1 ⁷	-2605.001673
711 ⁹	1 ¹²	1 ⁷	-2604.997250
81 ⁹	1 ¹²	1 ⁷	-2604.931975
51111 ⁷²	1 ¹²	1 ⁷	-2605.001661

Continua na próxima página

Tabela 5.3: Valores de ΔE em hartrees (cont.)

malha s	malha p	malha d	Energia Total
6111 ⁷ 2	1 ¹²	1 ⁷	-2605.001352
711 ⁷ 2	1 ¹²	1 ⁷	-2604.996934
81 ⁷ 2	1 ¹²	1 ⁷	-2604.931589
1 ¹⁷	31111 ⁶	1 ⁷	-2605.001988
1 ¹⁷	4111 ⁶	1 ⁷	-2605.001591
1 ¹⁷	511 ⁶	1 ⁷	-2604.996133
1 ¹⁷	61 ⁶	1 ⁷	-2604.964325
1 ¹⁷	31111 ⁴ 2	1 ⁷	-2605.001824
1 ¹⁷	4111 ⁴ 2	1 ⁷	-2605.001419
1 ¹⁷	511 ⁴ 2	1 ⁷	-2604.996017
1 ¹⁷	61 ⁴ 2	1 ⁷	-2604.963865
1 ¹⁷	1 ¹²	1 ⁷	-2605.001994

Para o iodo, a análise das densidade mostradas na figura 5.5 indica que devemos esperar desestabilizações de pouca magnitude se contraírmos de seis a sete primitivas internas s , de cinco a seis primitivas internas p e de cinco a seis primitivas internas d . Esta análise também indica ser possível contrair as duas primitivas s e p de valência e de duas a três primitivas de valência d . Os resultados de cálculos atômicos utilizando estas indicações, encontrados na tabela 5.4, novamente atestam a boa confiabilidade da análise das densidades, uma vez que, para as sugestões mencionadas acima, a desestabilização na energia atômica é em geral inferior a milihartrees.

Tabela 5.4: Diferentes contrações para as malhas s e p do átomo de iodo 25s20p15d e seus efeitos nas energias orbitais e na energia atômica total. Aqui 1^n denota n primitivas descontraidas.

malha s	malha p	malha d	Energia Total
6111 1 ¹⁶	1 ²⁰	1 ¹⁵	-7115.793107
711 1 ¹⁶	1 ²⁰	1 ¹⁵	-7115.793074
81 1 ¹⁶	1 ²⁰	1 ¹⁵	-7115.792833
9 1 ¹⁶	1 ²⁰	1 ¹⁵	-7115.791304
6111 1 ¹⁴ 2	1 ²⁰	1 ¹⁵	-7115.793104
711 1 ¹⁴ 2	1 ²⁰	1 ¹⁵	-7115.793072
81 1 ¹⁴ 2	1 ²⁰	1 ¹⁵	-7115.792831
9 1 ¹⁴ 2	1 ²⁰	1 ¹⁵	-7115.791301
10 1 ¹⁵	1 ²⁰	1 ¹⁵	-7115.780409

Continua na próxima página

Tabela 5.4: Valores de ΔE em hartrees (cont.)

malha s	malha p	malha d	Energia Total
1^{25}	5111^{13}	1^{15}	-7115.793112
1^{25}	611^{13}	1^{15}	-7115.793107
1^{25}	71^{13}	1^{15}	-7115.793062
1^{25}	$5111^{11}2$	1^{15}	-7115.793094
1^{25}	$611^{11}2$	1^{15}	-7115.793088
1^{25}	$71^{11}2$	1^{15}	-7115.793043
1^{25}	1^{20}	5111^8	-7115.793113
1^{25}	1^{20}	611^8	-7115.793111
1^{25}	1^{20}	71^8	-7115.793097
1^{25}	1^{20}	$5111^6 2$	-7115.793113
1^{25}	1^{20}	$611^6 2$	-7115.793110
1^{25}	1^{20}	$71^6 2$	-7115.793097
1^{25}	1^{20}	$5111^5 3$	-7115.793112
1^{25}	1^{20}	$611^5 3$	-7115.793110
1^{25}	1^{20}	$71^5 3$	-7115.793096
1^{25}	1^{20}	1^{15}	-7115.793113

5.4 Conclusões

Neste capítulo apresentamos metodologias para a contração de conjuntos de base pelo método segmentado, em que informações oriundas dos gráficos das matrizes densidade são utilizadas para auxiliar na definição dos agrupamentos de primitivas.

A análise dos gráficos de matrizes densidade permite que sejam identificadas, de forma qualitativa, as faixas de expoentes nas quais ocorre a contribuição das primitivas para um dado spinor, assim como as regiões em que ocorre a sobreposição de mais de um spinor. Os resultados desta análise gráfica são confirmados por experimentos com cálculos atômicos.

Percebe-se dos gráficos que as faixas de expoentes em que ocorre a sobreposição de dois spinors costumam ser relativamente extensas, o que introduz um certo grau de incerteza em relação à escolha de quais primitivas devem ser incluídas em um ou outro spinor, e quais devem ser repetidas em ambos. Nesse caso, a análise visual dos gráficos das matrizes densidade perde em grande parte a utilidade devido à sua natureza inerentemente qualitativa.

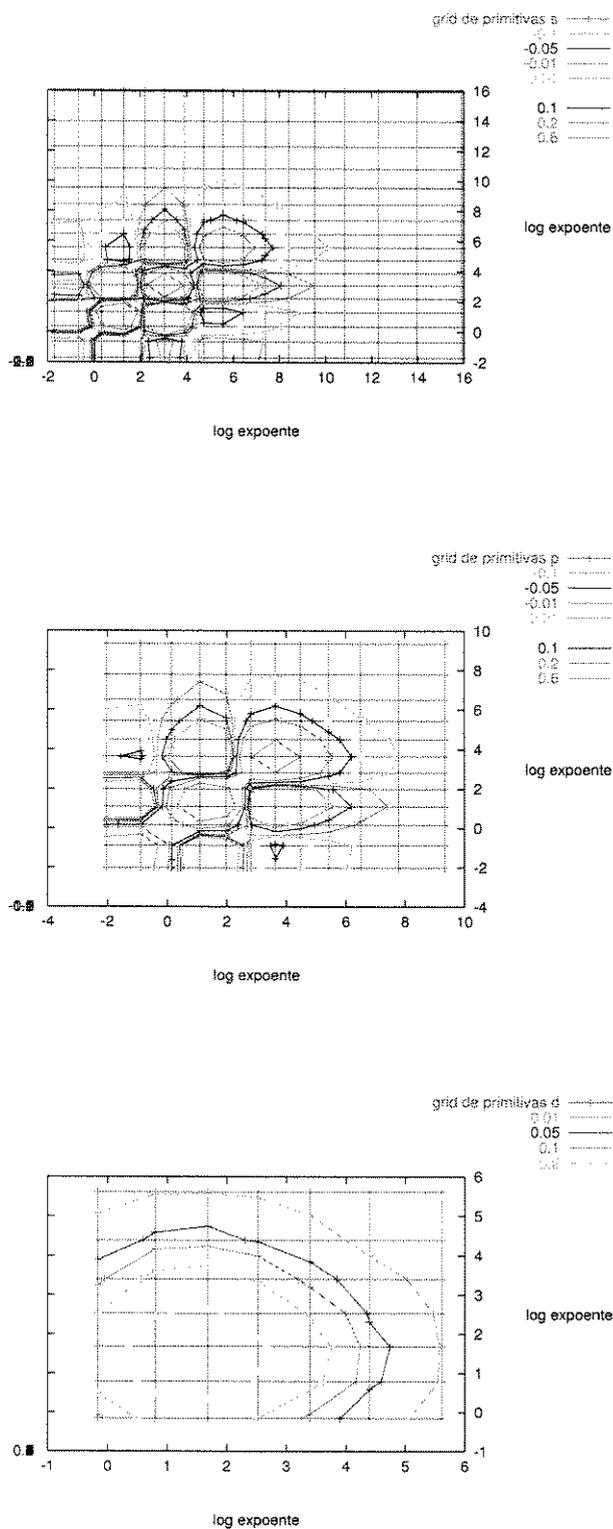


Figura 5.4: Curvas de nível de matrizes densidade para a simetria $s_{1/2}$, $p_{3/2}$ e $d_{5/2}$ do átomo de bromo para a base 17s12p7d. De cima para baixo temos as representações gráficas da densidade $s_{1/2}$ total, da densidade $p_{3/2}$ total e da densidade $d_{5/2}$ total, respectivamente.

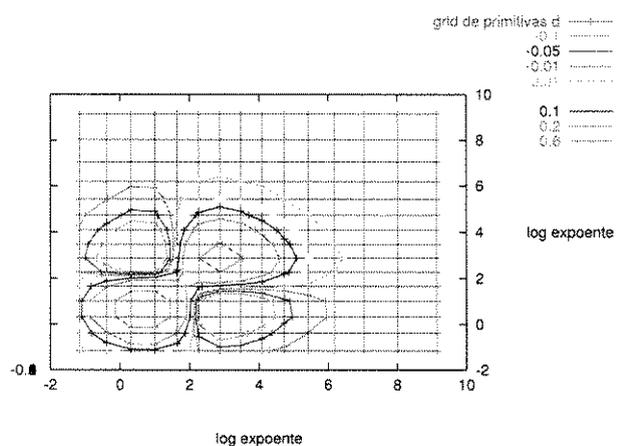
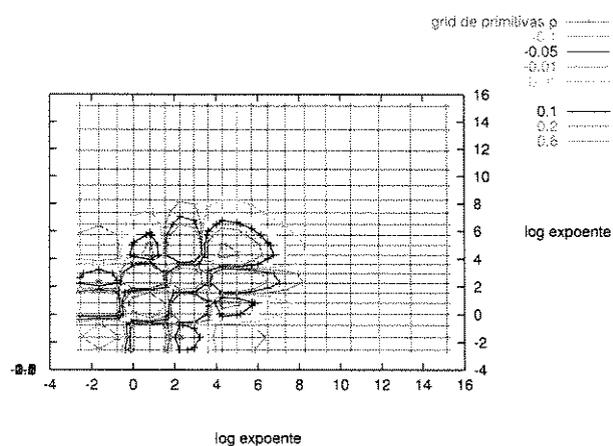
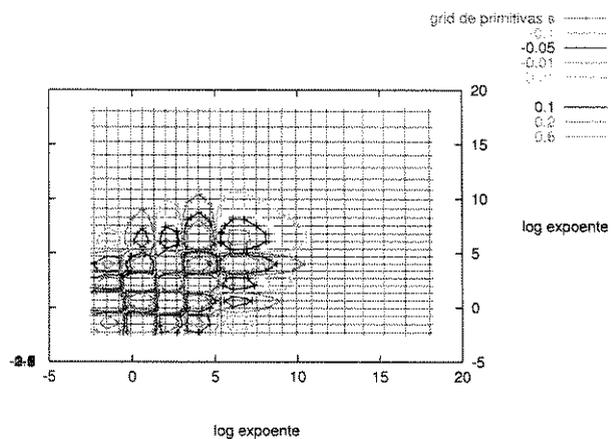


Figura 5.5: Curvas de nível de matrizes densidade para a simetria $s_{1/2}$, $p_{3/2}$ e $d_{5/2}$ do átomo de iodo para a base 25s20p15d. De cima para baixo temos as representações gráficas da densidade $s_{1/2}$ total, da densidade $p_{3/2}$ total e da densidade $d_{5/2}$ total, respectivamente.

Parte III

Aplicações em Cálculos Moleculares

Capítulo 6

Avaliação de Conjuntos de Base em Cálculos Moleculares

Neste capítulo discute-se o desempenho relativo de diferentes conjuntos de base, métodos de estrutura eletrônica e hamiltonianos no cálculo de propriedades elétricas e espectroscópicas de moléculas diatômicas envolvendo elementos do bloco p . São avaliados os conjuntos de base SCF desenvolvidos neste trabalho, os conjuntos duplo e triplo zeta de Dyll e os conjuntos “Correlation-Consistent” de Dunning, além das combinações de conjuntos SCF e funções de correlação das bases de Dyll e Dunning. Como resultado desta avaliação temos que as bases SCF apresentam resultados satisfatórios em relação à convergência das propriedades com o aumento dos conjuntos de base, embora a concordância com os resultados experimentais seja em geral pior do que para as bases de Dyll e Dunning. Ao se incluir funções de polarização aos conjuntos SCF as discrepâncias entre estes e outros conjuntos polarizados são essencialmente eliminadas, com os resultados tornando-se similares aos obtidos com os conjuntos de onde as funções de polarização foram retiradas. Observa-se, de modo geral, uma boa concordância entre valores calculados e experimentais para as propriedades elétricas investigadas, com os resultados MP2 e B3YLP usualmente apresentando resultados mais próximos dos experimentais do que os resultados SCF, BLYP e LDA. Para as constantes espectroscópicas, determinou-se a importância de incluir um conjunto de spinors virtuais adequado nos cálculos correlacionados, particularmente no cálculo de frequências harmônicas, embora as correções relativísticas tenham se mostrado menos sensíveis à variação deste.

6.1 Introdução

A avaliação de conjuntos de base em ambientes moleculares é uma etapa fundamental de seu desenvolvimento, pois permite uma avaliação mais realista da qualidade destes conjuntos em situações em que efeitos direcionais inexistentes nos sistemas atômicos, como ligações químicas ou interações não ligantes, estão presentes. Um exemplo de tais procedimentos de avaliação é encontrado nas investigações do comportamento das bases “Correlation-Consistent” na descrição da estrutura e de

propriedades de diferentes moléculas [93, 94, 95, 96, 97, 98, 99, 100, 101, 102], em que o comportamento de diversos parâmetros, como energias de dissociação, comprimento de ligação, frequências vibracionais, momentos de dipolo e polarizabilidades, foram avaliados em relação ao aumento dos conjuntos de base. A partir destes estudos foi possível caracterizar o comportamento destes conjuntos de base em função de seu refinamento e determinar, através de procedimentos de extrapolação, o comportamento equivalente ao de conjuntos de base completos.

No caso de metodologias relativísticas, uma análise sistemática de métodos deve incluir, além dos conjuntos de base e métodos de estrutura eletrônica, o hamiltoniano utilizado, já que este tem uma influência decisiva nos resultados. Este fato, aliado à pouca disponibilidade de conjuntos de base relativísticos e ao custo computacional mais elevado destes métodos em relação aos similares não relativísticos, fez com que as avaliações sistemáticas de combinações de métodos e conjuntos de base tenham limitado-se aos haletos de hidrogênio, di- e inter-halogênios [103, 104, 105, 106]. Além disso, estes estudos tiveram como objeto principal os métodos de estrutura eletrônica, uma vez que utilizam modificações de conjuntos de base não relativísticos, com a inclusão de primitivas na região interna.

Neste capítulo temos como objetivo iniciar uma avaliação tanto dos conjuntos de base desenvolvidos aqui, com e sem a inclusão ou não de funções de polarização, quanto dos conjuntos de Dyall[51, 52] que, por serem relativamente recentes, ainda não foram objeto de uma análise mais minuciosa de seu desempenho. Cabe ressaltar que julgamos oportuno investigar conjuntos com e sem funções de polarização pois isto permite avaliar a importância relativa do conjunto de polarização para diferentes propriedades.

Desse modo, nesta etapa inicial foram tomados como sistemas de teste as diatômicas homonucleares envolvendo os elementos do bloco *p*. A escolha deste conjunto tem como objetivo considerar ligações químicas com diferentes características (já que para o grupo III a importância de spinors *d* da camada interna anterior à de valência é importante, enquanto que para os halogênios esta importância é menor), além de permitir comparações com resultados experimentais geralmente mais precisos do que para moléculas poliatômicas contendo elementos pesados.

6.2 Aspectos Computacionais

Na escolha dos sistemas a serem calculados, o critério de escolha utilizado foi o de privilegiar as diatômicas, visto que para estas os dados experimentais são mais confiáveis e, dentro destas, os haletos e os casos em que pelo menos um dos átomos fosse pesados. Assim, os sistemas escolhidos foram os haletos do grupo III (XY, com X = Al, Ga, In, Tl e Y = F, Cl, Br, I), os haletos de bismuto, os interhalogênios (ClF, BrF, BrCl, IF, ICl, IBr) e alguns sistemas dos grupos IV–VI (XSe, com X = Ge, Sn, Pb). Os dados experimentais para os sistemas escolhidos foram obtidos em grande parte nos sites <http://physics.nist.gov/PhysRefData/MolSpec/index.html> e <http://webbook.nist.gov/chemistry/>, salvo se mencionado explicitamente.

Para o cálculo de propriedades elétricas concentramos nossa atenção nas propriedades dadas

como valores médios de operadores, tais como momentos de dipolo e quadrupolo, gradientes do campo elétrico nos núcleos ($q_{xx,yy,zz}$), e as constantes de acoplamento núcleo-quadrupolo (eQq_{zz}). Propriedades magnéticas não foram abordadas devido ao maior custo envolvido em sua obtenção. Atualmente é possível calcular estas propriedades em nível SCF, DFT e MP2. Enquanto para os níveis SCF e DFT é possível utilizar diferentes hamiltonianos, o mesmo não ocorrem em nível MP2, onde só é possível utilizar o Hamiltoniano de Dirac-Coulomb [107]. Assim, optou-se por utilizar apenas este hamiltoniano em todos os níveis de teoria utilizados.

Para as constantes espectroscópicas, o foco é na obtenção de distâncias de ligação (r_e) e frequências harmônicas (ω_e). Estas são obtidas através de um ajuste polinomial utilizando polinômios de quarto grau, em conjuntos de catorze pontos ao redor da geometria de equilíbrio experimental. As energias de dissociação são obtidas pela diferença entre as energias dos átomos isolados e a energia no mínimo da curva de potencial obtida do polinômio ajustado. Neste caso foram utilizados até o momento os métodos SCF, MP2, CCSD e CCSD(T), em conjunto com os hamiltonianos de Dirac-Coulomb (DC)[108] e Spin-Free Dirac-Coulomb (SFDC)[109], de modo a permitir uma avaliação da magnitude de efeitos relacionados ao acoplamento spin-órbita nas constantes calculadas. A magnitude do acoplamento spin-órbita para uma dada propriedade P é calculada pela expressão

$$\Delta_{rel}^{SO}P = P(DC) - P(SFDC) \quad (6.1)$$

em que $P(DC)$ e $P(SFDC)$ correspondem aos valores da propriedade P calculada com os respectivos hamiltonianos.

No caso dos cálculos correlacionados, é possível truncar o espaço de spinors virtuais de modo a desconsiderar spinors cuja contribuição para a energia ou propriedades é desprezível mas que, se incluídos no cálculo, aumentam dramaticamente seu custo. Assim, no caso do cálculo de propriedades MP2, que são relativamente baratos computacionalmente, foram incluídos spinors virtuais com energias menores que 1000 u.a. e orbitais ocupados com energias maiores que -2.0 u.a. (correspondendo à valência), enquanto que para o cálculo das constantes espectroscópicas foram utilizados dois truncamentos: um que inclui os spinors de energias entre -2.0 e 4.0 u.a. e outro incluindo os spinors entre -2.0 e 100 u.a. Devido ao elevado custo computacional desta última abordagem, se comparado ao custo associado ao cálculo de propriedades, seu uso até o momento restringe-se à molécula GaF.

Os conjuntos de base utilizados foram os de qualidade duplo e triplo zeta de Dyal [51, 52] para elementos de Ga em diante; de qualidade entre duplo a quintuplo zeta de de Dunning [10, 65, 67] para os átomos até Br e os desenvolvidos aqui em nível SCF, denominados "UEC". Todos os conjuntos de base utilizados foram mantidos descontraindo, para que eventuais erros associados às contrações não interferissem na avaliação dos resultados.

Além dos conjuntos DZ e TZ padrão, Dyal também fornece funções de polarização do tipo f para serem incluídas nestes conjuntos, com o objetivo de descrever a contribuição de spinors d internos na correlação eletrônica. Desse modo, aqui os conjuntos padrão recebem a denominação "Dyall n Z3" (com $n = D, T$), enquanto os conjuntos com funções f adicionais recebem a denominação

"DyallnZ4" (com $n = D, T$).

As bases "UEC" foram escolhidas partindo-se do erro (em relação ao valor obtido de cálculos numéricos) na energia total atômica, e agrupando aquelas com valores de erros similares entre si, de modo a termos sempre bases de precisão similar para átomos de diferentes períodos. Assim, as bases "UEC2" são aquelas cujos erros são da ordem de $\simeq 20$ a 1 mhartree, as "UEC3" da ordem de 1 a 0,5 mhartree, as "UEC4" da ordem de 0,5 a 0,1 mhartree, as "UEC6" da ordem de 0,1 a 0,05 mhartree e as "UEC6" da ordem de 0,05 a 0,01 mhartree. Os tamanhos destes conjuntos são mostrados na tabela 6.1.

Tabela 6.1: Conjuntos de Base "UEC".

Átomo	"UEC2"	"UEC3"	"UEC4"	"UEC5"	"UEC6"
F	10s5p	12s7p	14s9p	15s10p	16s11p
Cl	15s10p	17s12p	18s13p	19s14p	20s15p
Ga-Br	19s14p9d	21s16p11d	23s18p13d	25s20p15d	27s22p17d
In-I	23s18p13d	25s20p15d	27s22p17d	29s24p19d	31s26p21d

Além de serem utilizadas sem funções de polarização, as bases "UEC" foram também complementadas com funções de polarização retiradas dos conjuntos de Dunning e Dyall, para que seja possível avaliar, mesmo que qualitativamente, a influência destas funções na cálculo de propriedades. Os conjuntos contendo funções de polarização são denominados "UECn+ccP", no caso das funções de polarizações retiradas dos conjuntos de Dunning e "UECn+DyP3" ou "UECn+DyP4" para as funções de polarização de Dyall sem e com primitivas f adicionais, respectivamente.

6.3 Resultados e Discussão

6.3.1 Momento de Dipolo

Apresentamos aqui os momentos de dipolo calculados com diferentes conjuntos de base e métodos de estrutura eletrônica. É importante ressaltar que, em grande parcela dos casos apresentados, os dados experimentais para os momentos de dipolo são relativos à geometria no estado vibracional fundamental e não na geometria de equilíbrio. Desse modo, as comparações dos valores calculados obtidas nas geometrias de equilíbrio experimentais com estes valores experimentais de dipolos não são estritamente corretas, embora sejam bastante úteis para estimar a proximidade dos valores calculados e experimentais no equilíbrio. Em etapas futuras deste trabalho, quando forem obtidas constantes espectroscópicas para uma maior quantidade de moléculas, as correções vibracionais para os dipolos poderão ser estabelecidas e uma comparação direta com os valores experimentais será possível.

Tendo esta informação em mente, partimos para a avaliação dos conjuntos de base propriamente ditos, iniciando com os resultados para os conjuntos de base de Dyall, mostrados na tabela 6.2. Considerando primeiramente os haletos do grupo III temos que, ao passar de conjuntos de base "DyallDZ3" para "DyallDZ4", há uma tendência de diminuição no valores dos dipolos em nível SCF,

com uma clara tendência de aumento dos dipolos MP2 e uma tendência de aumento para os valores de dipolo para todos os métodos DFT, embora em alguns casos os resultados DFT apresentem uma diminuição da magnitude dos dipolos.

Tabela 6.2: Momentos de Dipolo (μ_e , em Debyes) calculados para moléculas diatômicas utilizando o hamiltoniano de Dirac–Coulomb e conjuntos de base de Dyall em diferentes níveis de teoria. A distância internuclear corresponde ao valor experimental. (nd = resultado não disponível)

Molécula	Método	Bases				Exp.
		DyallDZ3	DyallDZ4	DyallTZ3	DyallTZ4	
Haletos de Gálio						
GaF	SCF	2.2222	2.1871	2.2844	2.2918	2.45(5)
	MP2	1.9223	1.9796	2.1191	2.2743	($\nu = 0$)
	B3LYP	1.9895	1.9688	2.2281	2.2351	
	BLYP	1.7897	1.7725	2.0877	2.0954	
	LDA	1.8243	1.8066	2.1029	2.1096	
GaCl	SCF	2.5349	2.5316	2.4529	2.4571	—
	MP2	2.3329	2.4195	2.5172	2.5448	
	B3LYP	2.3855	2.3860	2.4230	2.4273	
	BLYP	2.2048	2.2058	2.2853	2.2897	
	LDA	2.2201	2.2218	2.2672	2.2711	
GaI	SCF	2.7433	2.7483	2.7028	2.7060	—
	MP2	2.4122	2.5172	2.6013	2.6323	
	B3LYP	2.4370	2.4436	2.5195	2.5218	
	BLYP	2.1946	2.2016	2.3335	2.3356	
	LDA	2.2657	2.2724	2.3229	2.3246	
Haletos de Índio						
InF	SCF	3.0473	3.0021	3.1348	3.1332	3.40(7)
	MP2	2.8754	2.9580	3.3030	3.3063	($\nu = 0$)
InCl	SCF	3.4706	3.4473	3.3889	3.3901	3.79(10)
	MP2	3.4362	3.5395	3.7082	3.7121	($\nu = 0$)
	B3LYP	3.2750	3.2638	3.3384	3.3414	
	BLYP	3.0529	3.0441	3.1693	3.1728	
	LDA	3.0787	3.0701	3.1561	3.1590	
InBr	SCF	3.4216	3.4067	3.4521	3.4529	—
	MP2	3.3588	3.4726	3.7494	3.7546	
	B3LYP	3.1581	3.1522	3.3599	3.3619	

Continua na próxima página

Tabela 6.2: Momentos de Dipolo (μ_e , em Debyes) com o hamiltoniano de Dirac-Coulomb e bases de Dyal (nd = resultado não disponível) (cont.)

Molécula	Método	Bases				Exp.
		DyallDZ3	DyallDZ4	DyallTZ3	DyallTZ4	
InI	BLYP	2.9053	2.9011	3.1817	3.1841	
	LDA	2.9774	2.9729	3.1633	3.1651	
	SCF	3.4786	3.4769	nd	nd	—
	MP2	3.3769	3.5061	nd	nd	
	B3LYP	3.1626	3.1661	3.2854	3.2870	
	BLYP	2.8940	2.8985	3.0798	3.0816	
	LDA	2.9710	2.9751	3.0646	3.0660	
Haletos de Tálcio						
TlF	SCF	4.0411	3.9739	4.1485	nd	4.1939(10)
	MP2	3.6768	3.7257	4.1034	nd	
TlCl	SCF	4.5998	4.5482	4.5291	4.5235	4.5153(20)
	MP2	4.3905	4.4399	4.6405	4.6306	
TlBr	SCF	4.4921	4.4560	nd	nd	4.493(50)
	MP2	4.2507	4.3086	nd	nd	($\nu = 0$)
TlI	SCF	4.4512	4.4362	nd	nd	4.607(70)
	MP2	4.1684	4.2364	nd	nd	($\nu = 0$)
Haletos de Bismuto						
BiF	SCF	4.2349	4.1861	4.1346	4.1353	—
	MP2	3.5483	3.5186	3.6231	3.6217	
BiCl	SCF	4.5498	4.5160	nd	4.2846	—
	MP2	3.9237	3.8817	nd	3.8191	
BiBr	SCF	4.3170	4.2864	nd	nd	—
	MP2	3.6165	3.5703	nd	nd	
BiI	SCF	3.9706	3.9496	nd	nd	—
	MP2	3.1615	3.1106	nd	nd	
Interhalogênios						
IF	SCF	2.6730	2.6701	2.3878	2.4027	—
	MP2	2.1315	2.1309	1.9311	1.9466	
	B3LYP	2.1222	2.1248	1.9387	nd	
	BLYP	1.9452	1.9483	1.7794	nd	
	LDA	1.9694	1.9731	1.8026	nd	
ICl	SCF	1.7308	1.7402	1.4361	1.4517	1.24(2)

Continua na próxima página

Tabela 6.2: Momentos de Dipolo (μ_e , em Debyes) com o hamiltoniano de Dirac–Coulomb e bases de Dyal (nd = resultado não disponível) (cont.)

Molécula	Método	Bases				Exp.
		DyallDZ3	DyallDZ4	DyallTZ3	DyallTZ4	
IBr	MP2	1.4466	1.4527	1.2610	1.2714	($\nu = 0$)
	B3LYP	1.4640	1.4747	1.2334	1.2456	
	BLYP	1.3796	1.3901	1.1569	1.1685	
	LDA	1.3573	1.3690	1.1463	1.1563	
	B3LYP	0.8694	0.8708	0.7490	0.7557	0.737(10)
	BLYP	0.8089	0.8105	0.7016	0.7077	($\nu = 0$)
	LDA	0.8141	0.8159	0.6936	nd	
Inter grupos IV–VI						
GeSe	SCF	2.5395	2.5519	2.5640	2.5678	1.648(50)
	B3LYP	1.8043	1.8121	1.8752	1.8774	($\nu = 0$)
	BLYP	1.5660	1.5727	1.6621	1.6642	
	LDA	1.5957	1.6029	1.6344	1.6363	
SnSe	B3LYP	2.7778	2.7793	2.9035	2.9066	2.82(9)
	BLYP	2.4685	2.4693	2.6231	2.6265	($\nu = 0$)
	LDA	2.5055	2.5073	2.5849	2.5880	
PbSe	SCF	4.1982	4.1876	nd	nd	3.28(10)
	MP2	3.0497	2.9960	nd	nd	($\nu = 0$)
	B3LYP	3.2797	3.2704	3.4083	3.4116	
	BLYP	2.9638	2.9550	3.1249	3.1286	
	LDA	3.0063	2.9989	3.0871	3.0901	

Quando se passa de bases “DyallTZ3” para “DyallTZ4”, há uma tendência geral de aumento da magnitude dos dipolos, embora em alguns casos ocorra uma diminuição. Já quando se passa de bases duplo para triplo zeta equivalentes (“DyallDZ3” para “DyallTZ3” e “DyallDZ4” para “DyallTZ4”), há uma tendência clara de aumento dos dipolos.

Em relação aos resultados experimentais, percebe-se que as melhores concordâncias são observadas para as bases “DyallTZ4” em nível MP2. Tanto os resultados DFT quanto SCF subestimam os valores dos dipolos, com os resultados B3LYP sendo os mais próximos dos resultados MP2 dentre os três funcionais avaliados, com os funcionais BLYP e LDA apresentando comportamentos bastante similares.

Uma discrepância importante é observada para os haletos de tálio (TlF e TlCl), em que os resultados SCF estão mais próximos dos valores experimentais de equilíbrio do que os resultados MP2. No caso de TlF, é possível que com o aumento dos conjuntos de base os resultados MP2 se

tornem os mais próximos dos resultados experimentais, uma vez que a tendência de aumento no valor do dipolo com o aumento da base é mais forte para MP2 do que para os resultados SCF. Já para o caso de TiCl_4 , ocorre uma forte variação ao se passar de bases duplo zeta para triplo zeta. Com bases mais extensas os resultados MP2 devem se afastar progressivamente dos valores experimentais, superestimando-os.

Para os interhalogênios considerados, observa-se um aumento dos valores dos dipolos quando da passagem de bases sem funções f de polarização adicionais, embora estes diminuam quando substitui-se uma base duplo zeta por uma triplo zeta. Os resultados B3LYP agora são os mais próximos dos experimentais dentre os métodos correlacionados, embora a tendência seja de se afastarem destes com o aumento da base. Assim, é provável que com conjuntos de base maiores os resultados B3LYP tendam a subestimar de forma progressiva os valores dos dipolos. Os funcionais BLYP e LDA, de forma similar à observada para os haletos do grupo III, subestimam de forma consistente os valores dos dipolos, enquanto o oposto ocorre para os resultados SCF. Já os resultados MP2, que superestimam os resultados experimentais para bases duplo e triplo zeta mas de forma decrescente, possivelmente estarão próximos dos resultados experimentais para bases maiores.

Em comparação aos valores experimentais, tem-se uma tendência de os valores obtidos com as bases "DyallTZ3" serem ligeiramente mais próximos dos valores experimentais do que as bases "DyallTZ4". Esta observação, juntamente com o comportamento observado para os haletos do grupo III, em que as bases "DyallTZ4" apresentam melhores resultados em nível MP2, sugere que a importância relativa das funções f de polarização interna são de fato importantes para os elementos do grupo III e menos necessárias para o grupo VII.

Por fim, para os elementos inter grupo IV-VI, observa-se um fato curioso com os funcionais de densidade: ao contrário dos resultados até aqui, há uma clara tendência dos resultados B3LYP em afastarem-se progressivamente dos valores experimentais e dos funcionais BLYP e LDA de aproximarem-se destes. Nestes sistemas, tanto para a inclusão de funções f aos conjuntos de base quanto na passagem de bases duplo zeta para triplo zeta observa-se um aumento da magnitude dos momentos de dipolo.

Para as bases SCF desenvolvidas aqui e sem a inclusão de funções de polarização, verifica-se uma superestimativa da magnitude dos momentos de dipolo calculados, como mostra a tabela 6.3, particularmente para os resultados SCF. Este comportamento é esperado, uma vez que sem as funções de polarização a densidade tende a concentrar-se mais sobre os átomos e menos nas regiões internucleares, o que acarreta um aumento no valor do dipolo.

Apesar desta concentração de carga, tem-se bons resultados para os cálculos MP2 e DFT, com as bases . No caso dos funcionais BLYP e LDA, que em casos anteriores subestimavam fortemente os valores de momentos de dipolo, tem agora esta tendência balanceada pela tendência de concentrar a carga das bases SCF, apresentando então resultados um pouco mais próximos dos experimentais.

Outro comportamento bastante regular das bases "UEC n " pode ser visto na variação dos dipolos com o tamanho da base. É usual que para a mudança da base de "UEC2" para "UEC3" ocorra um aumento do momento de dipolo, seguido de uma diminuição contínua ao se passar das bases "UEC3"

para “UEC4” e de “UEC4” em diante. Este comportamento é observado para diferentes moléculas e níveis de teoria e, portanto, é provável que não seja uma indicação de uma escolha inadequada das bases “UEC2” e sim uma decorrência da ausência de funções mais difusas para estes conjuntos em relação aos outros conjuntos da série.

Tabela 6.3: Momentos de Dipolo (μ_e , em Debyes) calculados para moléculas diatômicas utilizando o hamiltoniano de Dirac–Coulomb e conjuntos de base UEC, em diferentes níveis de teoria. A distância internuclear corresponde ao valor experimental. (nd = resultado não disponível)

Molécula	Método	Bases					Exp.
		UEC 2	UEC 3	UEC 4	UEC5	UEC6	
Haletos de Gálio							
GaF	SCF	2.5748	2.6575	2.6720	2.6765	2.6760	2.45(5)
	MP2	2.2508	2.3985	2.4226	2.4292	2.4313	($\nu = 0$)
	B3LYP	2.4014	2.5796	2.6166	2.6273	nd	
	LDA	2.2400	2.4295	2.4671	2.4777	nd	
GaCl	B3LYP	2.8717	2.8606	2.8388	2.8392	2.8458	—
	BLYP	2.6856	2.6972	2.6811	2.6840	2.6913	
	LDA	2.6515	2.6389	2.6200	2.6217	2.6276	
Haletos de Índio							
InF	SCF	3.4386	3.5610	3.5825	3.5861	3.5968	3.40(7)
	MP2	3.0526	3.2907	3.3359	3.3444	3.3518	($\nu = 0$)
	B3LYP	3.2211	3.4594	3.5122	3.5239	3.5359	
	BLYP	2.9959	3.2750	3.3436	3.3601	3.3746	
	LDA	3.0273	3.2819	3.3352	3.3471	3.3583	
InCl	SCF	4.0119	4.0248	4.0088	4.0068	4.0053	3.79(10)
	MP2	3.5102	3.5631	3.5344	3.5340	3.5243	($\nu = 0$)
	B3LYP	3.7809	3.8313	3.8260	3.8316	3.8282	
	BLYP	3.5669	3.6333	3.6340	3.6411	3.6397	
	LDA	3.5313	3.5801	3.5767	3.5811	3.5768	
InBr	SCF	4.0119	4.0248	4.0080	4.0062	4.0053	—
	MP2	3.5102	3.5631	3.5342	3.5345	3.5243	
	B3LYP	3.4486	3.4581	3.4047	3.3948	3.3869	
	BLYP	3.2302	3.2668	3.2293	3.2281	3.2231	
	LDA	3.2358	3.2501	3.1993	3.1872	3.1778	
InI	SCF	3.5452	3.6115	3.5223	3.5189	3.4817	—
	MP2	3.2781	3.2655	3.2696	3.2810	3.2742	

Continua na próxima página

Tabela 6.3: Momentos de Dipolo (μ_e , em Debyes) com o hamiltoniano de Dirac–Coulomb e bases UEC (nd = resultado não disponível) (cont.)

Molécula	Método	Bases					Exp.
		UEC 2	UEC 3	UEC 4	UEC5	UEC6	
	B3LYP	3.2995	3.3435	3.3115	3.3230	3.3002	
	BLYP	3.0738	3.1107	3.1010	3.1203	3.1033	
	LDA	3.0760	3.1152	3.0809	3.0899	3.0666	
Interhalogênios							
ClF	B3LYP	1.2729	1.2793	1.2711	1.2625	1.2580	0.8881(2)
	BLYP	1.1936	nd	1.2018	1.1928	1.1882	($\nu = 0$)
	LDA	1.2154	nd	1.2133	1.2036	1.1990	
BrF	B3LYP	1.9043	1.8178	1.7181	1.6763	1.6533	1.422(16)
	BLYP	1.7879	1.7076	1.6036	1.5594	1.5334	($\nu = 0$)
	LDA	1.8093	1.7184	1.6096	1.5644	1.5397	
BrCl	B3LYP	0.8632	0.7870	0.7283	0.7095	0.6903	0.519(4)
	BLYP	0.8262	0.7466	0.6818	0.6592	0.6390	($\nu = 0$)
	LDA	0.8186	0.7367	0.6684	0.6466	0.6275	
IF	SCF	2.8996	2.9339	2.8082	2.7759	2.7114	—
	MP2	2.2940	2.4234	2.2785	2.2451	2.1725	
	B3LYP	2.3621	2.4680	2.3454	nd	nd	
	BLYP	2.1866	2.3190	2.1931	nd	nd	
	LDA	2.2103	2.3265	2.1972	nd	nd	
ICl	SCF	1.9582	1.9819	1.8996	1.8856	1.8237	1.24(2)
	MP2	1.3428	1.4241	1.2923	1.2711	1.2009	($\nu = 0$)
	B3LYP	1.6426	1.6911	1.5979	1.5808	1.5188	
	BLYP	1.5439	1.6045	1.5022	1.4825	1.4163	
	LDA	1.5200	1.5759	1.4766	1.4575	1.3933	
IBr	SCF	1.0425	1.0236	0.9352	nd	nd	0.737(10)
	MP2	0.7111	0.8892	0.8259	nd	nd	($\nu = 0$)
	B3LYP	0.8540	0.8771	0.7945	0.7876	0.7529	
	BLYP	0.7904	0.8323	0.7483	nd	0.7061	
	LDA	0.7880	0.8186	0.7385	nd	0.6959	
Inter grupo IV–VI							
SnSe	SCF	3.9443	3.8839	3.7928	3.7829	3.7612	2.82(9)
	B3LYP	2.9673	2.9477	2.9105	2.9061	2.9028	($\nu = 0$)
	BLYP	2.6646	2.6619	2.6359	2.6352	2.6356	

Continua na próxima página

Tabela 6.3: Momentos de Dipolo (μ_e , em Debyes) com o hamiltoniano de Dirac-Coulomb e bases UEC (nd = resultado não disponível) (cont.)

Molécula	Método	Bases					Exp.
		UEC 2	UEC 3	UEC 4	UEC5	UEC6	
	LDA	2.6499	2.6220	2.5848	2.5780	2.5745	

Ao utilizarmos funções de polarização em conjunto com as bases SCF, oriundas das bases de Dyll, pode-se perceber que os momentos de dipolo calculados apresentam comportamentos bastante similares aos dos conjuntos de base de onde estas funções de polarização foram retiradas, como pode ser observado na comparação entre os resultados nas tabelas 6.4 e 6.2. Além disso, embora qualitativamente os resultados sejam os mesmos, para as bases “UECn+DyP” ocorre uma tendência em superestimar os momentos de dipolo em relação às bases de Dyll correspondentes, o que pode ser uma indicação da necessidade de também se incluir funções difusas nas bases SCF, além das funções de polarização.

Tabela 6.4: Momentos de Dipolo (μ_e , em Debyes) calculados para moléculas diatômicas utilizando o hamiltoniano de Dirac-Coulomb e conjuntos de base “UEC” com funções de polarização de Dyll, em diferentes níveis de teoria. A distância internuclear corresponde ao valor experimental. (nd = resultado não disponível)

Molécula	Método	Base				Exp.
		UEC2+DyP3	UEC2+DyP4	UEC3+DyP3	UEC3+DyP4	
InF	SCF	3.3354	3.2709	3.2229	3.2245	3.40(7)
	MP2	3.2672	3.3343	3.1472	3.4636	($\nu = 0$)
	B3LYP	3.1727	nd	3.2146	3.2189	
	BLYP	nd	nd	3.0657	3.0715	
	LDA	nd	nd	3.0605	3.0653	
InCl	SCF	3.6136	3.5976	3.4299	3.4424	3.79(10)
	MP2	3.6352	3.7466	3.4273	3.7844	($\nu = 0$)
	B3LYP	3.5046	3.5004	3.4317	3.4400	
	BLYP	3.3239	3.3222	3.2885	3.2967	
	LDA	3.3004	3.2990	3.2398	3.2463	
InBr	SCF	3.5421	3.5375	3.4471	3.4567	—
	MP2	3.5912	3.7147	3.3950	3.7599	
	B3LYP	3.3749	3.3783	3.3630	3.3690	

Continua na próxima página

Tabela 6.4: Momentos de Dipolo (μ_e , em Debyes) com o hamiltoniano de Dirac–Coulomb e bases UEC com polarização (nd = resultado não disponível) (cont.)

Molécula	Método	Base				Exp.
		UEC2+DyP3	UEC2+DyP4	UEC3+DyP3	UEC3+DyP4	
InI	BLYP	3.1714	3.1765	3.1891	3.1950	
	LDA	3.1720	3.1767	3.1637	3.1679	
	SCF	3.5078	3.5201	3.4487	nd	—
	MP2	3.5547	3.6986	3.2846	nd	
	B3LYP	3.2847	3.3003	3.2585	3.2616	
	BLYP	3.0679	3.0841	3.0485	3.0519	
	LDA	3.0553	3.0712	3.0404	3.0422	

6.3.2 Constantes de Acoplamento Núcleo–Quadrupolo

As constantes de acoplamento núcleo–quadrupolo calculadas dependem dos valores do gradiente do campo elétrico para sua obtenção. Devido à essa dependência, são sabidamente mais sensíveis à qualidade do conjunto de base e ao método de estrutura eletrônica utilizados[110, 111, 112]. Esta dependência pode ser observada nas tabelas 6.5 e 6.6 que trazem resultados para os haletos de índio. Cabe ressaltar que os resultados experimentais aqui são para a geometria de equilíbrio e, portanto, a comparação com os resultados calculados é direta.

Tabela 6.5: Constantes de Acoplamento Núcleo Quadrupolo (NQCC) (eQq_{zz} , em MHz) para moléculas diatômicas utilizando o hamiltoniano de Dirac–Coulomb com diferentes conjuntos de base e métodos de estrutura eletrônica. A distância internuclear corresponde ao valor experimental. (nd = resultado não disponível)

Átomo	Sistema	Base	Métodos					Exp.
			SCF	MP2	B3LYP	BLYP	LDA	
¹¹⁵ In	InF	DyallDZ3	-864.14	-797.57	nd	nd	nd	-727.06(20)
		DyallDZ4	-873.70	-798.62	nd	nd	nd	
		DyallTZ3	-853.95	-763.83	nd	nd	nd	
		DyallTZ4	-855.50	-764.98	nd	nd	nd	
		UEC2	-835.37	-810.57	-785.56	-758.67	-775.23	
		UEC3	-826.82	-795.34	-776.78	-751.49	-768.44	
		UEC4	-825.39	-790.89	-774.54	-749.47	-766.91	

Continua na próxima página

Tabela 6.5: eQq_{zz} (MHz) com o hamiltoniano de Dirac-Coulomb e diferentes níveis de teoria (nd = resultado não disponível) (cont.)

Átomo	Sistema	Base	Métodos					Exp.
			SCF	MP2	B3LYP	BLYP	LDA	
		UEC5	-825.99	-791.02	-774.85	-749.70	-767.06	
		UEC6	-826.43	-791.16	-774.98	-749.74	-767.27	
		UEC2+DyP3	-847.75	-775.22	-794.45	nd	nd	
		UEC3+DyP3	-855.27	-803.60	-802.24	-777.39	-795.53	
		UEC2+DyP4	-859.15	-777.34	nd	nd	nd	
		UEC3+DyP4	-850.90	-756.86	-796.22	-771.58	-789.40	
InCl		DyallDZ3	-771.18	-696.23	-723.16	-700.46	-719.22	-659.52(40)
		DyallDZ4	-784.45	-698.74	-731.59	-708.09	-727.19	
		DyallTZ3	-781.91	-678.59	-729.51	-707.02	-726.60	
		DyallTZ4	-782.56	-679.07	-729.89	-707.36	-726.91	
		UEC2+DyP3	-768.77	-688.07	-719.38	-697.25	-716.00	
		UEC2+DyP4	-781.15	-689.58	-727.28	-704.43	-723.51	
		UEC3+DyP3	-778.48	-715.73	-728.76	-706.67	-727.14	
		UEC3+DyP4	-780.16	-675.81	-727.50	-705.13	-725.05	
		UEC2	-737.33	-715.33	-698.76	-678.93	-697.88	
		UEC3	-739.34	-715.54	-698.89	-678.60	-697.89	
		UEC4	-740.02	-715.46	-699.59	-679.39	-698.74	
		UEC5	-740.49	-715.58	-699.76	-679.48	-698.89	
		UEC6	-740.56	-715.15	-699.48	-679.13	-698.57	
InBr		DyallDZ3	-742.14	-668.78	-695.28	-672.54	-689.61	-634.70(44)
		DyallDZ4	-754.86	-670.92	-703.46	-679.94	-697.21	
		DyallTZ3	-750.88	-652.12	-701.33	-679.13	-697.24	
		DyallTZ4	-751.40	-652.18	-701.63	-679.38	-697.47	
		UEC2	-733.04	-696.64	-690.00	-668.45	-685.89	
		UEC3	-734.84	-690.84	-690.44	-668.72	-686.49	
		UEC4	-733.35	-683.07	-689.85	-668.52	-686.49	
		UEC5	-732.44	-680.29	-689.51	-668.37	-686.26	
		UEC6	-731.78	-678.45	-688.87	-667.73	-685.59	
		UEC2+DyP3	-740.08	-658.31	-693.41	-671.48	-688.60	
		UEC2+DyP4	-751.41	-659.66	-700.80	-678.22	-695.51	
		UEC3+DyP3	-747.91	-688.76	-701.89	-680.15	-698.65	
		UEC3+DyP4	-750.53	-651.16	-701.31	-679.23	-697.18	
InI		DyallDZ3	-709.22	-635.67	-663.53	-640.09	-655.77	-607.5(7)

Continua na próxima página

Tabela 6.5: eQq_{zz} (MHz) com o hamiltoniano de Dirac-Coulomb e diferentes níveis de teoria (nd = resultado não disponível) (cont.)

Átomo	Sistema	Base	Métodos					Exp.
			SCF	MP2	B3LYP	BLYP	LDA	
		DyallDZ4	-721.26	-637.55	-671.42	-647.23	-662.98	
		DyallTZ3	nd	nd	-673.36	-649.96	-666.37	
		DyallTZ4	nd	nd	-673.51	-650.09	-666.48	
		UEC2	-700.97	-655.68	-658.96	-636.51	-652.88	
		UEC3	-704.70	-662.81	-660.81	-637.82	-654.05	
		UEC4	-701.50	-654.22	-659.51	-637.18	-653.45	
		UEC5	-701.50	-653.47	-659.85	-637.60	-653.88	
		UEC6	-699.82	-649.24	-658.71	-636.65	-652.80	
		UEC2+DyP3	-707.09	-624.13	-662.09	-639.30	-655.17	
		UEC2+DyP4	-718.14	-625.57	-669.38	-645.93	-661.83	
		UEC3+DyP3	-718.31	-662.20	-673.34	-650.36	-667.10	
		UEC3+DyP4	nd	nd	-673.77	-650.38	-666.63	

Tabela 6.6: Constantes de Acoplamento Núcleo Quadrupolo (NQCC) (eQq_{zz} , em MHz) para moléculas diatômicas utilizando o hamiltoniano de Dirac-Coulomb com diferentes conjuntos de base e métodos de estrutura eletrônica. A distância internuclear corresponde ao valor experimental. (nd = resultado não disponível)

Átomo	Sistema	Base	Métodos					Exp.
			SCF	MP2	B3LYP	BLYP	LDA	
³⁵ Cl	InCl	DyallDZ3	-15.56	-15.30	-14.41	-13.29	-14.46	-13.22(40)
		DyallDZ4	-15.35	-15.44	-14.19	-13.08	-14.18	
		DyallTZ3	-14.53	-13.62	-13.87	-12.97	-13.99	
		DyallTZ4	-14.55	-13.66	-13.88	-12.98	-14.00	
		UEC2	-15.77	-16.36	-14.50	-13.38	-14.42	
		UEC3	-16.16	-16.69	-14.79	-13.67	-14.68	
		UEC4	-16.13	-16.68	-14.82	-13.75	-14.70	
		UEC5	-16.18	-16.74	-14.88	-13.81	-14.75	
		UEC6	-16.22	-16.77	-14.91	-13.86	-14.77	
		UEC2+DyP3	-15.20	-14.94	-14.23	-13.22	-14.33	

Continua na próxima página

Tabela 6.6: eQq_{zz} (MHz) com o hamiltoniano de Dirac-Coulomb e diferentes níveis de teoria para os halogênios (nd = resultado não disponível) (cont.)

Átomo	Sistema	Base	Métodos					Exp.
			SCF	MP2	B3LYP	BLYP	LDA	
		UEC2+DyP4	-15.10	-15.16	-14.10	-13.09	-14.16	
		UEC3+DyP3	-14.52	-14.06	-13.85	-12.98	-14.00	
		UEC3+DyP4	-14.51	-13.58	-13.84	-12.95	-13.99	
⁷⁹ Br	InBr	DyallDZ3	130.19	126.07	120.80	111.37	116.80	110.38(48)
		DyallDZ4	128.23	127.04	118.98	109.67	116.61	
		DyallTZ3	116.94	108.38	112.43	104.99	115.56	
		DyallTZ4	117.03	108.86	112.50	105.04	114.85	
		UEC2	124.62	129.27	116.06	107.05	116.80	
		UEC3	123.64	122.00	115.64	107.05	116.61	
		UEC4	121.24	113.93	114.52	106.48	115.56	
		UEC5	120.44	111.11	114.21	106.38	115.15	
		UEC6	120.03	109.79	113.98	106.26	114.85	
		UEC2+DyP3	121.25	114.90	114.47	106.13	115.40	
		UEC2+DyP4	120.29	116.33	113.56	105.28	114.40	
		UEC3+DyP3	116.90	111.59	112.47	105.05	113.75	
		UEC3+DyP4	116.39	107.22	112.01	104.57	113.35	
		¹²⁷ I	InI	DyallDZ3	-450.71	-423.61	nd	-377.18
DyallDZ4	-445.36			-427.84	nd	-373.64	nd	
DyallTZ3	nd			nd	-390.72	-360.47	-389.17	
DyallTZ4	nd			nd	-390.78	-360.52	-389.12	
UEC2	-429.62			-404.32	-393.87	-360.38	-391.93	
UEC3	-439.25			-427.60	-399.67	-365.32	-396.75	
UEC4	-430.11			-400.50	-396.12	-363.82	-393.75	
UEC5	-396.58			-396.58	-395.57	-363.60	-393.24	
UEC6	-384.89			-384.89	-394.36	-362.95	-391.89	
UEC2+DyP3	-425.89			-379.96	-394.17	-361.93	-392.06	
UEC2+DyP4	-422.59			-384.99	-391.98	-359.99	-389.99	
UEC3+DyP3	-414.65			-391.85	-390.45	-360.41	-388.91	
UEC3+DyP4	nd			nd	-391.04	-360.76	-389.44	

Destes resultados percebe-se, tanto para o índio quanto para os halogênios, que as melhores concordâncias com os resultados experimentais são observadas para bases triplo zeta incluindo funções de polarização e em nível MP2, com erros da ordem de 3%. Ao contrário do observado para os

dipolos, aqui o funcional BLYP é o que tende a mostrar resultados mais próximos dos experimentais, com erros da ordem de 7%. Os resultados B3LYP e LDA agora apresentam resultados bastante similares, com erros da ordem de 10% para bases triplo zeta. Já os resultados SCF apresentam erros da ordem de 20%.

A mudança de bases duplo para triplo zeta é geralmente acompanhada de uma melhora na concordância com os valores experimentais embora em alguns casos, como para o átomo de índio em InCl, ocorra uma discreta piora. Assim como observado para os dipolos, há pouca diferença entre os resultados das bases de Dyll e as "UEC" com funções de polarização, tanto para os halogênios quanto para o índio, novamente indicando que as bases desenvolvidas neste trabalho podem ser utilizadas em cálculos moleculares se complementadas com funções de polarização adequadas.

Curiosamente, observa-se uma discreta piora na concordância com os resultados experimentais quando as funções de polarização f adicionais são utilizadas. Como os gradientes do campo elétrico nos núcleos são uma propriedade que depende fortemente dos spinors internos, era de se supor que funções de polarização para os spinors internos melhorassem a descrição desta propriedade e, por consequência, de eQq . É possível que tal tendência se reverta se os elétrons internos forem correlacionados.

Por outro lado, para os conjuntos "UEC" sem funções de polarização observa-se tendências bastante diferentes daquelas para as bases contendo funções de polarização, a primeira sendo uma redução significativa do erro para os resultados SCF, uma diminuição discreta dos erros para os resultados DFT e um aumento dos erros MP2, que fazem com que o funcional BLYP apresente a melhor concordância entre os métodos para bases menores.

6.3.3 Geometrias de Equilíbrio

Os valores de comprimento de ligação calculados com os hamiltonianos DC e SFDC são mostrados nas tabelas 6.7 e 6.8, respectivamente.

Destes resultados temos, como tendência geral para ambos os hamiltonianos, que os resultados triplo zeta tendem a estar mais próximos do resultado experimental do que os conjuntos duplo zeta correspondentes. Para as bases de Dyll, percebe-se que a inclusão das funções de polarização f adicionais tendem a diminuir o valor calculado para r_e , o que resulta num aumento da discrepância entre os valores duplo ou triplo zeta e os experimentais. Ocorre também uma maior variação entre resultados para os diferentes espaços ativos para os resultados de bases duplo zeta do que para as bases triplo zeta. A melhor concordância entre valores calculados e o resultado experimental para estas bases ocorre para as bases "DyallTZ3" em nível CCSD(T).

Os resultados com bases "UEC" variam menos do que os resultados para os outros conjuntos de base quando da mudança de duplo para triplo zeta, bem como para a mudança no espaço ativo, embora também neste caso o maior espaço ativo fornece resultados mais próximos do experimental.

Para as bases de Dunning temos que os resultados duplo zeta superestimam fortemente os valores de r_e , particularmente para os métodos de correlação mais rigorosos, CCSD e CCSD(T), fato que persiste para as bases triplo zeta. O aumento do espaço ativo faz com que esta superestimativa, fa-

Tabela 6.7: Comprimentos de ligação (r_e , em Å) para GaF obtidos utilizando o Hamiltoniano de Dirac–Coulomb (DC) e diferentes métodos de correlação eletrônica e conjuntos de base, para um espaço de correlação incluindo os orbitais com (a) $-2.0 \leq \epsilon \leq 4.0$ au; e (b) $-2.0 \leq \epsilon \leq 100$ au ($r_e = 1.77437$ Å).

Base	SCF	Espaço (a)			Espaço (b)		
		MP2	CCSD	CCSD(T)	MP2	CCSD	CCSD(T)
DyallDZ3	1.76545	1.77470	1.77608	1.77801	1.76479	1.76570	1.76812
DyallDZ4	1.74932	1.74844	1.74801	1.74996	1.74521	1.74538	1.74766
DyallTZ3	1.76243	1.77354	1.77288	1.77567	1.77522	1.77227	1.77563
DyallTZ4	1.75791	1.76266	1.76150	1.76452	1.76621	1.76303	1.76617
UEC2	1.78688	1.80589	1.80677	1.80956	1.80226	1.80153	1.80440
UEC3	1.78870	1.80622	1.80419	1.80761	1.80926	1.80552	1.80945
UEC2+ccP	1.77315	1.79863	1.79636	1.79951	1.78171	1.78005	1.78322
UEC3+ccP	1.76502	1.78693	1.78365	1.78690	1.78071	1.77627	1.78041
cc-pVDZ	1.77338	1.78889	1.79051	1.79291	1.77743	1.77869	1.78160
cc-pVTZ	1.76443	1.77739	1.77675	1.77944	1.77724	1.77448	1.77789

zendo com que os resultados CCSD com bases triplo zeta sejam, mesmo que devido ao cancelamento de erros, os mais próximos do valor experimental dentre os cálculos efetuados.

Tabela 6.8: Comprimentos de ligação (r_e , em Å) para GaF obtidos utilizando o Hamiltoniano Spin–Free Dirac–Coulomb (SFDC) e diferentes métodos de correlação eletrônica e conjuntos de base, para um espaço de correlação incluindo os orbitais com (a) $-2.0 \leq \epsilon \leq 4.0$ au; e (b) $-2.0 \leq \epsilon \leq 100$ au ($r_e = 1.77437$ Å).

Base	SCF	Espaço (a)			Espaço (b)		
		MP2	CCSD	CCSD(T)	MP2	CCSD	CCSD(T)
DyallDZ3	1.76550	1.77474	1.77612	1.77805	1.76483	1.76575	1.76816
DyallDZ4	1.74937	1.74849	1.74805	1.75000	1.74526	1.74542	1.74770
DyallTZ3	1.76249	1.77359	1.77293	1.77571	1.77527	1.77231	1.77567
DyallTZ4	1.75796	1.76271	1.76155	1.76457	1.76627	1.76308	1.76622
UEC2	1.78694	1.80595	1.80682	1.80961	1.80231	1.80158	1.80445
UEC3	1.78875	1.80628	1.80425	1.80765	1.80932	1.80557	1.80950
UEC2+ccP	1.77321	1.79869	1.79641	1.79956	1.78171	1.78005	1.78322
UEC3+ccP	1.76508	1.78698	1.78370	1.78695	1.78071	1.77627	1.78041
cc-pVDZ	1.77342	1.78893	1.79055	1.79295	1.77747	1.77872	1.78163
cc-pVTZ	1.76448	1.77744	1.77679	1.77948	1.77729	1.77452	1.77794

Para as bases “UEC” complementadas com funções de polarização de Dunning, percebe-se tendências similares às das bases de Dunning, embora neste caso a superestimativa de r_e seja mais pronunciada.

A similaridade de resultados entre os dois hamiltonianos tem reflexo direto nos valores de $\Delta_{rel}^{SO} r_e$, pois indicam que a influência do acoplamento spin–órbita nas geometrias de equilíbrio é bastante pequena, como mostrado na tabela 6.9. Um aspecto interessante é a pouca influência do tamanho

do espaço ativo ou do conjunto de base nestes resultados, mesmo que os valores de r_e obtidos nos diferentes níveis de teoria sejam bastante diferentes entre si, para um dado hamiltoniano.

Tabela 6.9: Contribuições do Acoplamento Spin-Órbita para o comprimento de ligação ($\Delta^{SO}r_e$, em Å) de GaF obtidos com diferentes métodos de correlação eletrônica e conjuntos de base, utilizando espaços de correlação que incluem os spinors com (a) $-2.0 \leq \epsilon \leq 4.0$ au; e (b) $-2.0 \leq \epsilon \leq 100.0$.

Base	SCF	Espaço (a)			Espaço (b)		
		MP2	CCSD	CCSD(T)	MP2	CCSD	CCSD(T)
DyallDZ3	-0.00005	-0.00004	-0.00004	-0.00004	-0.00004	-0.00005	-0.00004
DyallDZ4	-0.00005	-0.00005	-0.00004	-0.00004	-0.00005	-0.00004	-0.00004
DyallTZ3	-0.00006	-0.00005	-0.00005	-0.00006	-0.00005	-0.00004	-0.00004
DyallTZ4	-0.00005	-0.00005	-0.00005	-0.00005	-0.00006	-0.00005	-0.00005
UEC2	-0.00006	-0.00006	-0.00005	-0.00005	-0.00005	-0.00005	-0.00005
UEC3	-0.00005	-0.00006	-0.00006	-0.00004	-0.00004	-0.00005	-0.00005
UEC2+ccP	-0.00006	-0.00006	-0.00005	-0.00005	-0.00006	-0.00005	-0.00005
UEC3+ccP	-0.00006	-0.00005	-0.00005	-0.00005	-0.00006	-0.00005	-0.00005
cc-pVDZ	-0.00004	-0.00004	-0.00004	-0.00004	-0.00004	-0.00003	-0.00003
cc-pVTZ	-0.00005	-0.00005	-0.00004	-0.00004	-0.00005	-0.00004	-0.00005

Este resultado sugere que, se o objetivo é estimar a influência de efeitos escalares e resultantes do acoplamento spin-órbita em uma dada propriedade molecular, o uso de um espaço ativo relativamente saturado pode não ser necessário.

6.3.4 Frequências Harmônicas

Os valores de frequências harmônicas calculadas com os hamiltonianos DC e SFDC para o GaF são mostrados nas tabelas 6.10 e 6.11, respetivamente.

Destes resultados percebe-se uma forte influência tanto do conjunto de base quanto do tamanho do espaço de correlação utilizados. Para as bases de Dyall, ao passarmos da base “DyallDZ3” para “DyallDZ4”, observa-se um aumento em ω_e tanto nos resultados SCF quanto para os correlacionados com diferentes espaços ativos. Ao considerarmos a diferença entre as bases “DyallTZ3” e “DyallTZ4”, no entanto, observa-se uma diminuição de ω_e para o menor espaço ativo e um aumento de ω_e para os resultados SCF e com o maior espaço ativo. A tendência oposta é observada passando de “DyallDZ3” para “DyallTZ3”. Ao passarmos da base “DyallDZ4” para “DyallTZ4” ocorre uma diminuição de ω_e para todos os métodos e espaços ativos.

Para as bases de Dunning observa-se também uma mudança quando da modificação da base de duplo para triplo zeta, em que ω_e aumenta no menor espaço ativo e diminui para os resultados SCF e para o maior espaço ativo. Este comportamento é observado também para as bases “UEC” acrescidas ou não de funções de polarização, exceto para os resultados SCF das bases “UEC” sem funções de polarização, em que ω_e aumenta ao passarmos de “UEC2” para “UEC3”.

O aumento do espaço de correlação faz com que as frequências diminuam dentro de um mesmo nível de teoria, sendo a variação da ordem de 10 cm^{-1} , fazendo com que seja inadequado utilizar

Tabela 6.10: Frequências Harmônicas (ω_e , em cm^{-1}) para GaF obtidas utilizando o Hamiltoniano de Dirac–Coulomb (DC) com diferentes métodos de correlação eletrônica e conjuntos de base, para um espaço de correlação incluindo os orbitais com (a) $-2.0 \leq \epsilon \leq 4.0$ au; e (b) $-2.0 \leq \epsilon \leq 100$ au ($\omega_e = 622.2 \text{ cm}^{-1}$).

Base	SCF	Espaço (a)			Espaço (b)		
		MP2	CCSD	CCSD(T)	MP2	CCSD	CCSD(T)
DyallDZ3	666.11	646.21	643.06	638.99	665.57	664.50	659.67
DyallDZ4	676.66	660.61	661.89	657.22	679.77	681.17	676.16
DyallTZ3	653.60	651.47	652.78	648.05	635.59	640.96	635.73
DyallTZ4	658.21	645.32	649.29	644.03	638.58	646.62	641.32
UEC2	619.20	582.67	580.18	576.98	600.85	600.06	595.98
UEC3	621.13	593.01	596.88	591.21	592.27	598.46	592.34
UEC2+ccP	633.01	584.48	583.20	579.64	622.02	624.15	618.88
UEC3+ccP	647.13	628.73	634.55	629.59	620.73	629.66	622.91
cc-pVDZ	658.06	636.20	632.52	628.53	655.26	652.29	647.27
cc-pVTZ	648.41	649.71	648.66	644.50	630.63	635.41	630.08

espaços ativos em que o conjunto de spinors virtuais não esteja suficientemente saturado. No caso dos conjuntos “UEC”, devido à ausência de funções de polarização esta variação é menor.

Tabela 6.11: Frequências Harmônicas (ω_e , em cm^{-1}) para GaF obtidas utilizando o Hamiltoniano Spin–Free Dirac–Coulomb (SFDC) com diferentes métodos de correlação eletrônica e conjuntos de base, para um espaço de correlação incluindo os orbitais com (a) $-2.0 \leq \epsilon \leq 4.0$ au; e (b) $-2.0 \leq \epsilon \leq 100$ au ($\omega_e = 622.2 \text{ cm}^{-1}$).

Base	SCF	Espaço (a)			Espaço (b)		
		MP2	CCSD	CCSD(T)	MP2	CCSD	CCSD(T)
DyallDZ3	666.06	646.17	643.02	638.95	665.52	664.46	659.63
DyallDZ4	676.61	660.56	661.84	657.18	679.72	681.12	676.12
DyallTZ3	653.53	651.43	652.74	648.01	635.53	640.91	635.69
DyallTZ4	658.15	645.27	649.24	643.98	638.52	646.57	641.27
UEC2	619.13	582.61	580.13	576.93	600.79	600.01	595.94
UEC3	621.07	592.95	596.83	591.16	592.21	598.41	592.29
UEC2+ccP	632.94	584.44	583.16	581.80	621.97	624.10	618.84
UEC3+ccP	647.06	628.68	634.50	629.55	620.67	629.61	622.86
cc-pVDZ	658.01	636.17	632.50	628.52	655.22	652.26	647.24
cc-pVTZ	648.35	649.67	648.61	644.46	630.58	635.36	630.04

As tendências observadas para o hamiltoniano de Dirac–Coulomb ocorrem também para o hamiltoniano Spin–Free Dirac–Coulomb. No caso das correções relativísticas temos, como no caso dos comprimentos de ligação, que os efeitos do acoplamento spin–órbita são bastante pequenos e aproximadamente independentes do nível de teoria e tamanho do espaço ativo, como pode ser visto na tabela 6.12.

As melhores concordâncias com os resultados experimentais são observadas para as bases tri-

plo zeta com funções de polarização em nível CCSD(T), sendo as bases de Dunning ligeiramente melhores que as de Dyall.

Tabela 6.12: Contribuições do Acoplamento Spin-Órbita para GaF obtidas com diferentes métodos de correlação eletrônica e conjuntos de base, para um espaço de correlação incluindo os orbitais com (a) $-2.0 \leq \epsilon \leq 4.0$ au; e (b) $-2.0 \leq \epsilon \leq 100$ au.

Base	SCF	Espaço (a)			Espaço (b)		
		MP2	CCSD	CCSD(T)	MP2	CCSD	CCSD(T)
DyallDZ3	0.04	0.04	0.04	0.04	0.05	0.04	0.04
DyallDZ4	0.05	0.05	0.05	0.04	0.06	0.05	0.04
DyallTZ3	0.07	0.04	0.04	0.04	0.05	0.05	0.04
DyallTZ4	0.06	0.06	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
UEC2	0.07	0.06	0.05	0.05	0.06	0.05	0.04
UEC3	0.60	0.06	0.05	0.05	0.06	0.05	0.05
UEC2+ccP	0.06	0.04	0.04	-2.16	0.05	0.05	0.04
UEC3+ccP	0.07	0.05	0.05	0.04	0.06	0.05	0.05
cc-pVDZ	0.05	0.02	0.02	0.01	0.04	0.03	0.03
cc-pVTZ	0.06	0.04	0.05	0.04	0.02	0.05	0.04

6.4 Conclusões

Apresentamos aqui resultados de cálculos de propriedades elétricas (momentos de dipolo e constantes de acoplamento núcleo-quadrupolo) e espectroscópicas (comprimentos de ligação e frequências harmônicas) para um grupo de moléculas diatômicas envolvendo os elementos do bloco p , em diversos níveis de teoria dentro do formalismo relativístico.

Os resultados para os conjuntos de base “UEC” com funções de polarização sugerem que estes, quando complementados com funções de polarização adequadas, serão apropriados no cálculo de propriedades moleculares. Os resultados obtidos indicam a importância do uso de funções de polarização para a determinação destas propriedades, como pôde ser observado na comparação entre os resultados para as bases “UEC” com e sem polarização. Esta importância, embora significativa para os momentos de dipolo e constantes espectroscópicas, é particularmente grande para as constantes de acoplamento núcleo-quadrupolo e gradientes do campo elétrico, dadas as grandes variações de comportamento dos diferentes métodos de estrutura eletrônica utilizados.

Os resultados para as constantes espectroscópicas indicam que o truncamento do espaço ativo, usado atualmente para permitir cálculos para sistemas contendo elementos bastante pesados como os $6p$, deve ser utilizado com cautela. Embora o uso de espaços pequenos pareça não influir de forma significativa na determinação das correções relativísticas, há uma forte influência nos valores das constantes para um dado hamiltoniano, e o uso de um espaço virtual ainda não saturado leva a resultados inadequados para a comparação com os dados experimentais.

Fica evidente a partir dos resultados que, embora os conjuntos com qualidade triplo zeta disponíveis até o momento sejam adequados para uma concordância qualitativa com os resultados

experimentais. Concordância quantitativa só será alcançada com conjuntos de base maiores e mais flexíveis.

Capítulo 7

A Correlação de Elétrons Internos em HAt e seus efeitos sobre as Constantes Espectroscópicas

Investiga-se aqui a influência da inclusão do tratamento de correlação eletrônica os elétrons internos nas correções relativísticas para as geometrias de equilíbrio, frequências harmônicas e energias de dissociação do ácido astatídrico (HAt), utilizando conjuntos de base relativamente grandes. Os resultados obtidos sugerem que efeitos relativísticos tendem a aumentar o comprimento de ligação e diminuir tanto as frequências harmônicas quanto as energias de dissociação, em concordância com estudos anteriores que consideravam apenas a correlação de valência. Em todos os três casos, o efeito dominante para os efeitos relativísticos é o acoplamento spin-órbita, com efeitos relativísticos escalares agindo de forma cooperativa exceto no caso dos comprimentos de ligação. A correlação dos elétrons internos atua de forma a contrabalancear o aumento dos comprimentos de ligação, mas não é forte o suficiente para reverter esta tendência.

7.1 Introdução

Em estudos sobre a importância de efeitos relativísticos nos haletos de hidrogênio, executados por Visscher e colaboradores[104], foi observado que contrariamente às outras moléculas do grupo, o ácido astatídrico (HAt) tinha seu comprimento de ligação aumentado devido aos efeitos relativísticos, a razão desta diferença sendo atribuída a efeitos de acoplamento spin-órbita. Contudo, recentemente Styszyński e Kobus[113] observaram que ao se incluir até duas camadas de elétrons internos do astato no espaço ativo nos tratamentos correlacionados, a tendência observada para o tratamento de correlação de valência era revertida e os efeitos relativísticos ocasionavam uma contração no comprimento de ligação também para HAt.

Apesar dos cálculos de Styszyński e Kobus[113] utilizarem conjuntos de base de tamanho moderadamente grande, estes foram incluídas primitivas de momento angular maior do que aquelas

presentes nos conjuntos de base SCF. Além disso, estes conjuntos foram mantidos contraídos, limitando sua flexibilidade nas regiões mais internas. Estes dois fatores, portanto, podem ter magnificado as contribuições oriundas de efeitos relativísticos escalares e do tratamento de correlação ao comprimento de ligação em relação à contribuição do acoplamento spin-órbita.

Nosso objetivo aqui, portanto, é refinar o tratamento de correlação dos elétrons internos para HAt feito por Styszyński e Kobus[113], através (i) da avaliação da influência dos conjuntos de base nas constantes calculadas utilizando conjuntos de base maiores e mais flexíveis; e (ii) além de comparar resultados relativísticos e não relativísticos, incluir na comparação resultados de um tratamento relativístico “spin-free”, de forma a estabelecer de forma rigorosa a magnitude dos efeitos oriundos do acoplamento “spin-órbita” neste caso.

7.2 Aspectos Computacionais

Para investigar as magnitudes dos efeitos escalares e relativísticos foram feitos cálculos com o hamiltoniano de Dirac-Coulomb (DC) [32], com o hamiltoniano (não relativístico) de Levy-Leblond (LL) e com uma versão “spin-free” do hamiltoniano de Dirac-Coulomb (SFDC) [28]. No tratamento de correlação foram usados os métodos MP2, CCSD e CCSD(T). Todos os cálculos foram feitos utilizando o programa DIRAC[114], com os núcleos sendo representados por uma distribuição gaussiana[61]. A velocidade da luz utilizada foi 137.0359998 au.

Seguindo o procedimento indicado por Styszyński e Kobus[113], foram considerados aqui (i) um espaço ativo para a correlação de valência (“Val”), contendo oito elétrons que correspondem ao elétron 1s do hidrogênio e aos elétrons de valência ($6s^26p^5$) do astato; (ii) um primeiro espaço ativo para correlação de elétrons internos (“Core1”), incluindo os elétrons de “Val” e uma camada interna ($5s^25p^65d^{10}$) do astato; e (iii) um segundo espaço ativo para correlação de elétrons internos (“Core2”), incluindo os elétrons de “Core1” e uma segunda camada interna completa ($4s^24p^64d^{10}4f^{14}$) do astato. O espaço virtual é escolhido por um critério de energia. Apenas spinors que possuam energias menores do que aproximadamente duas vezes o valor absoluto do spinor ocupado de menor energia dentro de um dado espaço de correlação são incluídos nos cálculos.

Para o hidrogênio foram usados os conjuntos de base gaussianos “correlation-consistent”[10] de Dunning de qualidade duplo e triplo zeta, aumentados com funções de polarização. Para o astato foram usados os conjuntos de Dyall com qualidade duplo[51] e triplo[52] zeta. Estas foram aumentadas com funções difusas e de polarização disponíveis no “website” da revista “Theoretical Chemistry Accounts”. Todos os conjuntos de base foram usados descontraídos para aumentar sua flexibilidade. Os tamanhos dos conjuntos de base para astato são mostrados na tabela 7.1. Nesta tabela “DZ/TZ(cc)” e “DZ/TZ(cc+cp)” denotam, respectivamente, a adição de funções difusas e de correlação interna (cc) e correlação e polarização internas (cc+cp) aos conjuntos de base originais. Os conjuntos de base para os componentes pequenos foram gerados através do método de balanço cinético restrito[42].

A determinação de r_e e ω_e foi feita com o auxílio do programa “TwoFit”, escrito pelo Dr. T.

Saue e distribuído com o programa DIRAC, utilizando um ajuste polinomial em uma seção de 14 pontos da superfície de energia potencial na região do mínimo. Para as energias de dissociação D_e as energias atômicas para At e H foram adicionadas e subtraídas das energias obtidas através do ajuste polinomial para a geometria de equilíbrio de cada caso.

Tabela 7.1: Conjuntos de Base utilizados para o átomo de At.

Identificador	Hamiltoniana	Tipos de Primitivas			
		Base SCF	Correlação	Difusas	Total
DZ(cc)	DC/DCSF	24s20p13d8f	1s1p1d	1s1p1d	26s22p15d8f
	LL	22s17p13d8f	1s1p1d	1s1p1d	24s19p15d8f
DZ(cc+cp)	DC/DCSF	24s20p13d8f	1s1p1d1f	1s1p1d	26s22p15d9f
	LL	22s17p13d8f	1s1p1d1f	1s1p1d	24s19p15d9f
TZ(cc)	DC/DCSF	30s26p17d10f	3f1g	1s1p1d1f	31s27p18d14f1g
	LL	29s22p16d10f	3f1g	1s1p1d1f	30s23p17d14f1g
TZ(cc+cp)	DC/DCSF	30s26p17d10f	4f1g	1s1p1d1f	31s27p18d15f1g
	LL	29s22p16d10f	4f1g	1s1p1d1f	30s23p17d15f1g

7.3 Resultados e Discussão

Apresentamos aqui as constantes espectroscópicas calculadas com o procedimento descrito acima e as correções relativísticas para estas propriedades. Deve-se enfatizar que as correções relativísticas para uma dada propriedade P (r_e , ω_e ou D_e), denotadas por $\Delta_{rel}P$, podem ser vistas como a soma das contribuições oriundas do acoplamento spin-órbita ($\Delta_{rel}^{SO}P$) e de efeitos relativísticos escalares ($\Delta_{rel}^{Scalar}P$),

$$\Delta_{rel}P = \Delta_{rel}^{SO}P + \Delta_{rel}^{Scalar}P. \quad (7.1)$$

Aqui $\Delta_r^{SO}P$ e $\Delta_{rel}^{Scalar}P$ são dados por

$$\Delta_{rel}^{SO}P = P(\text{DC}) - P(\text{SFDC}) \quad (7.2)$$

$$\Delta_{rel}^{Scalar}P = P(\text{SFDC}) - P(\text{LL}), \quad (7.3)$$

sendo $P(\text{DC})$, $P(\text{SFDC})$ e $P(\text{LL})$ os valores da propriedade P calculada com o hamiltoniano correspondente.

7.3.1 Comprimentos de Ligação

As geometrias de equilíbrio obtidas são mostradas na tabela 7.2. Destes resultados percebe-se que, para uma dada combinação de hamiltoniano e método de estrutura eletrônica, r_e diminui à medida que o espaço de correlação é aumentado. Esta diminuição deve-se principalmente aos elétrons internos mais próximos da valência, uma vez que mudando do espaço “Val” para “Core1” acarreta um efeito muito mais pronunciado do que mudando de “Core1” para “Core2”.

A influência do conjunto de base pode ser vista, por exemplo, quando passa-se de conjuntos DZ para TZ (DZ(cc)→TZ(cc) ou DZ(cc+cp)→TZ(cc+cp)) para uma dada combinação de hamiltoniano e método de correlação eletrônica. Um aumento em r_e para o espaço “Val” é observado, enquanto que para “Core1” e “Core2” r_e diminui, exceto para os resultados MP2 quando DZ(cc)→TZ(cc). A inclusão de funções f de polarização interna é importante para o conjunto DZ, levando a um aumento de r_e para o espaço “Val” e a uma diminuição deste para “Core1” e “Core2”. O mesmo não é verdade para os conjuntos TZ, onde não se percebem variações significativas em r_e .

Para as correções relativísticas, mostradas na tabela 7.3, os valores negativos de $\Delta_{rel}^{Scalar} r_e$ indicam que efeitos escalares tendem a diminuir r_e . Isto ocorre devido à contração relativística dos spinors 6s e 6p do astato. O acoplamento spin-órbita, por outro lado, aumenta r_e como indicam os valores de $\Delta_{rel}^{SO} r_e$. A explicação para este efeito é que ele origina-se da mistura dos spinors σ antiligantes com os spinors π não ligantes, enfraquecendo a ligação. É interessante notar que $\Delta_{rel}^{SO} r_e$ é menor para os resultados MP2 do que para os resultados HF, independentemente do conjunto de base utilizado. Já os resultados “Coupled-Cluster” são similares entre si e maiores do que os resultados HF. Assim, aparentemente o uso de teoria de perturbação de segunda ordem não é adequado para descrever este delicado balanço entre correlação eletrônica e acoplamento spin-órbita, embora as diferenças sejam muito pequenas para serem relevantes.

A correlação dos elétrons internos influencia $\Delta_{rel}^{SO} r_e$ de forma bastante similar para os diferentes conjuntos de base e métodos de correlação, diminuindo seu valor em aproximadamente 0.001 Å a cada inclusão de uma camada interna no tratamento correlacionado. Isto corresponde a contribuições totais menores que 10%. O efeito em $\Delta_{rel}^{Scalar} r_e$ é ainda menor, algumas vezes aumentando a magnitude dos efeitos escalares, mas também diminuindo-a em alguns poucos pontos percentuais em alguns casos.

7.3.2 Frequências Harmônicas

As frequências harmônicas calculadas encontram-se resumidas na tabela 7.4. A partir destes resultados percebe-se que, para uma dada combinação de hamiltoniano e método de estrutura eletrônica, a inclusão de correlação interna tende a aumentar ω_e , sendo as mudanças mais pronunciadas quando a primeira camada de elétrons internos é incluída no tratamento de correlação do que quando a segunda camada é incluída.

Para a correlação de valência, mudar de bases DZ para TZ resulta em uma diminuição de ω_e . As funções de polarização f para os elétrons internos são novamente mais importantes para os conjuntos de base DZ, uma vez que sua inclusão leva a um aumento de ω_e . Comparando os conjuntos de base que incluem funções de polarização para os elétrons internos ao se utilizar o espaço “Core1”, observa-se uma diminuição de 10–20 cm^{-1} quando DZ(cc+cp)→TZ(cc+cp). Os resultados para quando o espaço “Core2” é utilizado são quase idênticos a estes, indicando que a correlação dos elétrons da segunda camada interna não são importantes para esta constante. Deve-se aqui alertar para o uso de bases DZ sem estas funções de polarização, pois isto pode levar a erros da ordem de algumas dezenas de números de onda.

No caso das correções relativísticas, mostradas na tabela 7.5, tanto efeitos de spin-órbita quanto escalares tendem a diminuir ω_e . Este resultado está de acordo com os argumentos qualitativos utilizados previamente, visto que ambos os efeitos enfraquecem a ligação: o acoplamento spin-órbita através da incorporação de um caráter anti-ligante na ligação, e os efeitos escalares por fazerem o hidrogênio se aproximar do astato para que haja interação suficiente com o spinor $6p$ que contraiu-se. Os valores de $\Delta_{rel}^{SO}\omega_e$ são tipicamente maiores, em valor absoluto, do que os de $\Delta_{rel}^{Scalar}\omega_e$. A correlação dos elétrons internos contribui em certa medida para a diminuição de $\Delta_{rel}^{SO}\omega_e$ e $\Delta_{rel}^{Scalar}\omega_e$, tipicamente na ordem de -1 a -3 cm^{-1} para o espaço “Core1” e menos de -1 cm^{-1} para o espaço “Core2”. As maiores contribuições ocorrem para os resultados não relativísticos com bases DZ(cc+cp), onde para MP2 e CCSD(T) as contribuições para $\Delta_{rel}^{Scalar}\omega_e$ chegam a aproximadamente -5 cm^{-1} .

7.3.3 Energias de Dissociação

Para as energias de dissociação, mostradas na tabela 7.6, percebe-se que, independentemente do hamiltoniano, a mudança do espaço “Val” para o “Core1” tende a aumentar D_e em 1–2 kcal/mol. Em contrapartida, mudando do espaço “Core1” para o “Core2” D_e diminui em menos de 0.1 kcal/mol.

Efeitos de conjunto de base são mais pronunciados para os conjuntos de base DZ, visto que é possível observar diferenças de até 2.0 kcal/mol, dependendo do método utilizado, quando funções f para a polarização dos elétrons internos são incluídas. A adição deste tipo de função às bases TZ resulta em diferenças menores que 0.5 kcal/mol. As diferenças entre conjuntos DZ e TZ correspondentes, no entanto, é de aproximadamente 1.0 kcal/mol.

Para os efeitos relativísticos, mostrados na tabela 7.7, percebe-se uma pequena diminuição das energias de dissociação devido aos efeitos relativísticos escalares e uma diminuição significativa devido ao acoplamento spin-órbita. Percebe-se também que os cálculos correlacionados mostram uma maior importância dos efeitos relacionados ao acoplamento spin-órbita do que os cálculos SCF e que a correlação dos elétrons internos não altera as tendências observadas nos cálculos incluindo apenas correlação de valência para $\Delta_{rel}^{scalar}D_e$ e $\Delta_{rel}^{SO}D_e$.

7.4 Conclusões

Estabelecemos aqui a influência relativa dos efeitos relativísticos escalares e de spin-órbita, bem como a importância da correlação de elétrons internos e dos efeitos de conjunto de base nas constantes espectroscópicas do ácido astatídrico (HAt). Contrariamente à sugestão de Styszyński e Kobus[113], foi observado que a correlação dos elétrons internos não altera qualitativamente as tendências para as constantes espectroscópicas do HAt observadas quando apenas a correlação de valência é incluída, embora haja uma alteração quantitativa. Ademais, os efeitos da correlação de elétrons internos são mais significativos quando da inclusão da primeira camada interna.

A correlação dos elétrons internos causa os efeitos mais perceptíveis para os comprimentos de ligação, uma vez que age de forma cooperativa com os efeitos escalares para contraporem-se

ao aumento do comprimento de ligação causado pelo acoplamento spin-órbita. Devido à estas tendências conflitantes, erros devido aos conjuntos de base e aos métodos de correlação usados são magnificados e tornam-se muito importantes para o resultado final. Isto pode ser visto para os resultados MP2 com conjuntos de base DZ com e sem funções f adicionais.

Para as frequências harmônicas e energias de dissociação, os efeitos relativísticos escalares e os de spin-órbita são cooperativos e tendem a diminuir as constantes, com uma pequena contribuição da correlação dos elétrons internos. Para ω_e or D_e os efeitos do conjunto de base são de pouca importância, contrariamente ao observado para r_e .

Tabela 7.2: Geometrias de equilíbrio (r_e , em Å) para HAt em diferentes níveis de teoria, conjuntos de base e hamiltonianos

Nível de Teoria	Base	Hamiltoniano												
		Levy-Leblond		Spin-Free		Dirac-Coulomb		Dirac-Coulomb						
		Val	Core1	Core2	Val	Core1	Core2	Val	Core1	Core2	Val	Core1	Core2	
SCF	DZ(cc)	1.712			1.684							1.712		
	DZ(cc+cp)	1.709			1.682							1.709		
	TZ(cc)	1.710			1.683							1.710		
	TZ(cc+cp)	1.711			1.683							1.710		
MP2	DZ(cc)	1.719	1.700	1.700	1.694	1.675	1.674					1.721	1.700	1.670
	DZ(cc+cp)	1.716	1.702	1.702	1.693	1.681	1.680					1.719	1.705	1.705
	TZ(cc)	1.725	1.700	1.699	1.701	1.676	1.675					1.727	1.700	1.700
	TZ(cc+cp)	1.725	1.700	1.699	1.701	1.676	1.675					1.727	1.700	1.700
CCSD	DZ(cc)	1.726	1.711	1.709	1.704	1.686	1.686					1.734	1.716	1.715
	DZ(cc+cp)	1.723	1.710	1.710	1.702	1.690	1.689					1.733	1.719	1.718
	TZ(cc)	1.734	1.709	1.708	1.711	1.686	1.685					1.741	1.714	1.714
	TZ(cc+cp)	1.734	1.709	1.708	1.711	1.686	1.685					1.741	1.714	1.714
CCSD(T)	DZ(cc)	1.728	1.712	1.712	1.705	1.689	1.689					1.736	1.719	1.719
	DZ(cc+cp)	1.725	1.713	1.713	1.704	1.693	1.693					1.734	1.723	1.723
	TZ(cc)	1.737	1.712	1.711	1.714	1.689	1.689					1.745	1.718	1.718
	TZ(cc+cp)	1.737	1.712	1.711	1.714	1.689	1.689					1.745	1.718	1.718

Tabela 7.3: Efeitos relativísticos para r_e (Å) de HAt em diferentes níveis de teoria e conjuntos de base

Nível de Teoria	Base	Correções Relativísticas (Å)											
		Δr_e Scalar					Δr_e Spin-Orbit						
		Val	Core1	Core2	Val	Core1	Core2	Val	Core1	Core2	Val	Core1	Core2
SCF	DZ(cc)	-.029			.029			.000					
	DZ(cc+cp)	-.027			.027			.000					
	TZ(cc)	-.028			.028			.000					
	TZ(cc+cp)	-.028			.027			-.001					
MP2	DZ(cc)	-.025	-.025	-.026	.027	.025	-.004	.002	.000		.002	.000	-.030
	DZ(cc+cp)	-.023	-.022	-.022	.026	.025	.025	.003	.003		.003	.003	.003
	TZ(cc)	-.024	-.024	-.024	.026	.024	.025	.002	.000		.002	.000	.001
	TZ(cc+cp)	-.024	-.024	-.024	.026	.024	.025	.002	.000		.002	.000	.001
CCSD	DZ(cc)	-.022	-.024	-.023	.030	.029	.030	.008	.005		.008	.005	.006
	DZ(cc+cp)	-.021	-.020	-.021	.031	.029	.029	.010	.009		.010	.009	.008
	TZ(cc)	-.023	-.023	-.023	.030	.028	.029	.007	.005		.007	.005	.006
	TZ(cc+cp)	-.023	-.023	-.023	.030	.028	.029	.007	.005		.007	.005	.006
CCSD(T)	DZ(cc)	-.023	-.023	-.023	.031	.030	.030	.008	.007		.008	.007	.007
	DZ(cc+cp)	-.020	-.020	-.020	.030	.030	.030	.009	.010		.009	.010	.010
	TZ(cc)	-.023	-.023	-.022	.031	.029	.029	.008	.006		.008	.006	.007
	TZ(cc+cp)	-.023	-.023	-.022	.031	.029	.029	.008	.006		.008	.006	.007

Tabela 7.4: Frequências Harmônicas (ω_e , em cm^{-1}) para HAt em diferentes níveis de teoria, conjuntos de base e hamiltonianos

Nível de Teoria	Base	Hamiltoniano														
		Levy-Leblond				Spin-Free Dirac-Coulomb				Dirac-Coulomb						
		Val	Core1	Core2	Val	Core1	Core2	Val	Core1	Core2	Val	Core1	Core2			
SCF	DZ(cc)	2309			2292									2123		
	DZ(cc+cp)	2328			2305									2139		
	TZ(cc)	2312			2287									2123		
	TZ(cc+cp)	2312			2287									2123		
MP2	DZ(cc)	2247	2272	2273	2221	2247	2248							2062	2090	2089
	DZ(cc+cp)	2275	2302	2301	2244	2266	2266	2266						2088	2115	2114
	TZ(cc)	2233	2285	2286	2204	2254	2254	2254						2056	2107	2104
	TZ(cc+cp)	2230	2285	2286	2202	2254	2253	2253						2053	2107	2107
CCSD	DZ(cc)	2187	2219	2220	2152	2186	2188							1971	2005	2006
	DZ(cc+cp)	2219	2252	2253	2178	2209	2210	2210						2001	2034	2035
	TZ(cc)	2172	2233	2234	2135	2197	2199	2199						1964	2026	2025
	TZ(cc+cp)	2168	2233	2235	2132	2197	2197	2197						1961	2026	2027
CCSD(T)	DZ(cc)	2173	2197	2197	2138	2162	2162	2162						1954	1977	1975
	DZ(cc+cp)	2206	2228	2227	2164	2181	2181	2181						1984	2002	2000
	TZ(cc)	2154	2206	2206	2118	2168	2168	2168						1945	1994	1990
	TZ(cc+cp)	2151	2206	2207	2115	2168	2165	2165						1941	1994	1992

Tabela 7.5: Efeitos relativísticos para ω_e (cm^{-1}) de HAt em diferentes níveis de teoria e conjuntos de base

Nível de Teoria	Base	Correções Relativísticas (cm^{-1})											
		$\Delta\omega_e$ Scalar					$\Delta\omega_e$ Spin-Orbit						
		Val	Core1	Core2	Val	Core1	Core2	Val	Core1	Core2	Val	Core1	Core2
SCF	DZ(cc)	-17			-169			-186					
	DZ(cc+cp)	-23			-166			-189					
	TZ(cc)	-25			-164			-189					
	TZ(cc+cp)	-25			-164			-189					
MP2	DZ(cc)	-26	-25	-25	-159	-157	-159	-185	-182	-184			
	DZ(cc+cp)	-31	-36	-35	-156	-151	-152	-187	-187	-187			
	TZ(cc)	-29	-31	-32	-148	-147	-150	-177	-178	-182			
	TZ(cc+cp)	-28	-31	-33	-149	-147	-146	-177	-178	-179			
CCSD	DZ(cc)	-35	-33	-32	-181	-181	-182	-216	-214	-215			
	DZ(cc+cp)	-41	-43	-43	-177	-175	-175	-218	-218	-218			
	TZ(cc)	-37	-36	-35	-171	-171	-174	-208	-207	-209			
	TZ(cc+cp)	-36	-36	-38	-171	-171	-170	-207	-207	-208			
CCSD(T)	DZ(cc)	-35	-35	-35	-184	-185	-187	-219	-220	-222			
	DZ(cc+cp)	-42	-47	-46	-180	-179	-181	-222	-226	-226			
	TZ(cc)	-37	-38	-38	-173	-174	-178	-210	-212	-216			
	TZ(cc+cp)	-36	-38	-42	-173	-174	-173	-209	-212	-215			

Tabela 7.6: Energias de Dissociação (D_e , in kcal/mol) para HAt em diferentes níveis de teoria, conjuntos de base e hamiltonianos

Nível de Teoria	Base	Hamiltoniano								
		Levy-Leblond		Spin-Free Dirac-Coulomb		Dirac-Coulomb				
		Val	Core1	Core2	Val	Core1	Core2	Val	Core1	Core2
SCF	DZ(cc)	51.5			47.6			30.5		
	DZ(cc+cp)	52.6			48.6			31.5		
	TZ(cc)	53.5			49.3			32.1		
	TZ(cc+cp)	53.5			49.3			32.1		
MP2	DZ(cc)	64.1	65.1	65.0	62.0	63.3	63.3	45.8	46.8	46.8
	DZ(cc+cp)	65.1	65.1	65.0	62.9	63.0	63.0	46.5	46.6	46.5
	TZ(cc)	65.2	66.8	66.7	63.1	65.0	65.0	47.0	48.6	48.5
	TZ(cc+cp)	65.1	66.8	66.8	63.1	65.1	65.0	46.9	48.6	48.5
CCSD	DZ(cc)	70.5	71.8	71.7	67.8	69.1	69.0	51.6	52.7	52.6
	DZ(cc+cp)	71.7	72.4	72.2	68.7	69.4	69.3	52.4	52.9	52.8
	TZ(cc)	71.4	73.7	73.7	68.9	71.2	71.1	52.9	54.9	54.8
	TZ(cc+cp)	71.4	73.8	73.8	68.8	71.2	71.1	52.8	54.9	54.8
CCSD(T)	DZ(cc)	71.4	73.0	73.0	68.7	70.5	70.5	52.5	54.1	54.1
	DZ(cc+cp)	72.5	73.6	73.5	69.6	70.8	70.8	53.4	54.4	54.4
	TZ(cc)	72.3	75.1	75.1	69.8	72.4	72.7	53.9	56.4	56.4
	TZ(cc+cp)	72.2	75.1	75.1	69.8	72.7	72.7	53.9	56.4	56.4

Tabela 7.7: Efeitos relativísticos em D_e (kcal/mol) para HAT em diferentes níveis de teoria e conjuntos de base

Nível de Teoria	Base	Correções Relativísticas (kcal/mol)								
		ΔD_e Scalar				ΔD_e Spin-Orbit				
		Val	Core1	Core2	Val	Core1	Core2	Val	Core1	Core2
SCF	DZ(cc)	-3.9			-17.1			-21.0		
	DZ(cc+cp)	-4.0			-17.1			-21.1		
	TZ(cc)	-4.2			-17.2			-21.4		
	TZ(cc+cp)	-4.2			-17.2			-21.4		
MP2	DZ(cc)	-2.1	-1.8	-1.8	-16.29	-16.5	-16.5	-18.4	-18.2	-18.3
	DZ(cc+cp)	-2.3	-2.0	-2.0	-16.39	-16.4	-16.4	-18.7	-18.5	-18.5
	TZ(cc)	-2.1	-1.7	-1.8	-16.14	-16.5	-16.5	-18.2	-18.2	-18.3
	TZ(cc+cp)	-2.1	-1.7	-1.8	-16.14	-16.5	-16.5	-18.2	-18.2	-18.3
CCSD	DZ(cc)	-2.7	-2.7	-2.7	-16.22	-16.4	-16.4	-19.0	-19.1	-19.1
	DZ(cc+cp)	-3.0	-3.0	-3.0	-16.25	-16.4	-16.4	-19.2	-19.4	-19.4
	TZ(cc)	-2.6	-2.6	-2.7	-16.01	-16.3	-16.3	-18.6	-18.9	-19.0
	TZ(cc+cp)	-2.6	-2.6	-2.7	-16.01	-16.3	-16.3	-18.6	-18.9	-19.0
CCSD(T)	DZ(cc)	-2.7	-2.5	-2.5	-16.2	-16.4	-16.4	-18.9	-18.9	-18.9
	DZ(cc+cp)	-2.9	-2.8	-2.8	-16.2	-16.4	-16.4	-19.1	-19.2	-19.1
	TZ(cc)	-2.4	-2.7	-2.4	-16.9	-16.0	-16.3	-19.4	-18.7	-18.7
	TZ(cc+cp)	-2.4	-2.3	-2.4	-15.9	-16.3	-16.3	-18.4	-18.7	-18.7

Capítulo 8

Conclusões

Neste capítulo apresentamos um resumo das conclusões do trabalho desenvolvido nesta tese:

- **Capítulo 2: Desenvolvimento de Sequências Sistemáticas de Conjuntos de Base SCF Relativísticos** Neste capítulo apresentamos um procedimento para a obtenção de sequências sistemáticas de conjuntos de base relativísticos em nível SCF baseado na utilização de séries geométricas para a definição dos expoentes de funções primitivas.

Os resultados para as energias totais e orbitais mostraram tendências claras de melhoria sistemática com o aumento dos conjuntos de base. Para os conjuntos de base estudados, estas grandezas apresentam taxas de convergência muito similares entre elementos pertencentes a um mesmo bloco e entre os dois blocos, embora esta taxa sera ligeiramente menor para o bloco s do que para o bloco p .

Para os valores médios de operadores de posição também se observa uma tendência de melhoria sistemática em função do aumento dos conjuntos de base. No entanto, para estas propriedades ocorrem, em alguns casos, uma grande variação nos erros destas propriedades para bases pequenas, antes que sejam observadas melhorias sistemáticas para conjuntos de base de tamanho intermediário a grande.

Observa-se também regularidade no comportamento dos parâmetros otimizados e, embora o comportamento destes apresente as mesmas tendências qualitativas com o aumento do número atômico, a variação destes é maior para os elementos mais pesados em relação aos mais leves.

- **Capítulo 3: Desenvolvimento de Funções de Polarização para Conjuntos de Base Relativísticos** Mostramos aqui um procedimento para a obtenção de funções de polarização para cálculos relativísticos moleculares. Este procedimento é análogo ao utilizado por Dunning e colaboradores na construção das bases “Correlation-Consistent” não relativísticas, embora existam importantes diferenças operacionais entre ambos, como a utilização de spinors oriundos de cálculos numéricos e a otimização dos parâmetros de séries even-tempered seja efetuada de forma independente para as funções de diferentes momentos angulares (d, f, g, h, \dots).

Dos resultados de energias atômicas para os elementos do bloco p , obtidos até o momento com o hamiltoniano de Dirac–Coulomb, percebe-se uma discreta melhora para as funções de polarização otimizadas em nível relativístico e aquelas obtidas por Dunning. Percebe-se também que há uma diferença pequena entre os valores dos parâmetros otimizados nos dois casos, inclusive para os átomos mais leves como o oxigênio e que esta diferença tende a diminuir com o aumento do momento angular das funções.

É possível que, devido a estas pequenas diferenças, as bases não relativísticas possam ser usadas diretamente em conjunto com as bases SCF relativísticas. Contudo, este procedimento deve ser avaliado em sistemas moleculares para que se tenha uma idéia mais clara do erro associado a ele. Tais cálculos encontram-se em andamento.

Para os elementos do bloco s percebe-se, particularmente para os casos onde o número de primitivas de um dado momento angular é pequeno, uma grande variação nos resultados com a utilização de diferentes procedimentos incluindo ou não os spinors da camada interna adjacente ao spinors de valência.

Percebe-se, ainda para o bloco s , que enquanto a inclusão de spinors internos tende a deslocar os expoentes para a região interna, a otimização dos parâmetros α e β utilizando a média de energia de estados atômicos de diferentes valores de J tem o efeito oposto. Desse modo, cálculos em sistemas moleculares envolvendo estes elementos também serão necessários para definir qual o procedimento mais adequado para a otimização.

- **Capítulo 4: A Relação Entre o Método da Coordenada Geradora e a Teoria de Matriz Densidade** Neste capítulo demonstramos pela primeira vez o vínculo entre o comportamento das funções peso do Método da Coordenada Geradora Dirac–Fock e o comportamento das matrizes densidade de primeira ordem obtidas de cálculos atômicos SCF relativísticos.

Esta relação faz com que as matrizes densidade possam ser tratadas como funções contínuas nas variáveis (Ω_x, Ω_y) e que, para um conjunto não contraído, também devam tender a zero quando o expoente de pelo menos uma das primitivas tenda a zero ou a infinito.

Devido a este comportamento assintótico é possível utilizar os gráficos das matrizes densidade para identificar deficiências no conjunto de base, sem que seja necessário analisar os spinors separadamente, como indicado para os exemplos com e sem funções difusas, em que se observa claramente a mudança no gráfico da densidade, que antes da adição de funções difusas não apresenta o caráter assintótico adequado na região de valência.

Mostramos ainda ser possível, a partir dos gráficos, identificar as regiões correspondentes à contribuição das primitivas para os diferentes spinors. O uso destas informações como auxiliares na contração de conjuntos de base será ilustrada no próximo capítulo.

- **Capítulo 5: A Utilização de Matrizes Densidade na Contração de Conjuntos de Base** Neste capítulo apresentamos metodologias para a contração de conjuntos de base pelo

método segmentado, em que informações oriundas dos gráficos das matrizes densidade são utilizadas para auxiliar na definição dos agrupamentos de primitivas.

A análise dos gráficos de matrizes densidade permite que sejam identificadas, de forma qualitativa, as faixas de expoentes nas quais ocorre a contribuição das primitivas para um dado spinor, assim como as regiões em que ocorre a sobreposição de mais de um spinor. Os resultados desta análise gráfica são confirmados por experimentos com cálculos atômicos.

Percebe-se dos gráficos que as faixas de expoentes em que ocorre a sobreposição de dois spinors costumam ser relativamente extensas, o que introduz um certo grau de incerteza em relação à escolha de quais primitivas devem ser incluídas em um ou outro spinor, e quais devem ser repetidas em ambos. Nesse caso, a análise visual dos gráficos das matrizes densidade perde em grande parte a utilidade devido à sua natureza inerentemente qualitativa.

- **Capítulo 6: Avaliação de Conjuntos de Base em Cálculos “ab initio” Relativísticos**

Apresentamos aqui resultados de cálculos de propriedades elétricas (momentos de dipolo e constantes de acoplamento núcleo-quadrupolo) e espectroscópicas (comprimentos de ligação e frequências harmônicas) para um grupo de moléculas diatômicas envolvendo os elementos do bloco p , em diversos níveis de teoria dentro do formalismo relativístico.

Os resultados para os conjuntos de base “UEC” com funções de polarização sugerem que estes, quando complementados com funções de polarização adequadas, serão apropriados no cálculo de propriedades moleculares. Os resultados obtidos indicam a importância do uso de funções de polarização para a determinação destas propriedades, como pôde ser observado na comparação entre os resultados para as bases “UEC” com e sem polarização. Esta importância, embora significativa para os momentos de dipolo e constantes espectroscópicas, é particularmente grande para as constantes de acoplamento núcleo-quadrupolo e gradientes do campo elétrico, dadas as grandes variações de comportamento dos diferentes métodos de estrutura eletrônica utilizados.

Os resultados para as constantes espectroscópicas indicam que o truncamento do espaço ativo, usado atualmente para permitir cálculos para sistemas contendo elementos bastante pesados como os $6p$, deve ser utilizado com cautela. Embora o uso de espaços pequenos pareça não influir de forma significativa na determinação das correções relativísticas, há uma forte influência nos valores das constantes para um dado hamiltoniano, e o uso de um espaço virtual ainda não saturado leva a resultados inadequados para a comparação com os dados experimentais.

Fica evidente a partir dos resultados que, embora os conjuntos com qualidade triplo zeta disponíveis até o momento sejam adequados para uma concordância qualitativa com os resultados experimentais. Concordância quantitativa só será alcançada com conjuntos de base maiores e mais flexíveis.

- **Capítulo 7: A Influência da Correlação de Elétrons Internos nas Constantes Espectroscópicas de HAt** Estabelecemos aqui a influência relativa dos efeitos relativísticos

escalares e de spin-órbita, bem como a importância da correlação de elétrons internos e dos efeitos de conjunto de base nas constantes espectroscópicas do ácido astatídrico (HAt). Contrariamente à sugestão de Styszyński e Kobus[113], foi observado que a correlação dos elétrons internos não altera qualitativamente as tendências para as constantes espectroscópicas do HAt observadas quando apenas a correlação de valência é incluída, embora haja uma alteração quantitativa. Ademais, os efeitos da correlação de elétrons internos são mais significativos quando da inclusão da primeira camada interna.

A correlação dos elétrons internos causa os efeitos mais perceptíveis para os comprimentos de ligação, uma vez que age de forma cooperativa com os efeitos escalares para contraporem-se ao aumento do comprimento de ligação causado pelo acoplamento spin-órbita. Devido à estas tendências conflitantes, erros devido aos conjuntos de base e aos métodos de correlação usados são magnificados e tornam-se muito importantes para o resultado final. Isto pode ser visto para os resultados MP2 com conjuntos de base DZ com e sem funções f adicionais.

Para as frequências harmônicas e energias de dissociação, os efeitos relativísticos escalares e os de spin-órbita são cooperativos e tendem a diminuir as constantes, com uma pequena contribuição da correlação dos elétrons internos. Para ω_e or D_e os efeitos do conjunto de base são de pouca importância, contrariamente ao observado para r_e .

Referências Bibliográficas

- [1] R. D. Bardo and K. Ruedenberg. *Journal of Chemical Physics*, 59:5956, 1973.
- [2] M. W. Schmidt and K. Ruedenberg. *Journal of Chemical Physics*, 71:3951, 1979.
- [3] S. Huzinaga, M. Klobukowski, and H. Tatekawi. *Canadian Journal of Chemistry*, 63:1812, 1985.
- [4] P. Chattopadhyay, R. M. Dreizler, M. Trsic, and M. Fink. *Zeitschrift fur Physik A*, 7:285, 1978.
- [5] J. R. Mohallem. *Zeitschrift fur Physik D*, 3:339, 1986.
- [6] R. Custodio and J. D. Goddard. *Journal of Molecular Structure (Theochem)*, 277:263, 1992.
- [7] R. Custodio and J. D. Goddard. *Journal of Molecular Structure (Theochem)*, 281:75, 1992.
- [8] J. D. Goddard, R. Custodio, N. H. Morgon, and M. Giordan. *Canadian Journal of Chemistry*, 70:580, 1992.
- [9] B. R. Brooks and H. F. Schaefer. *Journal of Chemical Physics*, 70:5092, 1979.
- [10] T. H. Dunning Jr. *Journal of Chemical Physics*, 90:1007, 1989.
- [11] J. Almlöf and P. R. Taylor. Atomic natural orbital (ano) basis-sets for quantum-chemical calculations. *Advances in Chemical Physics*, 22:301–373, 1991.
- [12] P. Strange. *Relativistic Quantum Mechanics : With Applications in Condensed Matter and Atomic Physics*. Cambridge University Press, 1998.
- [13] Pekka Pyykko. Relativistic effects in structural chemistry. *Chemical Reviews*, 88:563, 1988.
- [14] J. K. Laerdahl, K. Faegri Jr., L. Visscher, and T. Saue. *Journal of Chemical Physics*, 109:10806, 1998.
- [15] G. L. Malli, J. Styszynski, and A. B. F. da Silva. *International Journal of Quantum Chemistry*, 55:213, 1995.
- [16] K. Balasubramanian. *Relativistic Effects in Chemistry, Part A: Theory*. John Wiley and Sons, Nova York, primeira edição, 1997.
- [17] Kaslokianis. *Journal of the Chemical Society Dalton Transactions*, 1:1, 1997.
- [18] P. Pyykko. *Relativistic Theory of Atoms and Molecules I: A Bibliography 1916-1985 (Lecture Notes in Chemistry)*. Springer-Verlag, 1986.

- [19] P. Pyykko. *Relativistic Theory of Atoms and Molecules II: A Bibliography 1986-1992 (Lecture Notes in Chemistry)*. Springer-Verlag, 1993.
- [20] P. Pyykko, G. Berthier, H. Fischer, K. Fukui, G.G. Hall, J. Hinze, J. Jortner, W. Kutzelnigg, and K. Ruedenberg. *Relativistic Theory of Atoms and Molecules III: A Bibliography 1993-1999 (Lecture Notes in Chemistry, 76)*. Springer-Verlag, 2001.
- [21] G. C. Bond. *Journal of Molecular Catalysis A - Chemical*, 156:1, 2000.
- [22] G. Hebbink. *Luminescent Materials based on Lanthanide Ions*. University of Twente Press, <http://www.tup.utwente.nl/catalogue/book/index.jsp?isbn=9036517869>, 2002.
- [23] H. Haberland. *Clusters of Atoms and Molecules*, volume 1. Springer, Berlin, 1994.
- [24] P. Braunstein, L. A. Oro, and P. R. Raithby. *Metal Clusters in Chemistry*, volume 2,3. Wiley-VCH, Weinheim,, 1999.
- [25] Andrezj Sadlej. *Lecture Notes in Quantum Chemistry*, volume 64. Springer Verlag, Nova York, 1994.
- [26] D. Andrae. *Physics Reports*, 336:413, 2000.
- [27] I. P. Grant and H. M. Quiney. *Advances in Atomic and Molecular Physics*, 23:37, 1988.
- [28] L. Visscher and T. Saue. *Journal of Chemical Physics*, 113:3996, 2000.
- [29] K. G. Dyall. *Journal of Chemical Physics*, 100:2118, 1994.
- [30] K. G. Dyall. *Journal of Chemical Physics*, 106:9618, 1997.
- [31] K. G. Dyall. *Journal of Chemical Physics*, 109:4201, 1998.
- [32] T. Saue, J. Olsen, K. Faegri Jr., and T. Helgaker. *Molecular Physics*, 91:937, 1997.
- [33] L. Visscher, O. Visser, P. J. C. Aerts, H. Merenga, and W. C. Nieupoort. *Computer Physics Communications*, 81:120, 1994.
- [34] T. Saue and H. J. Aa. Jensen. *Journal of Chemical Physics*, 111:6211, 1999.
- [35] G. T. de Jong and L. Visscher. *Theoretical Chemistry Accounts*, 5:304, 2002.
- [36] L. Visscher. *Theoretical Chemistry Accounts*, 98:68, 1997.
- [37] Y. Watanabe and O. Matsuoka. *Journal of Chemical Physics*, 116:9586, 2002.
- [38] L. Visscher, T. J. Lee, and K. G. Dyall. *Journal of Chemical Physics*, 105:8769, 1996.
- [39] H. J. Aa. Jensen, K. G. Dyall, T. Saue, and K. Faegri Jr. *Journal of Chemical Physics*, 111:6211, 1999.
- [40] J. K. Laerdahl, K. Faegri Jr., and T. Saue. *Theoretical Chemistry Accounts*, 97:117, 1997.
- [41] T. Saue and T. Helgaker. *Journal of Computational Chemistry*, 23:814, 2002.
- [42] K.G. Dyall and K. Faegri Jr. *Chemical Physics Letters*, 174:25, 1990.

- [43] R.E. Stanton and S. Havriliak. *Journal of Chemical Physics*, 81:1910, 1984.
- [44] K. Faegri Jr. *Theoretical Chemistry Accounts*, 105:252, 2001.
- [45] L. Visscher, O. Visser, P. J. C. Aerts, H. Merenga, and W. C. Nieupoort. *International Journal of Quantum Chemistry Quantum Chemistry Symposium*, 25:131, 1991.
- [46] R. C. Raffeneti. *Journal of Chemical Physics*, 58:4452, 1973.
- [47] O. Matsuoka. *Chemical Physics Letters*, 195:184, 1992.
- [48] T. H. Dunning Jr. *Journal of Chemical Physics*, 53:2823, 1970.
- [49] F.E. Jorge and A.B.F. da Silva. *Chemical Physics Letters*, 289:469, 1998.
- [50] T. Yanai, T. Nakajima, Y. Ishikawa, and K. Hirao. *Journal of Chemical Physics*, 114:6526, 2001.
- [51] K. G. Dyall. *Theoretical Chemistry Accounts*, 99:366, 1998.
- [52] K. G. Dyall. *Theoretical Chemistry Accounts*, 104:335, 2002.
- [53] T. Koga, H. Tatewaki, and O. Matsuoka. *Journal of Chemical Physics*, 115:3561, 2001.
- [54] T. Koga, H. Tatewaki, and O. Matsuoka. *Journal of Chemical Physics*, 117:7813, 2002.
- [55] S. R. Langhoff (ed.). *Quantum Mechanical Electronic Structure Calculations with Chemical Accuracy*. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, primeira edition, 1995.
- [56] André Severo Pereira Gomes. *Dissertação de Mestrado*. Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, 2001.
- [57] J. A. Nelder and R. Mead. *Computer Journal*, 7:308, 1965.
- [58] W. H. Press, S. A. Teukowsky, W. T. Vetterling, and B. P. Flannery. *Numerical Recipes in C*. Oxford University Press, 2 edition, 1995.
- [59] O. Matsuoka and Y. Watanabe. *Computer Physics Communications*, 139:218, 2001.
- [60] M. Klobukoski. *Canadian Journal of Chemistry*, 72:1741, 1994.
- [61] K. G. Dyall and L. Visscher. *Atomic Data and Nuclear Data Tables*, 67:207, 1997.
- [62] C. E. Dykstra. *Ab initio Calculation of the Structure and Properties of Molecules*. Elsevier, Nova York, primeira edition, 1988.
- [63] D. F. Feller and E. R. Davidson. *Chemical Reviews*, 86:681, 1986.
- [64] W. J. Hehre, L. Radom, P. V. Schleyer, and J. Pople. *Ab initio Molecular Orbital Theory*. John Wiley and Sons, Nova York, primeira edition, 1986.
- [65] D.E. Woon and T. H. Dunning Jr. *Journal of Chemical Physics*, 98:1358, 1993.
- [66] T. H. Dunning Jr., K. A. Peterson, and A. K. Wilson. *Journal of Chemical Physics*, 92:44:2001, 114.

- [67] .K. Wilson, D.E. Woon, K.A. Peterson, and T. H. Dunning Jr. *Journal of Chemical Physics*, 110:7667, 1999.
- [68] K. A. Peterson. *Journal of Chemical Physics*, 119:11099, 2003.
- [69] K. A. Peterson, D. Figgen, E. Goll, H. Stoll, and M. Dolg. *Journal of Chemical Physics*, 119:11113, 2003.
- [70] X. Cao, M. Dolg, and H. Stoll. *Journal of Chemical Physics*, 118:487, 2003.
- [71] D. Woon and T. H. Dunning Jr. *Journal of Chemical Physics*, 117:4572, 1995.
- [72] K.A. Peterson and T. H. Dunning Jr. *Journal of Chemical Physics*, 117:10548, 2002.
- [73] K. G. Dyall. *Theoretical Chemistry Accounts*, 112:403, 2004.
- [74] M. Seth, K. G. Dyall, R. Shepard, and A. Wagner. *Journal of Physics B. At. Mol. Opt. Phys.*, 34:2383, 2001.
- [75] K. G. Dyall, I. P. Grant, C. T. Johnson, F. A. Parpia, and E. P. Plummer. *Computer Physics Communications*, 55:425, 1989.
- [76] F. A. Parpia, C. F. Fischer, and I. P. Grant. *Computer Physics Communications*, 94:249, 1996.
- [77] E. Glendening, D. Feller, and M. Thompson. *Journal of the American Chemical Society*, 116:10657, 1994.
- [78] D. L. Hill and J. A. Wheeler. *Physical Reviews*, 89:1102, 1953.
- [79] J. J. Griffin and J. A. Wheeler. *Physical Reviews*, 108:311, 1957.
- [80] F. E. Jorge and A. B. F. da Silva. *Journal of Chemical Physics*, 104:6278, 1996.
- [81] F. E. Jorge and A. B. F. da Silva. *Journal of Chemical Physics*, 105:5503, 1996.
- [82] G. L. Malli and Y. Ishikawa. *Journal of Chemical Physics*, 105:5503–5507, 1996.
- [83] H. F. M. da Costa, A. B. F. da Silva, M. Trsic, A. M. Simas, and A. J. A. Aquino. *Journal of Molecular Structure (Theochem)*, 210:63, 1990.
- [84] F. E. Jorge and A. B. F. da Silva. *Canadian Journal of Chemistry*, 74:1748, 1996.
- [85] F. E. Jorge and A. B. F. da Silva. *Chemical Physics Letters*, 263:775, 1996.
- [86] M. Klobukoski. *Chemical Physics Letters*, 214:166, 1993.
- [87] P. O. Lowdin. *Physical Review*, 96:1474, 1955.
- [88] P. O. Lowdin. *Physical Review*, 96:1490, 1955.
- [89] T. H. Dunning Jr. *Journal of Chemical Physics*, 53:2823, 1970.
- [90] T. H. Dunning Jr. *Chemical Physics Letters*, 7:423, 1970.
- [91] T. H. Dunning Jr. *Journal of Chemical Physics*, 55:716, 1971.

- [92] Y. Watanabe and O. Matsuoka. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 68:1915, 1995.
- [93] K. A. Peterson and T. H. Dunning Jr. *Chemical Physics Letters*, 400:93, 1997.
- [94] D. E. Woon, K. A. Peterson, and T. H. Dunning Jr. *Journal of Chemical Physics*, 369:441, 1998.
- [95] T. H. Dunning Jr. and K. A. Peterson. *Journal of Chemical Physics*, 108:4761, 1998.
- [96] A. K. Wilson and T. H. Dunning Jr. *Journal of Chemical Physics*, 106:8718, 1997.
- [97] D. E. Woon, K. A. Peterson, and T. H. Dunning Jr. *Journal of Chemical Physics*, 369:441, 1998.
- [98] K. A. Peterson, R. A. Kendall, and T. H. Dunning Jr. *Journal of Chemical Physics*, 99:9790, 1993.
- [99] K. A. Peterson and T. H. Dunning Jr. *Journal of Chemical Physics*, 102:2032, 1995.
- [100] K. A. Peterson and T. H. Dunning Jr. *Journal of Chemical Physics*, 106:4119, 1997.
- [101] D. E. Woon and T. H. Dunning Jr. *Journal of Chemical Physics*, 99:1914, 1993.
- [102] K. A. Peterson, R. A. Kendall, and T. H. Dunning Jr. *Journal of Chemical Physics*, 99:1930, 1993.
- [103] L. Visscher and K. G. Dyall. *Journal of Chemical Physics*, 104:9040, 1996.
- [104] L. Visscher, J. Styszynski, and W. C. Nieuwpoort. *Journal of Chemical Physics*, 105:1987, 1996.
- [105] W. A. de Jong, J. Styszynski, L. Visscher, and W. C. Nieuwpoort. *Journal of Chemical Physics*, 108:5177, 1998.
- [106] O. Fossgaard, O. Gropen, M. Corral Valero, and T. Saue. *Journal of Chemical Physics*, 118:10416, 2003.
- [107] J. P. N. van Stralen. *Molecular Properties in Relativistic Electronic Structure Theory*. Free University Amsterdam, 2004.
- [108] L. Visscher. *Journal of Computational Chemistry*, 23:759, 2002.
- [109] L. Visscher and T. Saue. *Journal of Chemical Physics*, 113:3996, 2000.
- [110] J. N. van Stralen and L. Visscher. *Journal of Chemical Physics*, 117:3103, 2002.
- [111] M. Pernpointner and L. Visscher. *Journal of Chemical Physics*, 114:10389, 2001.
- [112] L. Olsen, O. Christiansen, L. Hemmingsen, S. P. A. Sauer, and K. V. Mikkelsen. *Journal of Chemical Physics*, 116:1424, 2002.
- [113] J. Styszynski and J. Kobus. *Chemical Physics Letters*, 369:441, 2003.
- [114] T. Saue, V. Bakken, T. Enevoldsen, T. Helgaker, H. J. Aa. Jensen, J. Laerdahl, K. Ruud, J. Thyssen, and L. Visscher. "dirac, a relativistic ab initio electronic structure program, release 3.2 (2000)".