



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE QUÍMICA

JOÃO PEDRO PERASSOLI CORDEIRO

UMA AVALIAÇÃO DOS EFEITOS DA CONTRAÇÃO E DESCONTRAÇÃO DE
FUNÇÕES DE BASE GAUSSIANAS EM CÁLCULOS QUÂNTICOS DE ESTRUTURA
ELETRÔNICA

CAMPINAS

2024

JOÃO PEDRO PERASSOLI CORDEIRO

UMA AVALIAÇÃO DOS EFEITOS DA CONTRAÇÃO E DESCONTRAÇÃO DE
FUNÇÕES DE BASE GAUSSIANAS EM CÁLCULOS QUÂNTICOS DE ESTRUTURA
ELETRÔNICA

Dissertação de Mestrado apresentada ao Instituto de
Química da Universidade Estadual de Campinas como
parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título
de Mestre em Química na área de Físico-Química.

Orientador: Prof. Dr. Rogério Custodio

O arquivo digital corresponde à versão final da dissertação defendida pelo aluno João Pedro Perassoli Cordeiro e orientada pelo Prof. Dr. Rogério Custodio.

CAMPINAS

2024

Ficha catalográfica
Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP)
Biblioteca do Instituto de Química
Simone Luiz Alves - CRB 8/9094

C811a Cordeiro, João Pedro Perassoli, 2000-
Uma avaliação dos efeitos da contração e descontração de funções de base gaussianas em cálculos quânticos de estrutura eletrônica / João Pedro Perassoli Cordeiro. – Campinas, SP : [s.n.], 2024.

Orientador: Rogério Custodio.
Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), Instituto de Química.

1. Funções de base. 2. Funções gaussianas. 3. Funções de base primitiva. I. Custodio, Rogério, 1958-. II. Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP). Instituto de Química. III. Título.

Informações Complementares

Título em outro idioma: A review of the effects of contraction and decontraction of gaussian basis functions in quantum electronic structure calculations

Palavras-chave em inglês:

Basis function

Gaussian functions

Primitive basis function

Área de concentração: Físico-Química

Titulação: Mestre em Química na área de Físico-Química

Banca examinadora:

Rogério Custodio [Orientador]

Luís Gustavo Dias

Nelson Henrique Morgon

Data de defesa: 01-08-2024

Programa de Pós-Graduação: Química

Identificação e informações acadêmicas do(a) aluno(a)

- ORCID do autor: <https://orcid.org/0000-0003-4768-4318>

- Currículo Lattes do autor: <http://lattes.cnpq.br/7339263541079081>

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Rogério Custodio

Prof. Dr. Luís Gustavo Dias

Prof. Dr. Nelson Henrique Morgon

A Ata da defesa assinada pelos membros da Comissão Examinadora, consta no SIGA/Sistema de Fluxo de Dissertação/Tese e na Secretaria do Programa da Unidade.

Este exemplar corresponde à redação final da
Dissertação de Mestrado defendida pelo aluno
João Pedro Perassoli Cordeiro, aprovada pela
Comissão Julgadora em 1 de agosto de 2024.

Dedicatória

Dedico minha dissertação a minha família, principalmente a minha mãe que sempre me motivou a estudar e buscar o conhecimento. O conselho e apoio dela me deram forças para continuar firme e encontrar o que eu gosto de fazer.

A todos os meus amigos que tiveram comigo e apoiaram o meu ingresso na pós-graduação, em especial ao Luiz Henrique, Vinicius “Coyote” Lima, Daniel “Minuto” Barioni, Maria Eduarda, Thaina “Katara” Moreira, Renan Ribeiro e Hugo Elias.

Aos amigos e colegas que fiz na UNICAMP, pelo companheirismo e ajuda no processo de adaptação e aprendizagem, com certeza são amizades que irei carregar para sempre: Victor Stork, Nicola Leone, Carlos Tissi, Wilton Diolindo, Bruno Piscelli, Guilherme Gustavo, Pedro Cosmos, Josué e Antônio Augusto.

Dedico também aos meus professores de graduação que me instigaram a chegar até aqui e me fizeram descobrir a minha aptidão e vocação pela química, em especial aos professores Luís, Ricardo e Sofia.

Por fim, ao meu querido e excelentíssimo orientador Prof. Dr. Rogério Custodio, que não apenas se tornou um grande amigo, mas uma fonte de inspiração sem fim. É uma honra poder trabalhar com uma pessoa tão incrível e poder escrever um pouco da minha história ao lado dele.

“Existem três coisas que não podem ser interrompidas:

O sonho dos homens, o fluxo do tempo e a vontade herdada,

enquanto as pessoas continuaram buscando o sentido

da liberdade tudo isso jamais deixará de existir.”

- Gol D. Rogers

Eiichiro Oda

Agradecimentos

À senhora Rute Perassoli Cordeiro, minha mãe, pelos anos de apoio e incentivo na graduação e pós-graduação.

Ao Prof. Rogério Custodio, que nunca mediu esforços para orientar e ensinar, independente da minha dificuldade.

Ao Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas (IQ-UNICAMP), pelas instalações e serviços de atendimento de qualidade a todo o corpo que constitui a universidade.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES), como aludido na Portaria CAPES 206 de 04/09/2018 – Código de Financiamento 001, com a concessão de uma bolsa de estudos do Programa de Excelência Acadêmica (PROEX) do processo nº 88887.712515/2022-00 vigente no período de 01/09/2022 a 31/08/2024.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) e ao Centro de Computação em Engenharia e Ciências (CCES) pelo investimento e fornecimento de cluster para realização das simulações e cálculos computacionais.

Resumo

No passado, cálculos quânticos computacionais passaram a usar funções de base gaussiana (GTO – Gaussian-Type Orbital) como alternativa às funções de Slater (STO – Slater-Type Orbital), o que aumentou um problema computacional de armazenamento em disco devido ao maior número de integrais a serem armazenadas e as limitações tecnológicas da época. A solução encontrada e que se perpetua até hoje foi o uso das funções gaussianas contraídas (CGTO – Contracted gaussian-type orbital). O problema é que a contração busca a redução do custo computacional, sacrificando a flexibilidade da função de base descontraída e, consequentemente, a qualidade das propriedades calculadas. No entanto, com o avanço da tecnologia não se têm mais as limitações da época, o que sugere o desuso das CGTOs em favor de suas versões descontraídas. No presente trabalho, os conjuntos de base de Dunning e de Pople foram descontraídos e tiveram seus desempenhos computacionais e de acurácia avaliados com os programas ORCA e GAUSSIAN/09. O tempo de CPU em ambos os conjuntos de base descontraídos no nível Hartree-Fock para single-point não apresentou melhora significativa. Para propriedades fundamentais como comprimento de ligação e momento de dipolo, a descontração levou a resultados idênticos ou ligeiramente superiores. Em relação à entalpia padrão de formação em fase gasosa para 500 moléculas, os resultados foram extremamente promissores. A descontração da função aug-cc-pVDZ reduziu o erro médio absoluto em 7,34 kcal/mol, se aproximando dos resultados da aug-cc-pVTZ e indicando que propriedades mais complexas serão beneficiadas com a descontração.

Abstract

In the past, computational quantum calculations started using Gaussian-type orbital (GTO) basis functions as an alternative to Slater-type orbital (STO) basis functions. This shift increased a computational storage problem due to the higher number of integrals that needed to be stored and the technological limitations of the time. The solution that was found and continues to be used today was the use of contracted Gaussian-type orbital (CGTO) functions. The problem is that contraction aims to reduce computational cost, sacrificing the flexibility of the decontracted basis function and, consequently, the quality of the calculated properties. However, with technological advancements, the limitations of that era no longer exist, suggesting the disuse of CGTOs in favor of their decontracted versions. In this study, Dunning and Pople basis sets were decontracted and their computational performance and accuracy were evaluated using the ORCA and GAUSSIAN/09 programs. The CPU time for both decontracted basis sets at the Hartree-Fock level for single-point calculations did not show improvement or significant improvement. For fundamental properties such as bond length and dipole moment, decontracting led to identical or slightly superior results. Regarding the standard enthalpy of formation in the gas phase for 500 molecules, the results were extremely promising. Decontracting the aug-cc-pVDZ function reduced the mean absolute error by 7.34 kcal/mol, approaching the aug-cc-pVTZ results and indicating that more complex properties will benefit from decontracting.

Sumário

Sumário	9
Tabelas de Símbolos e Abreviaturas	10
1 INTRODUÇÃO	11
1.1 Considerações gerais	11
1.2 Da função de base: um contexto histórico	12
1.3 Da contração	15
1.4 Da descontração	19
1.5 Dos níveis de teoria	22
2 OBJETIVO	24
3 METODOLOGIA	24
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	27
5 CONCLUSÃO	37
6 REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA	39

Tabelas de Símbolos e Abreviaturas

<i>Símbolos e Abreviaturas</i>	<i>Significado</i>
<i>CGTO (X)</i>	Contracted gaussian-type orbital
<i>HD ou HDD</i>	Hard disk ou hard disk drive
<i>STF</i>	Slater-type function
<i>GTF</i>	Gaussian-type function
<i>SCF</i>	Self-consistent field
<i>GTO</i>	Gaussian-type orbital
<i>M</i>	Número de funções de base
<i>SSD</i>	Solid state drive
<i>LCAO ou LCAO-MO</i>	Linear combination of atomic orbitals ou linear combination of atomic orbitals molecular orbital
c_{ik}	Coeficientes de combinação linear
ϕ_i	orbitais
χ_k	Função de base ou primitiva
n, l, m	Números quânticos principais
ζ	Parâmetro expoente orbital de Slater
N	Constante de normalização
r	Distância do elétron
$Y_{lm}(\theta, \varphi)$	Esféricos harmônicos
a, b, c	Número inteiros maiores ou iguais a zero
α	Parâmetro de ajuste da função
x, y, z	Coordenadas cartesianas
<i>GTO</i>	Gaussian-type orbital
<i>STO</i>	Slater-type orbital
<i>PGTO</i>	Primitive gaussian-type orbital
<i>ANO</i>	Atomic natural orbital
<i>CI</i>	Configuration intection
<i>HF</i>	Hartree-Fock
<i>cc</i>	Correlation-consistent
<i>CISD</i>	Configuration interaction single and double excitations
<i>DFT</i>	Density functional theory
$\rho(r)$	Densidade eletrônica
k	Número de configurações excitadas
h	Número de orbitais ocupados
j	Número de orbitais virtuais
<i>CC</i>	Coupled cluster
<i>B3LYP</i>	Becke, 3 parâmetros, Lee-Yang-Parr

1 INTRODUÇÃO

1.1 Considerações Gerais

O método de contração de função de base e os orbitais do tipo gaussiano contraídos (CGTO; sigla em inglês – Contracted gaussian-type orbital) foram introduzidos nos cálculos teóricos para solucionar o problema de armazenamento das soluções das integrais, permanecendo até o presente momento. No início dos programas para cálculos quânticos a capacidade de armazenamento dos computadores era extremamente reduzida; um simples cálculo usava toda capacidade do disco rígido (HD ou HDD; sigla em inglês – hard disk ou hard disk drive). Isto ocorreu porque a função de base de Slater (STF; sigla em inglês – Slater-type function), uma das primeiras utilizadas, foi substituída pela função gaussiana (GTF; sigla em inglês – Gaussian-type function), que diminuía drasticamente o tempo de cálculo, mas para obter bons resultados era necessário combinar múltiplas GTFs, o que aumentou drasticamente o número de integrais a serem armazenadas.

Para dimensionar o problema, o número de integrais de dois elétrons cresce aproximadamente em M^4 (sendo M o número de funções de base), que deverão ser armazenadas em disco. Similarmente, a matriz de Fock que constitui o processo de campo auto-consistente (SCF; sigla em inglês – Self-consistent field), irá ocupar mais espaço no disco conforme o aumento das funções de base. A solução implementada na época foi a contração das funções de base (CGTO), que possibilita reduzir o número de orbitais gaussianos (GTO; sigla em inglês – Gaussian-type orbital), reduzindo o uso do disco de armazenamento.

Uma perspectiva é que a capacidade de armazenamento de um disco rígido ao longo dos anos seguiu uma trajetória exponencial. Em 1950, a capacidade de armazenamento dos computadores era medida em kilobytes (KB) a megabytes (MB)^{1,2}; atualmente é possível acessar computadores domésticos com HD e unidades de estado sólido (SSD; sigla em inglês – Solid state drive) de terabytes (TB), um bilhão de vezes maior que na década de 50s. Isso levanta o seguinte questionamento: ainda é necessário o uso e desenvolvimento de métodos de contração e funções de base contraídas? Neste trabalho, queremos entender os efeitos da contração e descontração de funções de base em cálculos quânticos de estrutura eletrônica.

1.2 Da função de base: um contexto histórico

As funções de base são funções matemáticas utilizadas para representar, através de uma expansão, um orbital atômico ou molecular (LCAO ou LCAO-MO; sigla em inglês – linear combination of atomic orbitals ou linear combination of atomic orbitals molecular orbital), implementadas principalmente em cálculos quânticos como:

$$\phi_i = \sum_{k=1}^M c_{ik} \chi_k \quad (1)$$

c_{ik} são os coeficientes de combinação linear que irão representar os orbitais ϕ_i provenientes de M funções de base χ_k (m igual ao número de funções de base utilizados). A equação evidencia que os orbitais ϕ_i , atômicos ou moleculares, terão seus próprios coeficientes que representarão as características destes orbitais.

Em 1930³, John C. Slater sugeriu um tipo de função de base que possibilitava uma alternativa simplificada de resolução para as integrais de energia, propriedades atômicas e moleculares, que ficaram conhecidas como função de Slater (STF). Essas funções tinham o benefício de apresentar propriedades matemáticas que se assemelham com a função de onda para o átomo de hidrogênio, uma cúspide nuclear e um decaimento exponencial tendendo a infinito.

$$\varphi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = N_{nlm\zeta} r^{n-1} e^{-\zeta r} Y_{lm}(\theta, \varphi) \quad (2)$$

A equação acima representa matematicamente a função de Slater, os subscritos ‘n’, ‘l’ e ‘m’ referenciam os números quânticos, ‘ ζ ’ é um parâmetro que representa o expoente orbital de Slater, relacionado a carga efetiva do núcleo. O termo ‘N’ é a constante de normalização. A distância do elétron em relação ao núcleo é representada por ‘r’ e por fim o ‘ $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ ’ exprime os esféricos harmônicos com dependência da coordenada polar e o ângulo azimutal.

Na época rapidamente se percebeu que havia uma dificuldade em utilizá-las em aplicações; as integrais de três e quatro centros para cálculos de interação de Coulomb e troca entre os elétrons e mesmo atração nuclear eram matematicamente complicados.

Em 1950⁴, Boys constatou que estes cálculos, de maneira generalizada, se tornavam significativamente mais simples ao se utilizar funções gaussianas (GTF).

$$\chi_{abca}(r, \theta, \varphi) = N_{abca} x^a y^b z^c e^{-\alpha r^2} \quad (3)$$

Os subscritos e as potências a , b e c são números inteiros maiores ou iguais a zero, percebe-se que apesar da semelhança eles não são números quânticos, embora caracterizem a simetria ‘s’, ‘p’, ‘d’, ... das funções. O ‘ α ’ é um parâmetro que deverá ser ajustado em função de algum critério, como o mínimo de energia do sistema. Novamente, o termo ‘ N_{abca} ’ representa a constante de normalização e o ‘ r ’ é distância do elétron em relação ao centro da gaussiana. As coordenadas eletrônicas cartesianas são representadas por ‘ x ’, ‘ y ’ e ‘ z ’. Em especial, essa função possui um termo exponencial elevado ao quadrado, o que implica em uma propriedade: o produto de duas ou mais funções gaussianas será sempre uma função gaussiana. Isto possibilitou a resolução da forma analítica de integrais de energia. Ademais, os produtos das integrais multidimensionais podem ser fatorados e reescritos em termos de centros alternativos.

É imediato perceber que um orbital gaussiano (GTO; sigla em inglês – Gaussian-type orbital) não possui o mesmo perfil de um orbital de Slater (STO; sigla em inglês – Slater-type orbital). Uma GTO não possui um comportamento de cúspide adequado próximo ao núcleo e converge para zero muito rapidamente em longas distâncias do núcleo.

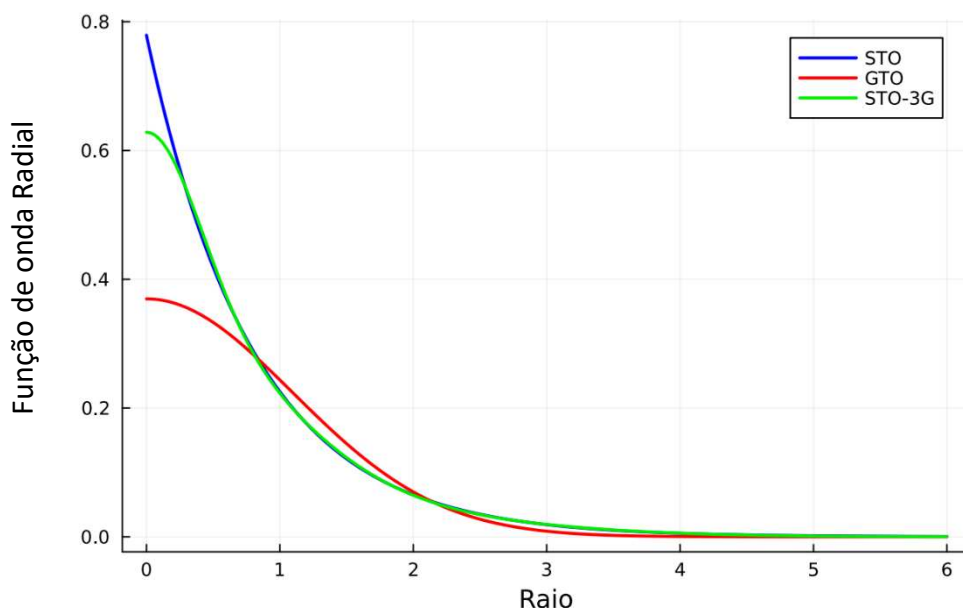


Figura 1 – Comportamento de uma STO, GTO e uma STO-3G em uma representação do orbital 1s do átomo de hidrogênio.

Utilizar múltiplas funções gaussianas em uma expansão⁵ é uma abordagem para contornar a carência de descrição de uma GTO; esse método ficou conhecido como STO-nG, em que o termo n é o número de funções gaussianas utilizadas para representar um orbital de Slater. A figura 1 mostra a tentativa de representação do orbital 1s do átomo de hidrogênio, sendo possível evidenciar que a combinação de 3 gaussianas (STO-3G) possui um comportamento próximo de uma STO.

Na época em que esses estudos foram feitos, o uso de múltiplas funções de base gaussianas não implicava no aumento significativo do tempo computacional quando comparado com as funções de Slater. As gaussianas tendiam a possuir resoluções mais rápidas. Em outra perspectiva, o aumento de funções de base implica no aumento do número de integrais a serem resolvidas, que crescem em M^4 (ou potências maiores) sendo M o número de funções de base. Como consequência, isso gera uma maior ocupação do disco rígido, pois mais integrais terão que ser armazenadas, assim como a matriz de Fock ocupará mais espaço, introduzindo um problema computacional naquele período. Para fins de comparação das limitações de um passado distante, o computador IBM 7090⁶, utilizado para cálculos quânticos em 1966 possuía uma capacidade de armazenamento de 35000 palavras, o equivalente a 70 KB de espaço em disco. Ademais, Clementi e Davis⁷ em 1966 sugeriram que um simples cálculo para a molécula de etano, um sistema pequeno, usaria 90 funções gaussianas, que traz como consequência a

necessidade de computar 7 milhões de integrais, salientando as dificuldades de custo computacional ao utilizar GTFs.

A solução popularizada e que mantém seus alicerces até o momento foi a implementação da contração de funções de base; embora anos depois uma solução apresentada como método direto⁸, que possibilita recalcular todas as integrais sempre quando necessário ao invés de armazená-las tornou-se uma alternativa, a contração continua se perpetuando, não apenas no uso de cálculos de rotina, até como linhas de trabalho.

1.3 Da contração

Uma GTO é obtida a partir de uma função gaussiana, pode-se referir individualmente a essa GTO como orbital gaussiano primitivo (PGTO; sigla em inglês – primitive gaussian-type orbital) ou simplesmente primitiva (χ). Um conjunto de base constituído por várias primitivas podem ser combinados linearmente obtendo uma nova GTO, que ficou conhecido como contração de orbitais gaussianos (CGTO; sigla em inglês – contracted gaussian-type orbital) ou simplesmente contração (X).

$$X(CGTO) = \sum_i^k a_i \chi_i(PGTO) \quad (4)$$

Portanto, a CGTO (X) é constituído por um somatório de primitivas (χ) associado a um coeficiente de contração (a) evidenciado pelo subscrito i . O termo k representa o número de primitivas que irá participar da contração. Deste modo, durante o processo LCAO, em vez de utilizar primitivas na combinação, é possível utilizar a(s) CGTO(s) resultante(s) de uma combinação de várias primitivas.

Diversas maneiras podem ser utilizadas para criar uma função de base contraída. Como mencionado anteriormente, Huzinaga representou uma STO utilizando uma expansão de GTOs e em conjunto com o método de ajuste de mínimos quadrados obteve os expoentes α e seus coeficientes de contração. Normalmente essas funções são conhecidas por STO-nG, que significa a representação de uma STO por “n” primitivas gaussianas em uma contração.

Um procedimento comum consiste em montar conjuntos de base gaussiano via cálculos atômicos, considerando que as funções atômicas são transferíveis para o ambiente molecular.

De maneira geral, todos os métodos de contração seguem duas principais abordagens, a segmentada e a generalizada (ou geral). O tipo segmentado consiste em montar esquemas de contração em que as primitivas participem uma única vez das contrações, ou seja, dado um número k de primitivas, cada uma irá participar uma única vez das CGTOs. Utilizando a equação 4 como referência para obter 3 contrações desejadas, temos:

$$\chi_k = \chi_1, \chi_2, \chi_3, \chi_4, \chi_5, \chi_6, \chi_7 \text{ (conjunto de primitivas)}$$

$$X_1(CGTO) = a_1\chi_1 + \dots + a_4\chi_4 \quad (5)$$

$$X_2(CGTO) = a_5\chi_5 + a_6\chi_6 \quad (6)$$

$$X_3(CGTO) = \chi_7 \quad (7)$$

o termo k sendo igual sete, tem-se 7 primitivas, na qual 4 irão constituir a primeira contração, na segunda terá 2 primitivas e a terceira constituída de uma única primitiva. Em relação ao esquema generalizado, todas as primitivas podem participar de todas as contrações. Dado o número anterior de primitivas k igual a 7, tem-se:

$$X_1(CGTO) = a_{11}\chi_1 + \dots + a_{17}\chi_7 \quad (8)$$

$$X_2(CGTO) = a_{21}\chi_1 + \dots + a_{27}\chi_7 \quad (9)$$

$$X_3(CGTO) = a_{31}\chi_1 + \dots + a_{37}\chi_7 \quad (10)$$

é fácil perceber que as 7 primitivas constituem as 3 contrações realizadas, diferenciado apenas os seus respectivos coeficientes de contração a_{ij} indicado pelo subscrito relacionado a cada CGTO. Há uma maneira gráfica de se representar os esquemas de contração, como mostrado na figura abaixo.

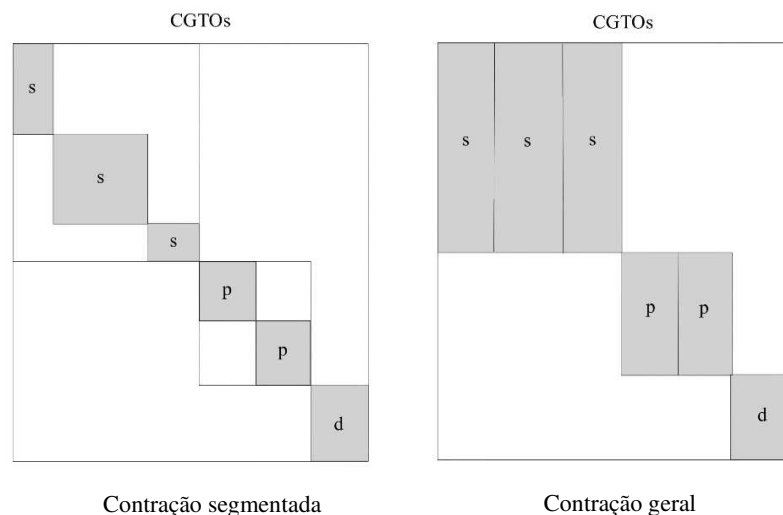


Figura 2 – Esquema da contração segmentada e geral.

A maioria dos conjuntos de base utilizam apenas um dos dois métodos. Embora a mistura das duas metodologias possa ser aplicada, como usar uma contração geral e implementar uma segmentação parcial no mesmo conjunto ou vice e versa, em busca de encontrar um esquema que apresente a melhor descrição dos orbitais atômicos e moleculares. Algumas funções popularmente conhecidas, como as funções de Dunning⁹⁻¹², Jensen¹³⁻¹⁸ e Orbitais Atômicos Naturais (ANO)¹⁹⁻²³ apresentam o esquema de contração geral. Já as funções de Pople²⁴⁻³⁵ foram construídas utilizando o método segmentado. Independentemente do método, a contração é uma busca pela redução do custo computacional, sacrificando a flexibilidade da função de base primitiva e, conseqüentemente, a qualidade das propriedades calculadas.

Os conjuntos de base de orbitais atômicos naturais (ANO; sigla em inglês – Atomic Natural Orbitals) possuem objetivo de obter funções de onda precisas. Löwdin explica que os orbitais naturais surgem quando se tenta explicar sistemas de muitas partículas, como o comportamento dos elétrons em torno de núcleos atômicos. De maneira simplificada, o método de interação de configuração (CI; sigla em inglês – configuration interaction) foi amplamente utilizada nos trabalhos para o estudo de ANO, tendo em vista que a convergência das séries de interação de configuração é influenciada pela distribuição dos elétrons em diferentes orbitais. A diagonalização da matriz de densidade permite encontrar as informações necessárias para descrever os orbitais que minimizam a energia do sistema e que descreverá a melhor

distribuição de partículas, desse modo podemos expandir a função de onda total (o nosso conjunto de base) em termos do ANOs.

A funções de Pople são conjuntos de base ajustadas em ambientes atômicos, os seus coeficientes foram obtidos via a minimização da energia de um átomo em seu estado fundamental no nível Hartree-Fock. Essas funções adotam estratégias de descrição dos orbitais via divisão das camadas, por exemplo, um conjunto de primitivas contraídas irá descrever a camada interna do orbital e a região de valência é dividida em conjuntos que representa a parte interna e externa. O esquema geral dessas funções é descrito como conjuntos $k-n_1n_2n_3G$, k representa o número de primitivas que descreve a camada interna (core). Os termos apresentados como $n_1n_2n_3$ vão indicar o número de primitivas que vão constituir a descrição da valência. Em especial, se o conjunto apresentar apenas n_1n_2 , isso indica que a valência foi dividida em duas partes e $n_1n_2n_3$ que a valência está triplamente dividida. Evidentemente G refere-se à denominação gaussiana. Ao adicionar funções difusas, será indicado pelos símbolos $+$ e $++$ antes do G . A adição de funções polarizadas será representada por asterisco (*) ou por p , d , f ou outra simetria, posicionados após a letra G .

Dunning e colaboradores construíram um conjunto de base no intuito de reproduzir os resultados dos conjuntos de ANO. Apesar dos conjuntos de orbitais naturais possuírem bons resultados, eles possuem ineficiência computacional, devido ao grande número de primitivas que constituem as funções. Essas funções são comumente conhecidas por conjuntos de correlação consistente (cc; sigla em inglês – correlation consistent), pois são projetados para incluírem a contribuição de correlação dos elétrons de valência na energia; seus expoentes para os orbitais s e p otimizados em átomos no nível de teoria Hartree-Fock. Já os expoentes de polarização utilizam o nível interação de configuração de excitação simples e dupla (CISD; sigla em inglês – configuration interaction single and double excitations) para a sua otimização. Ademais, sua contração utiliza coeficientes obtidos via método de orbitais naturais. A nomenclatura desse conjunto é no geral $cc-pVnZ$, correlação consistente polarizada de valência n , em que n pode ser dupla (D), tripla (T), quádrupla (Q), quáintupla (5) e assim por diante.

1.4 Da descontração

Usar uma função descontraída visa utilizar a versão primitiva da função de base, usar o conjunto de primitivas antes de aplicar o esquema de contração, na sua forma original e independente. O processo de descontração é simples, tendo em vista que não há o esforço de encontrar o melhor esquema de contração e seus respectivos coeficientes. De acordo com a sugestão do software Orca³⁶, a descontração de um conjunto de base possibilita obter uma maior exatidão, melhorando os resultados para propriedades moleculares. Essa afirmação passa a ser elementar ao analisar a construção da matriz de Fock utilizando uma função contraída e uma comparação com a sua versão primitiva. Supondo que uma função de base constituída por 5 funções primitivas esteja organizada no seguinte esquema de contração:

$$X_1(CGTO) = a_{11}\chi_1 + \dots + a_{15}\chi_5 \quad (11)$$

$$X_2(CGTO) = a_{21}\chi_1 + \dots + a_{25}\chi_5 \quad (12)$$

é possível construir uma estrutura semelhante a essa matriz de Fock utilizando X_1 e X_2 :

$$F = \begin{bmatrix} f_{11} & f_{12} \\ f_{21} & f_{22} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} c_{11} & c_{21} \\ c_{12} & c_{22} \end{bmatrix} \quad (13)$$

agora se utilizarmos a versão primitiva dessa função de base constituída por $\chi_1, \chi_2, \chi_3, \chi_4$ e χ_5 podemos construir uma nova matriz Fock dessa maneira:

$$F = \begin{bmatrix} f_{11} & f_{12} & \dots & f_{15} \\ f_{21} & f_{22} & \dots & f_{25} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ f_{51} & f_{52} & \dots & f_{55} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} c_{11} & c_{12} & \dots & c_{15} \\ c_{21} & c_{22} & \dots & c_{25} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ c_{51} & c_{52} & \dots & c_{55} \end{bmatrix} \quad (14)$$

evidenciando os efeitos estruturais do uso de uma função de base descontraída; as primitivas estando independentes melhoram a descrição da função de onda e consequentemente dos orbitais obtidos. A matriz de Fock passa ter um número maior de coeficientes variacionais, que permite que o método de campo auto consistente (SCF; sigla em inglês – self consistent field) tenham mais parâmetros para realizar o ajuste variacional. Um modo técnico e adequado para

se referir a esse processo é que o uso das funções primitivas permite aumentar a flexibilidade variacional do sistema, e, portanto, a melhora na minimização da energia e suas propriedades.

Tabela 2 – Número de Funções que constituem os conjuntos de base para o H-Ar.

<i>Função de base</i>	<i>H</i>	<i>He</i>	<i>Li</i>	<i>Be</i>	<i>B-Ne</i>	<i>Na</i>	<i>Mg</i>	<i>Al-Ar</i>
<i>6-31G</i>	4s	4s	6s 4sp	6s 4sp	6s 4sp	6s 10sp	6s 10sp	6s 10sp
<i>6-311G</i>	5s	5s	6s 5sp	6s 5sp	6s 5sp	13s 9p	13s 9p	13s 9p
<i>6-31G(3df,3pd)</i>	4s 3p 1d	4s 3p 1d	6s 4sp 3d 1f	6s 4sp 3d 1f	6s 4sp 3d 1f	6s 10sp 3d 1f	6s 10sp 3d 1f	6s 10sp 3d 1f
<i>6-311+G(2d,p)</i>	5s 1p	5s 1p	6s 6sp 2d	6s 6sp 2d	6s 6sp 2d	13s 9p 1sp 2d	13s 9p sp 2d	13s 9p sp 2d
<i>cc-pVDZ</i>	5s 1p	5s 1p	19s 5p 1d	19s 5p 1d	19s 5p 1d	37s 17p 1d	37s 17p 1d	37s 17p 1d
<i>aug-cc-pVDZ</i>	6s 2p	6s 2p	20s 6p 2d	20s 6p 2d	20s 6p 2d	38s 18p 2d	38s 18p 2d	38s 18p 2d
<i>cc-pVTZ</i>	7s 2p 1d	8s 2p 1d	24s 7p 2d 1f	24s 7p 2d 1f	22s 7p 2d 1f	50s 22p 2d 1f	47s 22p 2d 1f	47s 20p 2d 1f
<i>aug-cc-pVTZ</i>	8s 3p 2d	9s 3p 2d	25s 8p 3d 2f	25s 8p 3d 2f	23s 8p 3d 2f	51s 23p 3d 2f	48s 23p 3d 2f	48s 21p 3d 2f
<i>cc-pVQZ</i>	9s 3p 2d 1f	10s 3p 2d 1f	27s 9p 3d 2f 1g	27s 9p 3d 2f 1g	27s 9p 3d 2f 1g	60s 27p 3d 2f 1g	51s 27p 3d 2f 1g	51s 25p 3d 2f 1g
<i>aug-cc-pVQZ</i>	10s 4p 3d 2f	11s 4p 3d 2f	28s 10p 4d 3f 2g	28s 10p 4d 3f 2g	28s 10p 4d 3f 2g	61s 28p 3d 3f 2g	52s 28p 4d 3f 2g	52s 26p 4d 3f 2g
<i>cc-pV5Z</i>	12s 4p 3d 2f g	12s 4p 3d 2f 1g	32s 12p 4d 3f 2g 1h	32s 12p 4d 3f 2g 1h	32s 12p 4d 3f 2g 1h	63s 32p 4d 3f 2g 1h	64s 32p 4d 3f 2g 1h	64s 28p 4d 3f 2g 1h
<i>aug-cc-pV5Z</i>	13s 5p 4d 3f 2g	13s 5p 4d 3f 2g	33s 14p 5d 4f 3g 2h	33s 13p 5d 4f 3g 2h	33s 13p 5d 4f 3g 2h	64s 33p 5d 4f 3g 2h	65s 33p 5d 4f 3g 2h	65s 29p 5d 4f 3g 2h

A Tabela 2 apresenta o número de funções de base e suas simetrias que constituem diferentes conjuntos de base para os átomos hidrogênio (H) até o argônio (Ar). Os conjuntos de base do Pople, 6-31G, 6-311G, 6-31G(3df,3pd) e 6-311+G(2d,p) usam principalmente o esquema de contração segmentada, caso ocorresse uma descontração o número de primitivas seria igual a função de base original, porém é possível que apareça algumas primitivas repetidas. Os conjuntos restantes, do Dunning, utilizam o esquema de contração generalizada, isso significa que ao utilizar o método de contração, o número de primitivas irá reduzir. Por exemplo, a função aug-cc-pVDZ para o alumínio até o argônio é constituída por 20s 6p 2d, ao

realizar a descontracção dessas funções teremos a versão primitiva da cc-pVDZ 10s 5p 2d, uma redução de 10 primitivas s e 1 primitiva p. Do mesmo modo, a função cc-pV5Z para o alumínio até o argônio é constituída por 64s 28p 4d 3f 2g h, sua descontracção reduz 44 primitivas s e 16 primitivas p. Essa redução significativa pode ser um indício de uma diminuição no tempo de cálculo apenas para as etapas das primitivas, que também pode beneficiar o cálculo de propriedades atômicas e moleculares.

Tabela 3 – Função aug-cc-pVDZ para o átomo de C e a comparação com sua versão descontraiída

Simetria da primitiva	aug-cc-pVDZ			Simetria da primitiva descontraiída	aug-cc-pVDZ Descontraiída		
	Expoente da Primitiva	Coefficiente de contração	Numeração das primitivas		Expoente da primitiva	Coefficiente de contração	Numeração das primitivas
9 primitivas s	6,67E+03	6,92E-04	1	s	6,67E+03	1,00000	1
	1,00E+03	5,33E-03	2	s	1,00E+03	1,00000	2
	2,28E+02	2,71E-02	3	s	2,28E+02	1,00000	3
	6,47E+01	1,02E-01	4	s	6,47E+01	1,00000	4
	2,11E+01	2,75E-01	5	s	2,11E+01	1,00000	5
	7,50E+00	4,49E-01	6	s	7,50E+00	1,00000	6
	2,80E+00	2,85E-01	7	s	2,80E+00	1,00000	7
	5,22E-01	1,52E-02	8	s	5,22E-01	1,00000	8
	1,60E-01	-3,19E-03	9	s	1,60E-01	1,00000	9
				s	0,0469000	1,00000	10
9 primitivas s	6,67E+03	-1,46E-04	10				
	1,00E+03	-1,15E-03	11				
	2,28E+02	-5,73E-03	12				
	6,47E+01	-2,33E-02	13				
	2,11E+01	-6,40E-02	14				
	7,50E+00	-1,50E-01	15				
	2,80E+00	-1,27E-01	16				
	5,22E-01	5,45E-01	17				
	1,60E-01	5,80E-01	18				

Simetria da primitiva	<i>aug-cc-pVDZ</i>			Simetria da primitiva descontráid a	<i>aug-cc-pVDZ</i> <i>Descontraída</i>		
	Expoente da Primitiva	Coeficiente de contração	Numeração das primitivas		Expoente da primitiva	Coeficiente de contração	Numeração das primitivas
1 primitiva s	1,60E-01	1,00000	19				
1 primitiva s	0,0469000	1,00000	20				
4 primitivas p	9,44E+00	3,81E-02	21	p	9,44E+00	1,00000	11
	2,00E+00	2,09E-01	22	p	2,00E+00	1,00000	12
	5,46E-01	5,09E-01	23	p	5,46E-01	1,00000	13
	1,52E- 01	4,69E-01	24	p	1,52E-01	1,00000	14
1 primitiva p	1,52E-01	1,00000	25	p	0,0404100	1,00000	15
1 primitiva p	0,0404100	1,00000	26				
1 primitiva d	5,50E-01	1,00000	27	d	5,50E-01	1,00000	16
				d			
1 primitiva d	0,1510000	1,00000	28		0,1510000	1,00000	17

*Obs: Quando a função é descontráida, os coeficientes de contração são iguais a 1

Na Tabela 3 é representado um exemplo numérico da alteração da função de base aug-cc-pVTZ para o átomo de carbono (C), evidenciando as redundâncias do esquema de contração generalizado; de 28 primitivas totais foi para 17.

1.5 Dos níveis de teoria

Muitas teorias existem para abordar o problema do movimento de muitos elétrons, o método Hartree-Fock^{37,38} surge como uma simplificação deste problema. A aproximação Born-Oppenheimer é uma etapa fundamental para simplificação do problema, tendo em vista que considerada os núcleos fixos, restando apenas a componente eletrônica da equação de Schrödinger para ser resolvida. O procedimento iterativo de autoconsistência é utilizado para obter as soluções das equações não lineares dos orbitais, tendo em vista que as funções de onda para sistema multieletrônico possuem a forma de um produto antissimetrizado de uma função

de onda de um elétron. Tal característica permite gerar uma equação de onda eficaz para os orbitais (função de onda de um elétron) e seu potencial determinado pelos orbitais ocupados pelos demais elétrons. Assim, o método Hartree-Fock é considerado um método variacional. No entanto, o modelo enfrenta o desafio da escolha do número e tipo de funções matemáticas que irão representar os orbitais atômicos ou moleculares. Para solucionar o problema Roothaan propôs a possibilidade de expandir os orbitais em funções de base, que deveriam ter como propriedade derivadas e integrais conhecidas, assim, utilizando os coeficientes de combinação linear como parâmetros variacionais. Essa abordagem também ficou conhecida como o método da combinação linear dos orbitais atômicos (LCAO - Linear Combination of Atomic Orbitals). De maneira geral, ela facilitou a aplicação prática em sistemas moleculares, ficando também conhecida como método Hartree-Fock-Roothaan ou simplesmente método Hartree-Fock.

A teoria do funcional de densidade^{39,40} (DFT; sigla em inglês – density functional theory) também tem como objetivo realizar a simplificação do movimento de múltiplos elétrons e se baseia fundamentalmente na densidade eletrônica $\rho(r)$ (uma função com três coordenadas espaciais), ao invés de utilizar uma função de onda de muitos elétrons (com três coordenadas espaciais e uma coordenada de spin), uma redução drástica do custo computacional, tendo em vista que os métodos HF e post-Hartree-Fock aumentam na ordem de M^4 , M^5 e M^6 (M sendo o número de funções de base), o DFT ficaria na ordem M^3 , possibilitando o cálculo de propriedades em sistemas moleculares mais complexos.

A teoria de perturbação Møller–Plesset⁴¹ apresenta um tratamento de correlação eletrônica (interação entre os elétrons – a influência do movimento de um elétron na presença de outros elétrons) em um sistema multieletrônico utilizando a teoria de perturbação. A inclusão dos efeitos de correlação de longo alcance é uma vantagem perante a DFT, que pode apresentar falhas, mas limitada a moléculas pequenas e médias.

Uma outra maneira de incluir correlação eletrônica é via o método de interação de configuração⁴² (CI – sigla em inglês – configuration interaction), onde se desenvolve uma expansão de CI de uma função de onda para N elétrons não normalizada, iniciada com a função de onda SCF e seus orbitais. A primeira expansão de CI será a configuração de excitação única (singly excited), em que seu orbital ocupado da função de onda SCF original será substituído por um orbital virtual. A próxima expansão será a configuração de dupla excitação, e seguirá a mesma lógica que a anterior, assim por diante. É importante observar que podemos escrever o número de configurações excitadas (k) com o número de orbitais ocupados do processo SCF (h) e o número de orbitais virtuais (j), assim temos $O(h^k j^k)$ sendo k menor que h . Assim, fica

fácil perceber que esta repressão irá crescer rapidamente com k , o que torna a solução completa para essa abordagem inviável. A alternativa é tornar a expansão de CI truncada, tornando o uso comum do método CISD, uma interação de configuração de única e dupla excitação. Em especial, existe a interação de configuração quadrática com única e dupla excitação⁴³, desenvolvida para ser uma alternativa ao método coupled cluster de única e simples excitação, compartilhando das mesmas propriedades.

O método coupled cluster (CC)⁴⁴, referenciado por ser o “padrão de ouro”, aborda o problema da correlação multieletrônica através do operador de cluster T , na qual ele inclui termos de excitações simples, duplas etc. Ademais, a função de onda para o método coupled cluster é construída usando uma expansão exponencial, o que garante uma propriedade de extensibilidade na energia total do sistema.

2 OBJETIVO

Avaliar quais são os possíveis efeitos da descontração de funções de base no custo computacional e em propriedades moleculares. Além disso, avaliar se existe uma maneira de determinar o número de primitivas necessário para atingir um determinado nível de exatidão em um cálculo quântico.

3 METODOLOGIA

O desempenho do tempo computacional durante os cálculos foi avaliado com um computador equipado com processador AMD Ryzen 5 4600H with Radeon Graphics que oferece 6 núcleos e 12 threads, em conjunto com 32GB de memória RAM, executando o programa ORCA⁴⁵. Além disso, empregou-se um segundo sistema com processador Intel® Core™ i7-7700K operando a 4.20GHz de 4 núcleos e 8 threads, também equipado com 32GB de memória RAM, para conduzir os cálculos de propriedades. Ademais, utilizou-se a infraestrutura do cluster Kahuna, associado ao Centro de Computação em Engenharias e Ciências (CCES) da Universidade de Campinas com acesso ao programa GAUSSIAN/09⁴⁶.

O BasisSetExchange⁴⁷ foi escolhido como banco de dados para a seleção das funções de base empregadas neste estudo. A etapa de descontração foi conduzida, conforme descrito na introdução, no item 1.4 e na Tabela 2. Abaixo um exemplo de como um input do GAUSSIAN/09 apresentaria a descontração da função de base.

# b3lyp/gen				# b3lyp/gen			
Title Card Required				Title Card Required			
0 1				0 1			
H		-0.97794686	0.24712711	-0.00323507	H		-0.97794686 0.24712711 -0.00323507
H		-1.57794686	0.24712711	-0.00323507	H		-1.57794686 0.24712711 -0.00323507
H 0				H 0			
S	3	1.00		S	1	1.00	
		0.1873113696D+02	0.3349460434D-01			0.1873113696D+02	1.0000000
		0.2825394365D+01	0.2347269535D+00				
		0.6401216923D+00	0.8137573261D+00	S	1	1.00	
						0.2825394365D+01	1.0000000
S	1	1.00		S	1	1.00	
		0.1612777588D+00	1.0000000			0.6401216923D+00	1.0000000
****				S	1	1.00	
						0.1612777588D+00	1.0000000

Figura 3 – Inputs do GAUSSIAN/09 para molécula de H₂, single-point em B3LYP. A esquerda a função de base 6-31G original e a direita a sua versão descontraída.

Após as coordenadas da molécula, é possível encontrar a função de base para os átomos presentes na molécula. A função é adicionada manualmente utilizando a palavra-chave “gen”, presente na primeira linha do input. Se a função estiver disponível dentro do programa, basta utilizar a palavra-chave referente a função de base. A primeira coluna refere-se aos expoentes que pertencem a gaussiana e a segunda coluna representa os coeficientes de contração. Perceba que no input da direita, os coeficientes são de valor numérico igual a 1, indicando que a contração foi removida.

Os cálculos de single-point em Hartree-Fock auxiliaram a investigação dos efeitos no tempo de cálculo. O método da DFT em B3LYP permitiu avaliar propriedades como geometria. Os níveis MP2, QCISD e CCSD foram empregados para propriedades como momento de dipolo.

A propriedade de entalpia de formação padrão em fase gasosa foi avaliada também com o método da DFT utilizando B3LYP. Em especial, essa propriedade foi calculada via termodinâmica estatística como sugerido no artigo “Thermochemistry with Gaussian”⁴⁸, em suma:

1º – Calcular a energia de atomização da molécula (D_0).

$$D_0(M) = \sum_{atoms} x \varepsilon_0(X) - \varepsilon_0(M) + \varepsilon_{zpe}(M) \quad (15)$$

O primeiro termo ($\sum_{atoms} x \varepsilon_0(X)$) é o somatório da energia (ε_0) dos átomos (X) que constituem a molécula. O segundo termo é a energia da molécula (M) e o terceiro termo é a energia de correção do ponto zero (ε_{zpe}). Com todos esses termos, obtém-se a energia de atomização (D_0) da molécula (M) que será utilizado para o segundo passo.

2º – Calcular a entalpia de formação a 0K da molécula ($\Delta_f H^0, M, 0K$).

$$\Delta_f H^0(M, 0K) = \sum_{atoms} x \Delta_f H^0(X, 0K) - D_0(M) \quad (16)$$

O primeiro termo ($\sum_{atoms} x \Delta_f H^0(X, 0K)$) é o somatório das entalpias de formação dos átomos que é tabelado e obtido a partir de dados experimentais. Assim, obtém-se a entalpia de formação a 0K da molécula ($\Delta_f H^0(M, 0K)$).

3º – Calcular a entalpia padrão de formação da molécula ($\Delta_f H^0, M, 298K$).

$$\Delta_f H^0(M, 298K) = \Delta_f H^0(M, 0K) + (H_M^0(298K) - H_M^0(0K)) - \sum_{atoms} x (H_X^0(298K) - H_X^0(0K)) \quad (17)$$

Por fim, para obter a entalpia padrão de formação da molécula $\Delta_f H^o(M, 298K)$, tem-se que o segundo termo é a correção térmica de entalpia para a molécula ($H_M^o(298K) - H_M^o(0K)$). O último termo é o somatório da correção de entalpia para os átomos ($\sum_{atoms} x(H_X^o(298K) - H_X^o(0K))$), que são dados experimentais.

4 Resultados e discussões

Os estudos iniciais utilizaram o monóxido de carbono (CO) por ser uma molécula pequena e com resultados experimentais disponíveis na literatura. O primeiro passo foi verificar os efeitos da descontração sobre o tempo de cálculo. Uma geometria previamente otimizada foi escolhida e cálculos Hartree-Fock-Roothaan de single-point foram realizados variando as funções de base.

A Fig.4 mostra o tempo total que o cálculo de single-point obtida no nível Hartree-Fock levou para diferentes funções de base. A descontração causou um pequeno aumento do tempo de cálculo para as funções de Pople, o que era esperado, tendo em vista que as funções segmentadas não diferem da sua versão descontraída. As funções de Dunning também tiveram um aumento no tempo de CPU, o que causou alguma surpresa, tendo em vista que funções contraídas no esquema geral possuem em número maior de primitivas quando comparadas com sua versão descontraída, resultando em menos integrais para resolver e consequentemente em menor tempo gasto.

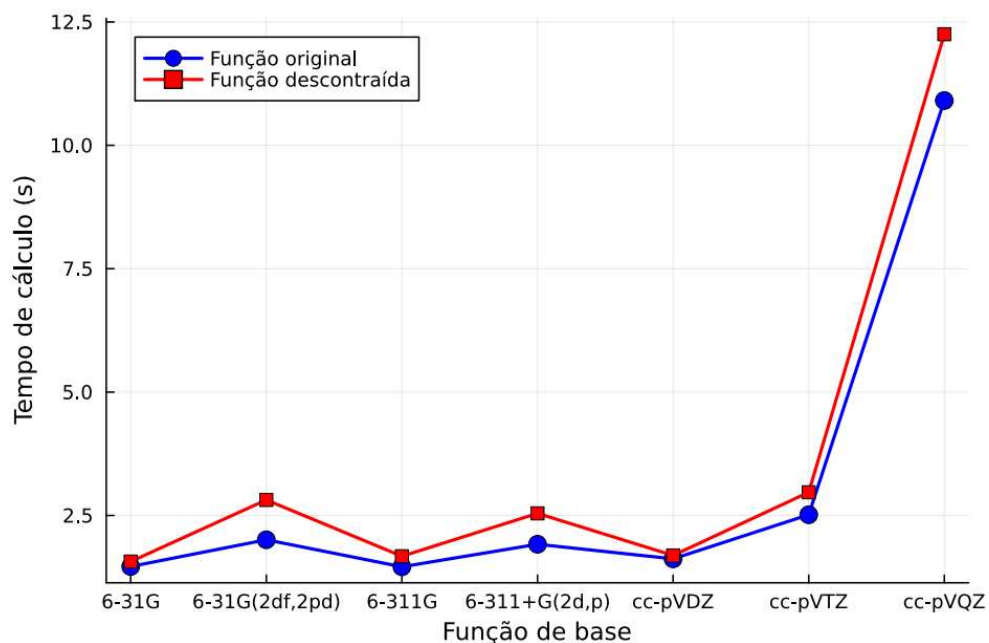


Figura 4 - Efeito da descontrução no tempo de cálculo de um single-point em nível Hartree-Fock para molécula CO.

Avaliando o tempo gasto para a resolução das integrais GTOs se confirma que de fato há um impacto de redução do tempo de cálculo ao descontrair. Não há tanta diferença entre as funções de Pople e sua versão descontráida, já as funções de Dunning, como mostrado pela Fig.5, apresentou maior redução de tempo ao descontrair. Deste modo, o aumento do tempo total de cálculo está relacionado a outro fator e não a resolução das integrais GTO. A investigação se direcionou para as interações SCF, exibido na Fig. 6, que indicou um aumento no tempo em alguma etapa do processo.

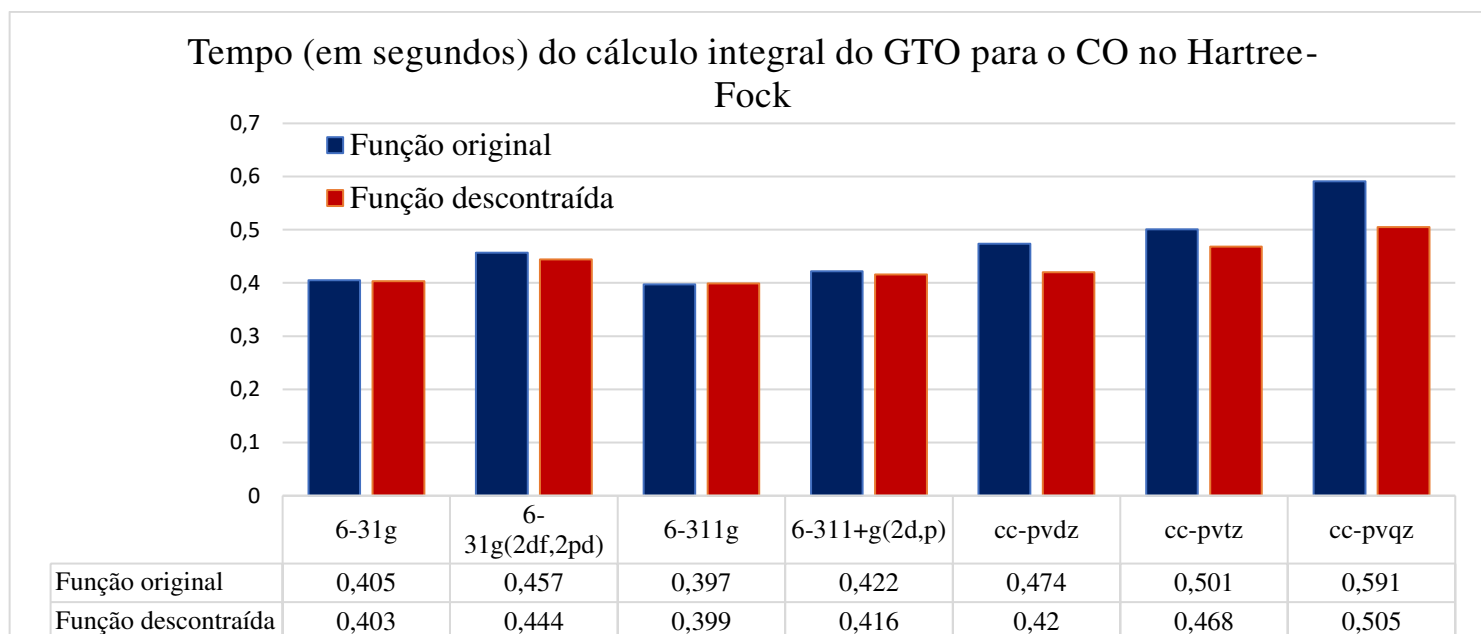


Figura 5 - Histograma do tempo utilizado para calcular as integrais do GTO para o CO, medido em segundos.

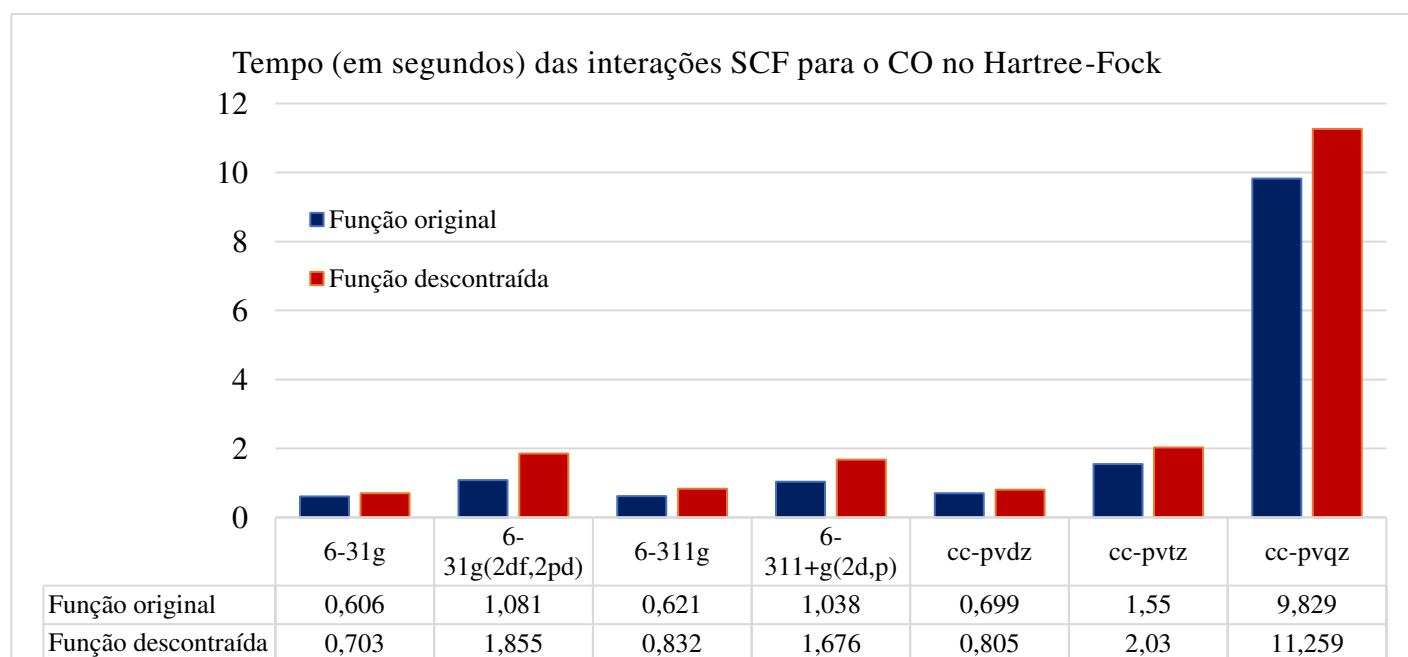


Figura 6 - Histograma do tempo gasto para as interações SCF para o CO, medido em segundos

Avaliando cada etapa do processo SCF, foi possível notar em especial que a matriz de Fock estava sendo afetada pela descontração da função de base, como mostrado na Tabela 4.

Tabela 4 – Tempo (em segundos) atribuído a formação da matriz de Fock durante o processo SCF para o CO no single-point Hartree-Fock.

<i>Função de base</i>	<i>Original</i>	<i>Descontraída</i>	<i>Variação</i>
<i>6-31G</i>	0,053	0,141	0,088
<i>6-31G(2df,2pd)</i>	0,501	1,210	0,709
<i>6-311G</i>	0,082	0,229	0,147
<i>6-311+G(2d,p)</i>	0,471	1,028	0,557
<i>cc-pVDZ</i>	0,143	0,225	0,082
<i>cc-pVTZ</i>	0,960	1,352	0,392
<i>cc-pVQZ</i>	9,1	10,474	1,374

Esse efeito também se explica com a mesma abordagem apresentada no item 1.4 da introdução, as funções de base contraídas vão gerar uma matriz de Fock menor, implicando que o processo de montagem e a resolução da mesma será menor. Naturalmente, a função primitiva terá mais termos, gerando mais coeficiente e formando uma matriz de Fock maior, consequentemente aumentando o tempo de processo de formação da matriz e sua resolução.

Seguindo a mesma metodologia e expandindo os sistemas moleculares, a Tabela 5 permitiu concluir que o tempo irá aumentar por consequência da etapa de autoconsistência da matriz de Fock. As funções de Dunning foram os únicos conjuntos de base que apresentaram alguma redução no tempo de cálculo, sendo a menor redução de 9,048 segundos para a molécula de SiCl_3F usando a cc-pVQZ. Em geral, o efeito para o tempo de cálculo parece ser um pouco mais vantajoso para elementos iguais ou maiores que o terceiro período da tabela periódica. Para os elementos do primeiro e segundo período da tabela periódica não há vantagens. Deste modo, resta avaliar a qualidade dos resultados obtidos em diferentes níveis de teoria.

Tabela 5 – Variação do tempo^{a)} (em segundos) do single-point feito em Hartree-Fock para a função original e descontraída em diferentes moléculas.

	<i>CO</i>	<i>H₂O</i>	<i>SiO</i>	<i>H₂S</i>	<i>POCl₃</i>	<i>SiCl₃F</i>
<i>6-31G Tempo total Δ</i>	0,1	0,083	0,437	0,172	14,031	10,631
<i>Cálculo das integrais GTO Δ</i>	-0,002	0,002	0,006	-0,003	0,013	-0,002
<i>Interações SCF Δ</i>	0,097	0,072	0,457	0,17	13,985	10,602
<i>6-31G(2df,2pd) Tempo total Δ</i>	0,807	0,414	1,908	0,746	55,186	33,344
<i>Cálculo das integrais GTO Δ</i>	-0,013	-0,006	-0,008	-0,016	-0,012	0,044
<i>Interações SCF Δ</i>	0,774	0,417	1,911	0,767	55,256	33,283
<i>6-311G Tempo total Δ</i>	0,214	0,106	0,312	0,111	5,771	4,46
<i>Cálculo das integrais GTO Δ</i>	0,002	-0,008	-0,007	0,003	-0,028	-0,043
<i>Interações SCF Δ</i>	0,211	0,108	0,328	0,104	5,805	4,487
<i>6-311+G(2d,p) Tempo total Δ</i>	0,626	0,211	0,848	0,155	23,814	12,326
<i>Cálculo das integrais GTO Δ</i>	-0,006	-0,011	-0,028	-0,001	-0,052	0,014
<i>Interações SCF Δ</i>	0,638	0,217	0,912	0,171	23,866	12,282
<i>cc-pVDZ Tempo total Δ</i>	0,069	0,047	0,055	-0,022	2,79	0,045
<i>Cálculo das integrais GTO Δ</i>	-0,054	-0,038	-0,087	-0,068	-0,22	-0,238
<i>Interações SCF Δ</i>	0,106	0,063	0,149	0,05	3,005	0,311
<i>cc-pVTZ Tempo total Δ</i>	0,455	0,253	0,426	-0,103	10,945	0,598
<i>Cálculo das integrais GTO Δ</i>	-0,033	-0,067	-0,109	0,013	-0,374	-0,365
<i>Interações SCF Δ</i>	0,48	0,323	0,53	-0,137	11,321	0,948
<i>cc-pVQZ Tempo total Δ</i>	1,343	1,983	2,034	-0,618	11,062	-9,048
<i>Cálculo das integrais GTO Δ</i>	-0,086	-0,08	-0,134	-0,134	-0,63	-0,601
<i>Interações SCF Δ</i>	1,43	2,05	2,167	-0,478	11,747	-8,427

*a) A variação do tempo é igual o tempo da descontraída subtraído pelo tempo da função original (contraída), $\Delta_{\text{tempo}} = t_{\text{descontraída}} - t_{\text{contraída}}$, variações negativas implicam que a descontração levou menos tempo de cálculo, consequentemente valores positivos implicam em maior tempo de cálculo para a descontração.

A primeira propriedade avaliada para o CO foi o momento de dipolo, em Debye. Cálculos em nível MP2, QCISD e CCSD foram utilizados para avaliar os efeitos da descontracção das funções nestas propriedades.

Tabela 6 – Erro absoluto em Debye do momento de dipolo para a molécula de CO em diferentes funções e níveis de teoria.

<i>Contração</i>	<i>MP2</i>	<i>QCISD</i>	<i>CCSD</i>
<i>6-31G</i>	0,0267	0,0714	0,0738
<i>6-31G(3df,2pd)</i>	0,1128	0,0632	0,0677
<i>6-311G</i>	0,1090	0,0191	0,0163
<i>6-311+G(2d,p)</i>	0,1596	0,0184	0,0244
<i>cc-pVDZ</i>	0,2301	0,0328	0,0292
<i>aug-cc-pVDZ</i>	0,1338	0,0514	0,0560
<i>cc-pVTZ</i>	0,1842	0,0001	0,0055
<i>aug-cc-pVTZ</i>	0,1440	0,0367	0,0423
<i>cc-pVQZ</i>	0,1565	0,0255	0,0310
<i>aug-cc-pVQZ</i>	0,1481	0,0331	0,0386
<i>cc-pV5Z</i>	0,1503	0,0314	0,0368
<i>aug-cc-pV5Z</i>	0,1485	0,0327	0,038

<i>Descontração</i>	<i>MP2</i>	<i>QCISD</i>	<i>CCSD</i>
<i>6-31G</i>	0,0489	0,0380	0,0414
<i>6-31G(3df,2pd)</i>	0,1304	0,0440	0,0492
<i>6-311G</i>	0,1121	0,0267	0,0229
<i>6-311+G(2d,p)</i>	0,1610	0,0164	0,0225
<i>cc-pVDZ</i>	0,2307	0,0373	0,0330
<i>aug-cc-pVDZ</i>	0,1429	0,0403	0,0455
<i>cc-pVTZ</i>	0,1708	0,0123	0,0180
<i>aug-cc-pVTZ</i>	0,1429	0,0372	0,0428
<i>cc-pVQZ</i>	0,1560	0,0258	0,0313
<i>aug-cc-pVQZ</i>	0,1480	0,0330	0,0385

<i>Descontração</i>	<i>MP2</i>	<i>QCISD</i>	<i>CCSD</i>
<i>cc-pV5Z</i>	0,1504	0,0313	0,0367
<i>aug-cc-pV5Z</i>	0,1483	0,0328	0,0382

ref 49 – Dado experimental do momento de dipolo para o CO. Valor experimental 0,1098.

Avaliando caso a caso, salienta-se que as funções quadruplo zeta (QZ) e quádruplo zeta (5Z) quase não apresentaram variação significativa em suas propriedades, mantendo uma estabilidade nos resultados em relação a essa propriedade. As funções de Pople em nível MP2 não apresentaram melhora em seus resultados quando descontráido, diferente para o nível Coupled Cluster e de Interação de Configuração que apresentaram uma melhora. As funções de Dunning restante (DZ e TZ) apresentaram oscilações sem nenhum padrão definido. Os melhores resultados nos níveis correlacionados estão certamente relacionados com o maior espaço ativo produzido pelas funções descontráidas em relação às contraídas. Nesta situação, a melhor opção é expandir a amostragem das moléculas. Foram escolhidas as mesmas moléculas anteriores no teste de tempo de cálculo, em um nível de teoria DFT B3LYP com a descontracção de funções de base.

Para uma propriedade muito fundamental como o comprimento de ligação, os resultados em média melhoraram na descontracção tanto para as funções de Pople quanto para as de Dunning.

Tabela 7 – Erro absoluto em Ångstroms para o comprimento de ligação para diferentes funções de base em B3LYP.

<i>Contração</i>	<i>CO</i>	<i>H₂O</i>	<i>SiO</i>	<i>H₂S</i>	<i>POCl₃</i>	<i>EAM</i>	
					P-O	P-Cl	
<i>6-31G</i>	0,02820	0,01848	0,08380	0,04370	0,13120	0,21110	0,08608
<i>6-31G(3df,2pd)</i>	0,00391	0,00590	0,00290	0,00870	0,00750	0,03320	0,01035
<i>6-311G</i>	0,01918	0,01320	0,06400	0,04900	0,10870	0,22970	0,08063
<i>6-311+G(2d,p)</i>	0,00242	0,00590	0,00600	0,00790	0,00770	0,04560	0,01259
<i>cc-pVDZ</i>	0,00646	0,01140	0,03170	0,02240	0,03740	0,06380	0,02886
<i>cc-pVTZ</i>	0,00193	0,00390	0,00920	0,00920	0,01370	0,03960	0,01292
<i>cc-pVQZ</i>	0,00435	0,00280	0,00370	0,00710	0,00730	0,03140	0,00944

<i>Descontração</i>	<i>CO</i>	<i>H₂O</i>	<i>SiO</i>	<i>H₂S</i>	<i>POCl₃</i>	<i>EAM</i>	
<i>6-31G</i>	0,02109	0,01780	0,06260	0,04190	0,11390	0,21030	0,07793

Descontração	CO	H ₂ O	SiO	H ₂ S	POCl ₃		EAM
6-31G(3df,2pd)	0,00264	0,00500	0,00100	0,00780	0,00610	0,03550	0,00967
6-311G	0,01721	0,01340	0,06350	0,04980	0,10760	0,22620	0,07962
6-311+G(2d,p)	0,00312	0,00500	0,00540	0,00820	0,00770	0,04580	0,01254
cc-pVDZ	0,00010	0,00530	0,02810	0,01870	0,03530	0,06500	0,02542
cc-pVTZ	0,00265	0,00410	0,02920	0,00980	0,01400	0,04090	0,01677
cc-pVQZ	0,00434	0,00300	0,00440	0,00770	0,00790	0,03180	0,00986
Valor experimental ⁴⁹	1,1283	0,9575	1,5097	1,3356	1,449	1,993	

ref. 49 – Dado experimental do comprimento de ligação.

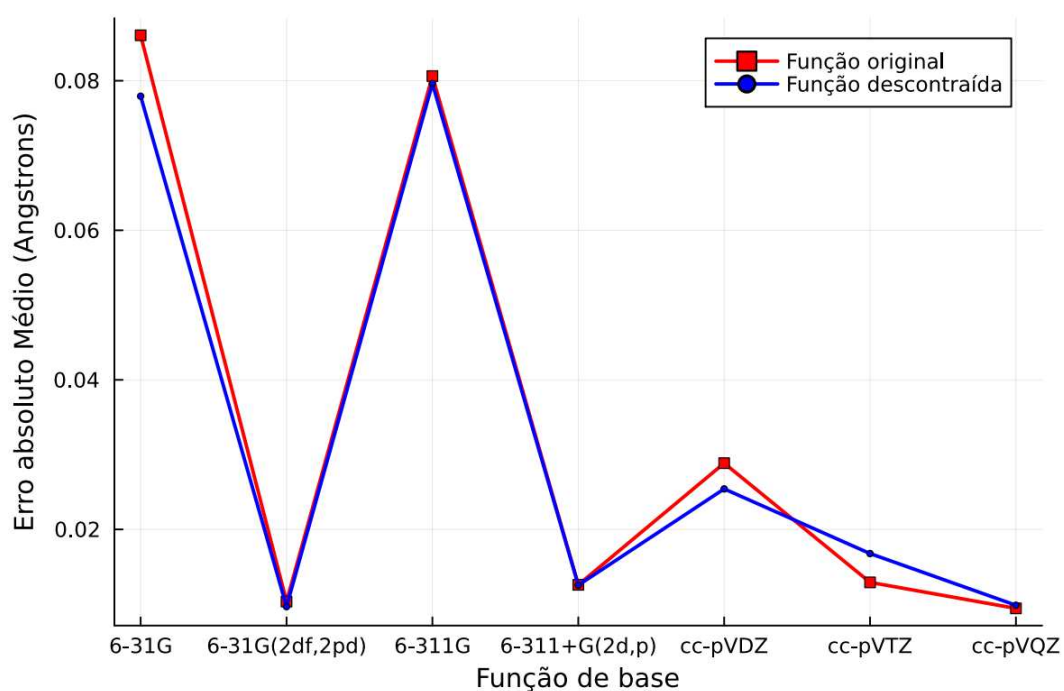


Figura 7 - Erro absoluto médio em Angstroms das funções contraídas e descontraindas.

A Fig.7 permite considerar que quanto maior a cardinalidade da função de Dunning, o resultado da respectiva função contraída em relação à descontrainda será bem próximo. Para as funções de Pople, apesar do erro absoluto médio (EAM) ser menor para as funções descontraindas, os resultados são muito próximos.

Para essas mesmas moléculas, o momento de dipolo obtido pela descontrainda das funções apresentou erros menores ou iguais a função de base original.

Tabela 8 – Erro absoluto em Debye para o momento de dipolo para diferentes funções de base em B3LYP.

<i>Contração</i>	<i>CO</i>	<i>H₂O</i>	<i>SiO</i>	<i>H₂S</i>	<i>POCl₃</i>	<i>SiCl₃F</i>	<i>EAM</i>
<i>6-31G</i>	0,01774	0,54256	0,19169	0,8222	1,06172	0,1176	0,46
<i>6-31G(3df,2pd)</i>	0,00986	0,03497	0,38127	0,13211	0,42313	0,12168	0,18
<i>6-311G</i>	0,02483	0,57364	0,01775	0,81734	1,12019	0,18752	0,46
<i>6-311+G(2d,p)</i>	0,01162	0,22644	0,13129	0,18984	0,19157	0,15815	0,15
<i>cc-pVDZ</i>	0,07103	0,0827	0,33451	0,24071	0,59709	0,13293	0,24
<i>cc-pVTZ</i>	0,01632	0,06385	0,11544	0,10981	0,27132	0,00621	0,1
<i>cc-pVQZ</i>	0,00278	0,04102	0,03331	0,04943	0,1883	0,03447	0,06

<i>Descontração</i>	<i>CO</i>	<i>H₂O</i>	<i>SiO</i>	<i>H₂S</i>	<i>POCl₃</i>	<i>SiCl₃F</i>	<i>EAM</i>
<i>6-31G</i>	0,0255	0,54406	0,10357	0,84337	0,97186	0,07454	0,43
<i>6-31G(3df,2pd)</i>	0,03465	0,00746	0,29074	0,11865	0,37081	0,12914	0,16
<i>6-311G</i>	0,03246	0,58023	0,00685	0,81993	1,09954	0,18588	0,45
<i>6-311+G(2d,p)</i>	0,01272	0,22515	0,12739	0,19244	0,19127	0,14912	0,15
<i>cc-pVDZ</i>	0,03923	0,15908	0,26954	0,26723	0,56613	0,15951	0,24
<i>cc-pVTZ</i>	0,00546	0,06505	0,1128	0,10607	0,26676	0,0082	0,09
<i>cc-pVQZ</i>	0,00342	0,04093	0,04105	0,04984	0,1853	0,0367	0,06
<i>Valor experimental</i> ⁴⁹	0,1098	1,8546	3,0982	0,97833	2,54	0,49	

ref 49 – Dado experimental do momento de dipolo

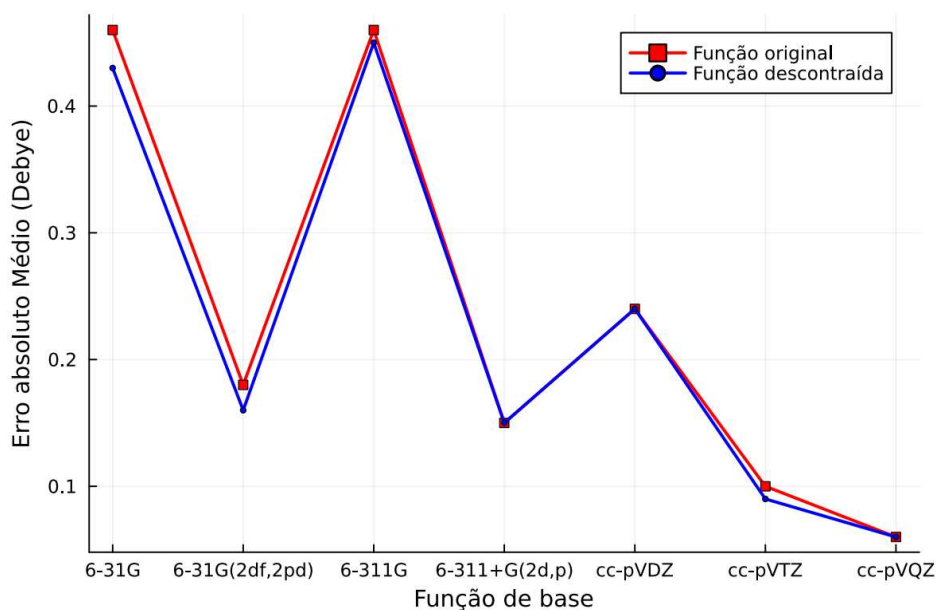


Figura 8 - Erro absoluto médio em Debye das funções contraídas e descontraídas.

Em relação a propriedades termodinâmicas, a entalpia padrão de formação em fase gasosa de 500 moléculas⁵⁰ calculadas em nível B3LYP foram analisadas usando as funções de base aug-cc-pVnZ (n = D e T) e a versão descontraída da aug-cc-pVDZ. O efeito da descontração da função de base aug-cc-pVDZ reduziu o erro das entalpias de formação em 7,34 kcal/mol; quando comparado com os resultados da função aug-cc-pVTZ, diminui a diferença de 11,36 kcal/mol para 4,022 kcal/mol, ou seja, se aproximou da acurácia da função aug-cc-pVTZ. É evidente que 500 moléculas é uma amostragem significativa e o resultado obtido com a descontração produz uma redução significativa no erro absoluto. É possível avaliar conjuntos de moléculas de mesma característica, ampliando a interpretação da qualidade dos resultados.

Tabela 9 – Erro absoluto médio da entalpia de formação padrão em fase gasosa de 500 moléculas selecionadas ^{a)} em B3LYP.

<i>Função de Base</i>	<i>Erro absoluto médio (kcal/mol)</i>	<i>nZ-DZ_{descontraída}^{b)} (kcal/mol)</i>	<i>TZ-DZ^{c)} (kcal/mol)</i>
<i>aug-cc-pVDZ</i>	18,37	7,34	11,36
<i>aug-cc-pVTZ</i>	7,01	-4,02	--
<i>aug-cc-pVDZ descontraído</i>	11,04	--	

a) As moléculas selecionadas foram da entrada 1 até 465 e 467 até 502 do artigo *J. Chem. Phys.* 113, 9377–9389 (2000)

b) nZ remete as funções de base double, triple zeta, e DZ_{descontraída} remete a função double zeta descontraída.

c) diferença entre aug-cc-pVTZ e a aug-cc-pVDZ.

Tabela 10 – Erro absoluto médio da entalpia de formação padrão de 53^{a)} hidrocarbonetos em nível B3LYP com diferentes funções de base.

<i>Função de Base</i>	<i>Erro absoluto médio (kcal/mol)</i>
<i>aug-cc-pVDZ</i>	20,50
<i>aug-cc-pVDZ descontraido</i>	11,83
<i>Diferença entre os erros</i>	8,67

a) As moléculas selecionadas foram da entrada 87, 149, 151, 152, 201, 204, 206, 252, 294; 297 até 299; 322, 324, 325, 329, 352, 353; 376 até 381; 386; 391 até 396; 408, 410, 411; 421 até 429; 453 até 458; 479, 489, 484, 485, 500, 501 do artigo *J. Chem. Phys.* 113, 9377–9389 (2000).

O conjunto de hidrocarbonetos teve uma boa redução no seu valor, na escala de 8,67 kcal/mol em relação a função a original. Se comparar o erro médio da Tabela 9 com a Tabela 8 para cálculos B3LYP/aug-cc-pVDZ verifica-se que esta função se desempenha pior para os hidrocarbonetos. Uma análise mais minuciosa pode indicar os conjuntos de moléculas que podem contribuir com os melhores e piores resultados, possibilitando entender os efeitos da descontracção em diferentes tipos de moléculas.

5 CONCLUSÃO

Em termos de tempo de CPU, não houve nenhuma vantagem dos resultados envolvendo as funções originais e descontraidas. As funções descontraidas reduziram o tempo de cálculo das integrais de energia, mas aumentou o processo de autoconsistência. Todavia seria importante explorar átomos pertencentes ou posteriores ao terceiro período da tabela periódica, uma vez que a repetição dos conjuntos contraídos no esquema de contração geral aumenta de maneira significativa. Ademais, sistemas moleculares maiores podem ser estudados para verificar os efeitos no tempo de cálculo.

Propriedades simples, como comprimento de ligação e momento de dipolo indicaram que os resultados em média não variam ou são ligeiramente melhores. Possivelmente as otimizações estruturais dessas funções de base são semelhantes mostrando uma certa equivalência nos resultados obtidos com conjuntos contraído e descontraido. É importante lembrar que um grupo pequeno de moléculas simples foi estudado e isso irá influenciar a interpretação do desempenho. Um conjunto com mais variedade de moléculas grandes pode expandir a interpretação sobre essas propriedades e os efeitos da descontracção.

Em relação a propriedades mais complexas, como a entalpia padrão de formação, nota-se resultados promissores, com uma redução significativa no erro absoluto médio utilizando-se funções de base de Dunning aug-cc-pVDZ descontraídas em relação as contraídas. Possivelmente, a descontração de funções cc-pVTZ, cc-pVQZ, cc-pV5Z e cc-pV6Z devem gerar resultados que podem surpreender, levando-se em consideração que o uso de funções cc-pVQZ, cc-pV5Z e cc-pV6Z contraídas são praticamente impraticáveis.

Finalmente, o aspecto que se chama atenção nesta dissertação está centrado no fato de que mesmo sendo um tema considerado elementar na literatura, as perspectivas de uso ou construção de funções de base se fundamentam em uma tendência do século passado. Funções de base eram contraídas para reduzir espaços de disco e possibilitar a previsão de propriedades moleculares, apesar de se sacrificar a exatidão dos cálculos em relação a aplicação dos mesmos procedimentos com as respectivas funções descontraídas. Com a perspectiva dos computadores quânticos, a mentalidade do desenvolvimento de funções de base deve mudar. Enquanto boa parte das funções de base da literatura sejam diferenciadas pela contração em si, por que não realizar cálculos com funções de base descontraídas, deixando as contrações para situações que voltem a exigir alguma economia no armazenamento das integrais de energia? Isso possivelmente reduziria o enorme número de funções de base em diferentes níveis de cálculo.

Outro aspecto que deve ser considerado é que funções de base descontraídas trazem em si uma descrição "completa" da representação das funções orbitais. Um método conhecido como Método da Coordenada Geradora^{51,52} indica que orbitais construídos com funções descontraídas são representações numéricas discretas de uma transformada integral. Embora essa noção não seja nova, ela sempre apontou para um horizonte que sugeria que o uso das funções descontraídas deveria ser o caminho de busca de uma representação exata da solução da equação de Schrödinger.

Além disso, há também a perspectiva de otimização, tendo em vista que ao construir funções contraídas deve se encontrar os expoentes para cada primitiva da função, o número de primitivas que será usado e é necessário encontrar um esquema de contração ideal, aumentando o trabalho de otimização de uma função de base. Ao usar funções primitivas reduz o trabalho de otimização apenas para encontrar os expoentes e o número de primitivas ideal⁵³.

6 REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

- (1) Trimble, G. R. The IBM 650 Magnetic Drum Calculator. *IEEE Annals Hist. Comput.* 1986, 8 (1), 20–29. <https://doi.org/10.1109/MAHC.1986.10022>.
- (2) RAMAC | IBM. <https://www.ibm.com/history/ramac> (acessado 2024-06-25).
- (3) Slater, J. C. Atomic Shielding Constants. *Phys. Rev.* 1930, 36 (1), 57–64. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.36.57>.
- (4) Electronic Wave Functions - I. A General Method of Calculation for the Stationary States of Any Molecular System. *Proc. R. Soc. Lond. A* 1950, 200 (1063), 542–554. <https://doi.org/10.1098/rspa.1950.0036>.
- (5) Huzinaga, S. Gaussian-Type Functions for Polyatomic Systems. I. *The Journal of Chemical Physics* 1965, 42 (4), 1293–1302. <https://doi.org/10.1063/1.1696113>.
- (6) Davidson, E. R.; Feller, D. Basis Set Selection for Molecular Calculations. *Chem. Rev.* 1986, 86 (4), 681–696. <https://doi.org/10.1021/cr00074a002>.
- (7) Clementi, E.; Davis, D. R. Electronic Structure of Large Molecular Systems. *Journal of Computational Physics* 1966, 1 (2), 223–244. [https://doi.org/10.1016/0021-9991\(66\)90004-0](https://doi.org/10.1016/0021-9991(66)90004-0).
- (8) Yarkony, D. R. *Modern Electronic Structure Theory: Part I*; World Scientific Publishing Company, 1995; Vol. 2. <https://doi.org/10.1142/1957-part1>.
- (9) Dunning, T. H. Gaussian Basis Sets for Use in Correlated Molecular Calculations. I. The Atoms Boron through Neon and Hydrogen. *The Journal of Chemical Physics* 1989, 90 (2), 1007–1023. <https://doi.org/10.1063/1.456153>.
- (10) Dunning, T. H.; Peterson, K. A.; Wilson, A. K. Gaussian Basis Sets for Use in Correlated Molecular Calculations. X. The Atoms Aluminum through Argon Revisited. *The Journal of Chemical Physics* 2001, 114 (21), 9244–9253. <https://doi.org/10.1063/1.1367373>.
- (11) Wilson, A. K.; Woon, D. E.; Peterson, K. A.; Dunning, T. H. Gaussian Basis Sets for Use in Correlated Molecular Calculations. IX. The Atoms Gallium through Krypton. *The Journal of Chemical Physics* 1999, 110 (16), 7667–7676. <https://doi.org/10.1063/1.478678>.
- (12) Prascher, B. P.; Woon, D. E.; Peterson, K. A.; Dunning, T. H.; Wilson, A. K. Gaussian Basis Sets for Use in Correlated Molecular Calculations. VII. Valence, Core-Valence, and Scalar Relativistic Basis Sets for Li, Be, Na, and Mg. *Theor Chem Acc* 2011, 128 (1), 69–82. <https://doi.org/10.1007/s00214-010-0764-0>.
- (13) Jensen, F. Polarization Consistent Basis Sets: Principles. *The Journal of Chemical Physics* 2001, 115 (20), 9113–9125. <https://doi.org/10.1063/1.1413524>.

- (14) Jensen, F. Polarization Consistent Basis Sets. III. The Importance of Diffuse Functions. *The Journal of Chemical Physics* 2002, 117 (20), 9234–9240. <https://doi.org/10.1063/1.1515484>.
- (15) Jensen, F.; Helgaker, T. Polarization Consistent Basis Sets. V. The Elements Si–Cl. *The Journal of Chemical Physics* 2004, 121 (8), 3463–3470. <https://doi.org/10.1063/1.1756866>.
- (16) Jensen, F. Polarization Consistent Basis Sets. 4: The Elements He, Li, Be, B, Ne, Na, Mg, Al, and Ar. *J. Phys. Chem. A* 2007, 111 (44), 11198–11204. <https://doi.org/10.1021/jp068677h>.
- (17) Jensen, F. Polarization Consistent Basis Sets. VII. The Elements K, Ca, Ga, Ge, As, Se, Br, and Kr. *The Journal of Chemical Physics* 2012, 136 (11), 114107. <https://doi.org/10.1063/1.3690460>.
- (18) Jensen, F. Polarization Consistent Basis Sets. VIII. The Transition Metals Sc–Zn. *The Journal of Chemical Physics* 2013, 138 (1), 014107. <https://doi.org/10.1063/1.4773017>.
- (19) Widmark, P.-O.; Malmqvist, Per-Åke; Roos, B. O. Density Matrix Averaged Atomic Natural Orbital (ANO) Basis Sets for Correlated Molecular Wave Functions: I. First Row Atoms. *Theoret. Chim. Acta* 1990, 77 (5), 291–306. <https://doi.org/10.1007/BF01120130>.
- (20) Widmark, P.-O.; Persson, B. J.; Roos, B. O. Density Matrix Averaged Atomic Natural Orbital (ANO) Basis Sets for Correlated Molecular Wave Functions: II. Second Row Atoms. *Theoret. Chim. Acta* 1991, 79 (6), 419–432. <https://doi.org/10.1007/BF0112569>.
- (21) Pou-Amérigo, R.; Merchán, M.; Nebot-Gil, I.; Widmark, P.-O.; Roos, B. O. Density Matrix Averaged Atomic Natural Orbital (ANO) Basis Sets for Correlated Molecular Wave Functions: III. First Row Transition Metal Atoms. *Theoret. Chim. Acta* 1995, 92 (3), 149–181. <https://doi.org/10.1007/BF01114922>.
- (22) Pierloot, K.; Dumez, B.; Widmark, P.-O.; Roos, B. O. Density Matrix Averaged Atomic Natural Orbital (ANO) Basis Sets for Correlated Molecular Wave Functions: IV. Medium Size Basis Sets for the Atoms H–Kr. *Theoret. Chim. Acta* 1995, 90 (2–3), 87–114. <https://doi.org/10.1007/BF01113842>.
- (23) Roos, B. O.; Lindh, R.; Malmqvist, P.-Å.; Veryazov, V.; Widmark, P.-O. Main Group Atoms and Dimers Studied with a New Relativistic ANO Basis Set. *J. Phys. Chem. A* 2004, 108 (15), 2851–2858. <https://doi.org/10.1021/jp031064+>.
- (24) Hehre, W. J.; Ditchfield, R.; Pople, J. A. Self—Consistent Molecular Orbital Methods. XII. Further Extensions of Gaussian—Type Basis Sets for Use in Molecular Orbital Studies of Organic Molecules. *The Journal of Chemical Physics* 1972, 56 (5), 2257–2261. <https://doi.org/10.1063/1.1677527>.
- (25) Dill, J. D.; Pople, J. A. Self-Consistent Molecular Orbital Methods. XV. Extended Gaussian-Type Basis Sets for Lithium, Beryllium, and Boron. *The Journal of Chemical Physics* 1975, 62 (7), 2921–2923. <https://doi.org/10.1063/1.430801>.

- (26) Francel, M. M.; Pietro, W. J.; Hehre, W. J.; Binkley, J. S.; Gordon, M. S.; DeFrees, D. J.; Pople, J. A. Self-Consistent Molecular Orbital Methods. XXIII. A Polarization-Type Basis Set for Second-Row Elements. *The Journal of Chemical Physics* 1982, 77 (7), 3654–3665. <https://doi.org/10.1063/1.444267>.
- (27) Rassolov, V. A.; Pople, J. A.; Ratner, M. A.; Windus, T. L. 6-31G* Basis Set for Atoms K through Zn. *The Journal of Chemical Physics* 1998, 109 (4), 1223–1229. <https://doi.org/10.1063/1.476673>.
- (28) Rassolov, V. A.; Ratner, M. A.; Pople, J. A.; Redfern, P. C.; Curtiss, L. A. 6-31G* Basis Set for Third-row Atoms. *J Comput Chem* 2001, 22 (9), 976–984. <https://doi.org/10.1002/jcc.1058>.
- (29) Binning, R. C.; Curtiss, L. A. Compact Contracted Basis Sets for Third-row Atoms: Ga–Kr. *J Comput Chem* 1990, 11 (10), 1206–1216. <https://doi.org/10.1002/jcc.540111013>.
- (30) Krishnan, R.; Binkley, J. S.; Seeger, R.; Pople, J. A. Self-Consistent Molecular Orbital Methods. XX. A Basis Set for Correlated Wave Functions. *The Journal of Chemical Physics* 1980, 72 (1), 650–654. <https://doi.org/10.1063/1.438955>.
- (31) McLean, A. D.; Chandler, G. S. Contracted Gaussian Basis Sets for Molecular Calculations. I. Second Row Atoms, Z =11–18. *The Journal of Chemical Physics* 1980, 72 (10), 5639–5648. <https://doi.org/10.1063/1.438980>.
- (32) Curtiss, L. A.; McGrath, M. P.; Blaudeau, J.-P.; Davis, N. E.; Binning, R. C.; Radom, L. Extension of Gaussian-2 Theory to Molecules Containing Third-Row Atoms Ga–Kr. *The Journal of Chemical Physics* 1995, 103 (14), 6104–6113. <https://doi.org/10.1063/1.470438>.
- (33) Blaudeau, J.-P.; McGrath, M. P.; Curtiss, L. A.; Radom, L. Extension of Gaussian-2 (G2) Theory to Molecules Containing Third-Row Atoms K and Ca. *The Journal of Chemical Physics* 1997, 107 (13), 5016–5021. <https://doi.org/10.1063/1.474865>.
- (34) Wachters, A. J. H. Gaussian Basis Set for Molecular Wavefunctions Containing Third-Row Atoms. *The Journal of Chemical Physics* 1970, 52 (3), 1033–1036. <https://doi.org/10.1063/1.1673095>.
- (35) Hay, P. J. Gaussian Basis Sets for Molecular Calculations. The Representation of 3 d Orbitals in Transition-Metal Atoms. *The Journal of Chemical Physics* 1977, 66 (10), 4377–4384. <https://doi.org/10.1063/1.433731>.
- (36) ORCA Input Library - Basis sets. <https://sites.google.com/site/orcainputlibrary/basis-sets> (accessed 2024-06-25).
- (37) Szabo, A.; Ostlund, N. S. *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*; Dover Publications: Mineola, N.Y., 1996.
- (38) Custodio, R.; Morgon, N. H. Método LCAO. *Rev. Chemkeys* 2018, No. 3, 1–8. <https://doi.org/10.20396/chemkeys.v0i3.9639>.

- (39) Morgon, N. H.; Custodio, R. TEORIA DO FUNCIONAL DE DENSIDADE. Quím. Nova 1994, 18, 44–55.
- (40) Nomura, Y.; Akashi, R. Density Functional Theory. 2022. <https://doi.org/10.48550/ARXIV.2210.07647>.
- (41) Møller, Chr.; Plesset, M. S. Note on an Approximation Treatment for Many-Electron Systems. Phys. Rev. 1934, 46 (7), 618–622. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.46.618>.
- (42) David Sherrill, C.; Schaefer, H. F. The Configuration Interaction Method: Advances in Highly Correlated Approaches. In Advances in Quantum Chemistry; Elsevier, 1999; Vol. 34, pp 143–269. [https://doi.org/10.1016/S0065-3276\(08\)60532-8](https://doi.org/10.1016/S0065-3276(08)60532-8).
- (43) Pople, J. A.; Head-Gordon, M.; Raghavachari, K. Quadratic Configuration Interaction. A General Technique for Determining Electron Correlation Energies. The Journal of Chemical Physics 1987, 87 (10), 5968–5975. <https://doi.org/10.1063/1.453520>.
- (44) Cramer, C. J. Essentials of Computational Chemistry: Theories and Models, 2nd ed.; Wiley: Chichester, West Sussex, England ; Hoboken, NJ, 2004.
- (45) Neese, F.; Wennmohs, F.; Becker, U.; Riplinger, C. The ORCA Quantum Chemistry Program Package. The Journal of Chemical Physics 2020, 152 (22), 224108. <https://doi.org/10.1063/5.0004608>.
- (46) Gaussian 09 Citation | Gaussian.com. <https://gaussian.com/g09citation/> (acessado 2024-06-25).
- (47) Pritchard, B. P.; Altarawy, D.; Didier, B.; Gibson, T. D.; Windus, T. L. New Basis Set Exchange: An Open, Up-to-Date Resource for the Molecular Sciences Community. J. Chem. Inf. Model. 2019, 59 (11), 4814–4820. <https://doi.org/10.1021/acs.jcim.9b00725>.
- (48) Thermochemistry in Gaussian | Gaussian.com. <https://gaussian.com/thermo/> (acessado 2024-06-25).
- (49) CRC Handbook of Chemistry and Physics, 0 ed.; Haynes, W. M., Ed.; CRC Press, 2014. <https://doi.org/10.1201/b17118>.
- (50) Cioslowski, J.; Schimeczek, M.; Liu, G.; Stoyanov, V. A Set of Standard Enthalpies of Formation for Benchmarking, Calibration, and Parametrization of Electronic Structure Methods. The Journal of Chemical Physics 2000, 113 (21), 9377–9389. <https://doi.org/10.1063/1.1321306>.
- (51) Hill, D. L.; Wheeler, J. A. Nuclear Constitution and the Interpretation of Fission Phenomena. Phys. Rev. 1953, 89 (5), 1102–1145. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.89.1102>.
- (52) Griffin, J. J.; Wheeler, J. A. Collective Motions in Nuclei by the Method of Generator Coordinates. Phys. Rev. 1957, 108 (2), 311–327. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.108.311>.

(53) Morgon, N. H.; Custódio, R. Funções de Base: O Ajuste Variacional. *Rev. Chemkeys* 2018, No. 2, 1–11. <https://doi.org/10.20396/chemkeys.v0i2.9636>.