



UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE LONDRINA

RICARDO SPAGNUOLO MARTINS

**CÁLCULO DE PROPRIEDADES ELETRICAS
LINEARES, NÃO – LINEARES E ESTRUTURAS DA
MOLÉCULA HOBr.**

RICARDO SPAGNUOLO MARTINS

**CÁLCULO DE PROPRIEDADES ELETRICAS
LINEARES, NÃO – LINEARES E ESTRUTURAIS DA
MOLÉCULA HOBr.**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós
Graduação, em Física, da Universidade Estadual de
Londrina, como requisito parcial à obtenção do
título de Mestre.

Orientador: Prof. Dr. André T. Ota.

Co – orientador: Prof. Dr. Marcello F.da Costa.

Londrina
2010

Catálogo Elaborado pela Divisão de Processos Técnicos da Biblioteca Central da
Universidade Estadual de Londrina

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)

M386c Martins, Ricardo Spagnuolo.
Cálculo de propriedades elétricas lineares, não lineares e estruturais da
molécula HOBr / Ricardo Spagnuolo Martins. – Londrina, 2010. 97 f.: il.

Orientador: André Tsutomu Ota.

Co-orientador: Marcello Ferreira da Costa.

Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade Estadual de Londrina,
Centro de Ciências Exatas, Programa de Pós -Graduação em Física, 2010.

1. Física da matéria condensada – Teses. 2. Teoria molecular – Teses. 3.
Funções harmônicas – Teses. 4. Teorias lineares – Teses. 5. Teorias não lineares
– Teses. I. Ota, André Tsutomu. II. Costa, Marcello Ferreira da. III. Universidade
Estadual de Londrina. Centro de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação
em Física. IV. Título

CDU 539.2

RICARDO SPAGNUOLO MARTINS

**CÁLCULO DE PROPRIEDADES ELETRICAS
LINEARES, NÃO – LINEARES E ESTRUTURAIIS DA
MOLÉCULA HOBr.**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós Graduação, em Física, da Universidade Estadual de Londrina, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. André T. Ota
UEL – Londrina – PR

Prof. Dr. Marcello F. da Costa
UEL – Londrina – PR

Prof. Dr. Marcos S. do Amaral
UFMS – Universidade Federal do
Mato Grosso do Sul

Londrina, 09 de abril de 2010.

"But I don't have to know an answer. I don't feel frightened by not knowing things, by being lost in the mysterious universe without having any purpose - which is the way it really is, as far as I can tell, possibly. It doesn't frighten me."

Richard P. Feynman

MARTINS, Ricardo S. **Cálculo de propriedades elétricas lineares, não-lineares e estruturais da molécula HOBr**. 2010. 97p. Dissertação de Mestrado (Mestrado em Física) - Universidade Estadual de Londrina, 2010.

RESUMO

O elevado custo computacional de métodos *ab initio* pós-Hartree-Fock que levam em conta a correlação eletrônica é o principal obstáculo para o uso mais difundido destes métodos em sistemas moleculares de tamanho considerável. Esta dissertação compreende um estudo de diferentes funções de base utilizadas no cálculo *ab initio* de estruturas de equilíbrio, frequências harmônicas, polarizabilidade e primeira hiperpolarizabilidade de dipolo da molécula triatômica HOBr. Esta molécula é importante no contexto da destruição da camada de ozônio. A intenção deste trabalho foi procurar minimizar o tempo de cálculo destas propriedades moleculares com a sugestão de funções de base otimizadas, com intuito de que estas funções possam ser utilizadas no cálculo *ab initio* de sistemas maiores. As funções sugeridas foram montadas a partir de uma função substrato e funções adicionais de polarização, todas disponíveis na literatura, em conjunto com o método *even-tempered* para encontrar funções difusas e utilizando também uma função pseudopotencial para o bromo. Os resultados obtidos foram consistentes e satisfatórios em comparação com o cálculo com outras funções disponíveis na literatura e com outros trabalhos realizados com esta mesma molécula, com significativa redução de custo computacional em relação a funções maiores e mais completas. As estruturas de equilíbrio dependem de interações de curto alcance entre os elétrons de Valência. Para a descrição destas propriedades, funções difusas não foram necessárias e o uso de pseudopotencial produziu bons resultados. Frequências harmônicas são propriedades que dependem de polarização dos átomos e de funções difusas. Também, por não ser muito dependente dos elétrons de caroço, foi possível calcular utilizando pseudopotencial com bons resultados e reduzido custo computacional. (Hiper) polarizabilidades são dependentes da interação de longa distância entre todos os elétrons, inclusive dos elétrons de caroço. Por isto, estas propriedades foram melhor representadas com o uso de funções difusas e sem o uso de pseudopotencial.

Palavras-Chave: Ab initio. Primeiros princípios. HOBr. Função de base. Polarizabilidade. Hiperpolarizabilidade. Estruturas de equilíbrio. Funções harmônicas. Pseudopotencial. ECP.

MARTINS, Ricardo S. **Computation of linear and nonlinear electric and structural properties of the molecule HOBr**. 2010. 96p. Master's Thesis (Master's degree in Physics) - Londrina State University, 2010.

ABSTRACT

Ab initio, also known as first principles, computational methods are highly esteemed because of the accuracy of the results produced and the fact that they are not built upon any empirical models, therefore considered reliable. Although, these positive remarks carry along a heavy computational effort, which increase very rapidly with the number of basis functions used in the calculation. This work calculates equilibrium structures, vibrational frequencies, dipole polarizability and first hyperpolarizability of the molecule HOBr. This molecule is inserted in the ozone depletion process as a more efficient catalyst in the destruction of ozone molecules than CFCs. The objective is to come up with a basis function that is small, so it may reduce the computational effort, but at the same time sufficiently polarized and diffuse so that it may retain the accuracy of larger and more complete functions that are available from the literature. Also, due to the size of the bromine atom, the use of an effective core potential was made. The functions used in this work were assembled using substrate and polarization functions available from the literature. The diffuse functions were obtained using the even tempered method. Calculations were performed in the HF, CCSD and CCSD(T) level of theory. The results were consistent with experimental values and other *ab initio* calculations of this molecule. Also, there was a significant reduction of the computational time in comparison to functions with similar number of basis functions. Equilibrium structures rely on low-range valence electron interaction. Therefore, less diffuse functions were necessary and the use of ECP for bromine was justified. Harmonic frequencies rely both on polarization and diffuse functions for the valence electrons, although not to a great extent. Therefore, an average polarization with addition of diffuse functions and ECP produced good results with small computational effort. (Hyper) polarizabilities were very strong dependent on long range interaction of all the electrons, so this property was better represented by an average polarization and highly diffuse basis set.

Keywords: *Ab initio*. First principles. HOBr. Basis function. Polarizability. Hyperpolarizability. Equilibrium structures. Harmonic frequencies. Pseudopotential. Effective corepotential. ECP.

LISTA DE FIGURA

Figura 1.1 – Representação de van der Waals da molécula HOBr	17
Figura 4.1 – Representação das funções exponencial e gaussiana	42
Figura 7.1 – Distância interatômicas H-O método CCSD(T)	52
Figura 7.2 – Distância interatômicas O-Br método CCSD(T).....	54
Figura 7.3 – Ângulo molecular método CCSD(T)	56
Figura 7.4 – Momento de dipolo método CCSD(T)	59
Figura 7.5 – Frequência harmônica H-O método CCSD(T).....	62
Figura 7.6 – Frequência harmônica O-Br método CCSD(T).....	64
Figura 7.7 – Frequência harmônica angular método CCSD(T).....	66
Figura 7.8 – Polarizabilidade media método CCSD(T).....	69
Figura 7.9 – Anisotropia da polarizabilidade método CCSD(T)	71

LISTA DE TABELAS

Tabela 7.1	– Valores da estrutura de equilíbrio calculados com o método CCSD(T)	57
Tabela 7.2	– Diferença de porcentagem das estruturas de equilíbrio calculadas como método CCSD(T)	58
Tabela 7.3	– Valores dos momentos de dipolo calculados com o método CCSD(T)	60
Tabela 7.4	– Diferença em porcentagem entre os momentos de dipolo calculados com o método CCSD(T)	60
Tabela 7.5	– Valores de frequência harmônica calculados com o método CCSD(T)	67
Tabela 7.6	– Diferença entre porcentagem das frequências harmônicas calculadas com o método CCSD(T)	68
Tabela 7.7	– Valores polarizabilidade calculados como método CCSD(T)	73
Tabela 7.8	– Valores de hiperpolarizabilidade para função sem pseudopotencial calculados com o método CCSD(T)	74
Tabela 7.9	– Valores de hiperpolarizabilidade para função com pseudopotencial calculados com o método CCSD(T)	75
Tabela 7.10	– Valores de hiperpolarizabilidade calculados com o método CCSD(T)	76
Tabela 7.11	– Energia de correlação para as funções sem pseudopotencial	76
Tabela 7.12	– Energia de correlação para as funções com pseudopotencial	77
Tabela A.1	– O sistema de unidade atômicas	78
Tabela E.1	– Propriedades calculadas com o método Hartree - Fock para as funções sem pseudopotencial	89
Tabela E.2	– Propriedades calculadas com o método coupled cluster para as funções sem pseudopotencial	90
Tabela E.3	– Propriedades calculadas com o método Hartree – Fock para as funções com o pseudopotencial	91
Tabela E.4	– Propriedade calculada com o método coupled cluster para funções com pseudopotencial	92
Tabela E.5	– Valores experimentais e de outras referências	93
Tabela E.6	– Tempo de cálculo como método coupled cluster para funções sem pseudopotencial	94
Tabela E.7	– Tempo de cálculo com método coupled cluster para funções com pseudopotencial	94

SUMÁRIO

CAPITULO 1 – INTRODUÇÃO	10
1.1 MECÂNICA QUÂNTICA	10
1.1.1 Funções de Onda e Operadores	11
1.1.2 Valos Esperado	12
1.1.3 Partículas Idênticas	13
1.2 SIMULAÇÃO COMPUTACIONAIS	15
1.3 OBJETIVOS	15
1.4 A MOLÉCULA HOBR	16
CAPÍTULO 2 – APROXIMAÇÃO ADIABÁTICA E DE BORN – OPPENHEIMER	18
CAPÍTULO 3 – METODO AB INITIO	21
3.1 HARTREE	21
3.2 HARTREE - FOCK	25
3.3 HARTREE – FOCK - Roothan	35
3.4 COUPLED CLUSTER	35
CAPÍTULO 4 – FUNÇÕES DE BASE	39
4.1 ORBITAIS DE SLATER	39
4.2 ORBITAIS GAUSSIANOS	40
4.3 PSEUDOPOTENCIAL	42
CAPÍTULO 5 – PROPRIEDADE ÓPTICA	45
5.1 POLARIZABILIDADE	46
5.2 PRIMEIRA HIPERPOLARIZABILIDADE	47
CAPÍTULO 6 – DETALHES COMPUTACIONAIS	49
CAPÍTULO 7 – RESULTADO E DIRCURSSÃO	51
7.1 ESTRUTURA DE EQUILÍBRIO E MOMENTO DE DIPOLO	51

7.2	FREQÜÊNCIAS HARMÔNICAS	54
7.3	POLARIZABILIDADE	56
7.4	HIPERPOLARIZABILIDADE	59
7.5	ENERGIA DE CORRELAÇÃO ELETRÔNICA	62
8	CONCLUSÕES	78
APÊNDICES	77
APÊNDICE A	Unidades Atômicas.....	78
APÊNDICE B	Operador de Anti - Simetria	79
APÊNDICE C	Teorema de Brillouin.....	81
APÊNDICE D	Função de Base Utilizadas.....	83
APÊNDICE E	Tabelas com Valores Calculados das Propriedades	88
REFERÊNCIA	95

CAPÍTULO 1

1 INTRODUÇÃO

1.1 MECÂNICA QUÂNTICA

O livro *Principia* [1] de Isaac Newton, publicado em 1687, foi um marco na história da ciência. Ele consolida a idéia de que a matemática é uma linguagem confiável e poderosa para se descrever a natureza e fenômenos naturais. Foi possível entender que as leis que governam as órbitas dos planetas são as mesmas que descrevem a trajetória de projéteis. As consequências deste trabalho foram tão abrangentes que acreditava-se que toda a natureza poderia ser descrita através das leis de Newton. Com o passar do tempo a ciência avançou e com ela também a engenharia. Isto teve impacto na tecnologia e nos métodos experimentais, cada vez mais precisos e mais acurados. Foi então que alguns experimentos produziram resultados que esbarravam em incoerências em relação às leis de Newton. Eles simplesmente não eram corretamente descritos pela física newtoniana. Então, no início do séc. XX foi desenvolvida uma teoria capaz de explicar estes fenômenos, a mecânica quântica.

A mecânica quântica descreve fenômenos na escala atômica, subatômica e molecular e abrange outras áreas como biologia e química. A principal equação foi desenvolvida por E. Schrödinger em 1926 [2] e leva seu nome. É uma equação diferencial parcial de segunda ordem da forma

$$-\frac{\hbar}{2m}\nabla^2\Psi(\mathbf{r},t) + U(\mathbf{r})\Psi(\mathbf{r},t) = i\hbar\frac{\partial\Psi(\mathbf{r},t)}{\partial t}, \quad (1.1)$$

onde \hbar é a constante de Planck dividida por 2π , $U(\mathbf{r})$ é um potencial genérico dependente apenas das posições, t é o tempo, i é o número imaginário e $\Psi(\mathbf{r},t)$ é a função de onda, solução da equação de Schrödinger. Esta não é uma equação relativística e deste ponto em diante este fato fica implícito.

Caso o potencial seja de fato dependente apenas das coordenadas espaciais, e não explicitamente do tempo, a equação de Schrödinger (1.1) pode ser resolvida pelo método de separação de variáveis, o que resulta em duas equações diferenciais independentes, uma em relação às coordenadas espaciais e outra ao tempo. A equação temporal é imediatamente solúvel e resulta no operador de evolução temporal. A equação espacial precisa ser resolvida com condições de contorno apropriadas para cada sistema e é da forma

$$-\frac{\hbar}{2m}\nabla^2\Psi(\mathbf{r}) + U(\mathbf{r})\Psi(\mathbf{r}) = E\Psi(\mathbf{r}), \quad (1.2a)$$

$$\mathbf{H}\Psi = E\Psi, \quad (1.2b)$$

onde E é a energia do sistema e \mathbf{H} é o operador hamiltoniano do sistema.

Esta equação não pode ser resolvida analiticamente para átomos multi-eletônicos [3]. Para isto, foram desenvolvidos métodos aproximativos e iterativos, como Hartree-Fock e *coupled cluster*, abordados neste trabalho. Estes métodos são denominados *ab initio* (do latim primeiros princípios) por resolverem diretamente a equação de Schrödinger utilizando apenas constantes fundamentais da natureza. Os resultados obtidos utilizando estes métodos podem ser considerados confiáveis, pois os métodos *ab initio* não são baseados em modelos empíricos.

Infelizmente, a precisão destes métodos é contrabalanceada com um crescimento exponencial do esforço computacional necessário que aumenta rapidamente em relação ao tamanho do sistema, limitando estes métodos apenas a sistemas pequenos. Por isso, outros métodos, que utilizam ainda outras aproximações, modelos e alguns valores empíricos tabelados, chamados de semi-empíricos e dinâmica molecular, também foram desenvolvidos para lidar com estes casos. Contudo, a precisão da descrição destes sistemas cai de acordo com o número de aproximações feitas. Os resultados de sistemas calculados por métodos de dinâmica molecular, por exemplo, fornecem apenas uma descrição qualitativa dos mesmos.

1.1.1 Funções de Onda e Operadores

Resolver a equação de Schrödinger produz um conjunto de autofunções chamado de função de onda. Esta função fornece uma descrição completa do sistema quântico do qual ela é solução. Deste capítulo em diante, fica implícito que a equação de Schrödinger usada é a independente do tempo. Neste caso, as funções de onda serão sempre funções apenas das posições espaciais.

A função de onda é uma função complexa e esta é uma condição inibidora para atribuir-lhe um significado físico real. É definido que o quadrado do módulo desta função representa a densidade de probabilidade de encontrar determinada partícula do sistema em certo domínio. Com esta definição, a interpretação que é dada à função de onda é de uma amplitude de probabilidade de encontrar determinada partícula do sistema em certo domínio.

A probabilidade de certo evento acontecer não pode ser maior que 100%, ou seja, 1. É necessário então que a soma da densidade de probabilidade em todo o domínio seja normalizada, ou seja

$$\int_{-\infty}^{\infty} |\Psi|^2 d\tau = 1.$$

Se ψ_1 e ψ_2 são dois estados possíveis e distintos de um determinado sistema, então sua combinação linear também é um estado do mesmo sistema. Este é o chamado de princípio da superposição. De maneira geral, este princípio não é restrito a apenas dois estados, mas a todos os estados possíveis do sistema. Portanto, a função de onda total Ψ pode ser escrita como uma expansão no conjunto completo de N funções

$$\Psi = \sum_{i=1}^N a_i \psi_i, \quad (1.3)$$

onde a_i são constantes e cada ψ_i representa um estado possível do sistema. Estas constantes são chamadas de amplitudes de probabilidades de cada estado.

Para garantir a condição de normalidade da função de onda escrita como a expansão (1.3), é também necessário que a densidade de probabilidade de cada estado seja normalizada e também as suas amplitudes

$$\int_{-\infty}^{\infty} |\psi_i|^2 d\tau_i = 1 \quad (1.4)$$

$$\sum_{i=1}^N |a_i|^2 = 1. \quad (1.5)$$

Como foi dito anteriormente, a expansão (1.3) é feita considerando que os estados ψ_i sejam independentes. Neste caso, a superposição destes estados deve ser nula, ou seja, significa que os diferentes estados são ortogonais

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi_n^* \psi_m d\tau = \delta_{nm}, \quad (1.6)$$

onde δ_{nm} é o delta de Kronecker.

Na notação de Dirac, as autofunções, ou autoestados, são representadas pelo *ket* $|\psi\rangle$. Os autoestados complexo-conjugados ψ^* são representados pelo *bra* $\langle\psi|$. A integral do produto destes estados é representada pelo *braket*

$$\langle \psi | \psi \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \psi^* \psi d\tau$$

Operadores hermitianos que atuam nestas funções são chamados de observáveis e representam quantidades físicas que podem ser medidas. Para cada operador existe um conjunto de autofunções $|\psi_n\rangle$ que permanece inalterado pela atuação do operador

$$\mathbf{O} |\psi_n\rangle = o_n |\psi_n\rangle, \quad (1.7)$$

onde \mathbf{O} é o operador e o_n seu respectivo autovalor referente ao autoestado n .

1.1.2 Valos Esperado

O valor esperado para o observável \mathbf{O} é definido como [4]

$$\langle \Psi | \mathbf{O} | \Psi \rangle. \quad (1.8)$$

Considerando a expansão da função de onda em termos dos possíveis autoestados (1.3), escrita na notação de Dirac

$$|\Psi\rangle = \sum_{i=1}^N a_i |\psi_i\rangle. \quad (1.9)$$

Assumindo a ortonormalidade dos autovetores

$$\langle \psi_i | \psi_j \rangle = \delta_{ij}, \quad (1.10)$$

podemos encontrar os valores dos coeficientes a_i fazendo o produto

$$\langle \psi_i | \Psi \rangle = a_i. \quad (1.11)$$

Combinando (1.9) e (1.11)

$$|\Psi\rangle = \sum_i |\psi_i\rangle \langle\psi_i|\Psi\rangle. \quad (1.12)$$

Portanto, calculando o valor esperado do operador \mathbf{O} (1.8)

$$\langle\Psi|\mathbf{O}|\Psi\rangle = \sum_{m,n} \langle\Psi|\psi_m\rangle \langle\psi_m|\mathbf{O}|\psi_n\rangle \langle\psi_n|\Psi\rangle \quad (1.13)$$

$$= \sum_n o_n |\langle\psi_n|\Psi\rangle|^2, \quad (1.14)$$

onde foi usada a condição de ortogonalidade dos autovetores. $|\langle\psi_n|\Psi\rangle|^2$ é a probabilidade referente a cada autoestado n . Portanto, $\langle\Psi|\mathbf{O}|\Psi\rangle$ é chamado de valor esperado do operador \mathbf{O} pois é escrito como a soma dos valores possíveis multiplicados pela probabilidade de se obter cada valor.

Deve-se tomar cuidado para não confundir valor esperado com autovalor de um operador. O valor esperado é uma quantidade que depende da combinação dos estados possíveis e suas probabilidades, enquanto o autovalor depende apenas do autoestado medido. Por exemplo, o valor esperado do momento angular de um sistema pode ser qualquer número real, como 3,21, enquanto os autovalores do operador de momento angular serão múltiplos de \hbar .

1.1.3 Partículas Idênticas

Na mecânica clássica, quaisquer 2 partículas, mesmo que idênticas, não perdem suas individualidades. Podemos, em certo instante, numerá-las e seguir suas trajetórias como descritas pelas respectivas equações de movimento. Portanto, neste contexto mesmo partículas idênticas podem ser identificadas.

Na mecânica quântica, o conceito de trajetória não é mais válido. Devido ao princípio da incerteza, se medirmos exatamente a posição de um elétron num determinado instante não será possível prever sua posição exata num instante seguinte. Neste contexto, partículas idênticas perdem sua distinguibilidade.

Este é o chamado princípio da *indistinguibilidade de partículas idênticas*[5]. Como consequência, algumas considerações devem ser feitas à função de onda de um sistema composto por mais de uma partícula idêntica. Consideremos um sistema com duas destas partículas. Ao trocar as duas partículas de posição, a função de onda do sistema deve mudar apenas por um fator de fase

$$\psi(\xi_1, \xi_2) = e^{i\alpha}\psi(\xi_2, \xi_1), \quad (1.15)$$

onde $\psi(\xi_1, \xi_2)$ é a função de onda do sistema, ξ_1 e ξ_2 representam as três coordenadas espaciais e o projetor de spin de cada partícula e α uma constante real.

Repetindo a troca, o sistema retorna ao seu estado original

$$\psi(\xi_1, \xi_2) = e^{2i\alpha}\psi(\xi_1, \xi_2), \quad (1.16)$$

portanto $e^{2i\alpha} = 1$ ou $e^{i\alpha} = \pm 1$ e a equação (1.15) pode ser reescrita como

$$\psi(\xi_1, \xi_2) = \pm\psi(\xi_2, \xi_1). \quad (1.17)$$

Portanto, podemos ver que com respeito à troca de partículas idênticas a função de onda pode ter duas características diferentes. É chamada de simétrica aquela que permanece inalterada e antissimétrica aquela com troca de sinal. A maneira de descobrir quais partículas se comportam de uma ou outra forma é através do experimento. Sabe-se que partículas com spin semi-inteiro possuem função de onda antissimétrica e partículas com spin inteiro possuem função de onda simétrica. Estes são ditos obedecer a estatística de Bose-Einstein, chamados bósons, e aqueles a de Fermi-Dirac, chamados férmions.

A descrição estatística de corpos formados por um conjunto de partículas é determinada pela paridade do número de férmions que os compõem. Se o número for par, são considerados bósons e um sistema composto por estes corpos obedece a estatística de Bose-Einstein. Se o número for ímpar, são considerados férmions e um sistema composto por estes corpos obedece a estatística de Fermi-Dirac.

A seção 3.2 introduz uma maneira de garantir a antissimetria da função de onda eletrônica, através do determinante de Slater.

1.2 SIMULAÇÃO COMPUTACIONAIS

O uso de simulações computacionais possui vasta aplicabilidade e acompanha praticamente todas as ciências experimentais. É possível criar modelos para estudar a geologia terrestre, prever o comportamento de moléculas em reações químicas, estudar efeitos climáticos e uma infinidade de outros exemplos. Particularmente, o uso de computadores para resolver a equação de Schrödinger referente a sistemas no campo de física atômica e molecular e fisico-química é denominado química quântica.

Os métodos *ab initio* (do latim “primeiros princípios”) consistem em resolver a equação de Schrödinger utilizando apenas constantes fundamentais da natureza.

Entretanto, a precisão dos métodos *ab initio* acompanha também um custo computacional alto. Neste trabalho, dois métodos *ab initio* foram utilizados: Hartree-Fock e *coupled cluster* (este último classificado como um método pós-Hartree-Fock). O esforço computacional necessário para ambos os métodos aumenta em escalas diferentes em relação ao número de funções de base. O método Hartree-Fock (HF) cresce “formalmente” com a quarta potência em relação ao número de funções de base (M_{base}^4)¹, devido às integrais de pares eletrônicos². Entretanto, com otimização dos algoritmos envolvidos no cálculo, utilização de cálculo direto (todos os cálculos são realizados quando requisitados) ou em disco (os cálculos são armazenados em disco para uso futuro) e parâmetros de corte, pode-se reduzir esta dependência para M_{base}^2 ou até M_{base}^1 [6], dependendo do tamanho do sistema. Já o método de *coupled cluster* cresce formalmente com a sétima potência em relação ao número de funções de base do sistema (M_{base}^7). Assim como é feito com o método de HF, também é possível otimizar o algoritmo de cálculo e reduzir este fator para M_{base}^4 [6].

Portanto vemos que de fato a escolha de uma função de base relativamente pequena e que descreva bem as propriedades a serem estudadas pode ser de grande importância, ou até fundamental, para a viabilidade ou não de um cálculo *ab initio*.

1.3 OBJETIVOS

Este trabalho tem por objetivo encontrar uma função de base apropriada que descreva corretamente as seguintes propriedades da molécula HOBr: estruturas de equilíbrio, frequências harmônicas e propriedades elétricas de dipolo, polarizabilidade e hiperpolarizabilidade. É também um objetivo que esta função de base encontrada seja menor que funções encontradas na literatura e portanto resulte num custo computacional menor para o cálculo destas propriedades, obtendo uma precisão comparável com a dos resultados obtidos com as funções maiores e mais completas.

As motivações encontradas para seguir com estes objetivos vieram de resultados de outros trabalhos da literatura. O trabalho de Haussmann e colaboradores [7] concluiu que a molécula de HOBr é uma das principais atuantes no processo de destruição da camada de ozônio, mais eficiente que os fluorcarbonados. Um levantamento bibliográfico dos estudos feitos sobre esta molécula apontou que há poucos trabalhos realizados computacionalmente, com método *ab initio*, sobre ela. Além disso, há resultados experimentais para estruturas de equilíbrio, frequências harmônicas e momento de dipolo disponíveis na

¹Ver capítulo 4 sobre funções de base.

²Ver seção 3.2.

literatura sobre esta molécula. No trabalho de Paschoal e colaboradores [8], semelhante procura de funções de base otimizadas para redução do custo computacional foi realizada para moléculas diatômicas, com sucesso. Por estes motivos, um estudo mais aprofundado no sentido de viabilizar o cálculo otimizando as funções de base para os átomos presentes nesta molécula foi considerado pertinente.

1.4 A MOLÉCULA HOBr

A molécula utilizada neste trabalho é conhecida como ácido hipobromoso. É conhecida mais sucintamente como HOBr, apesar de sua estequiometria ser HBrO. A estrutura desta molécula compreende os átomos de hidrogênio e bromo ligados ao átomo de oxigênio. É bastante utilizado como alvejante e desinfetante, principalmente em piscinas e saunas.

A presença de elétrons não-ligantes no oxigênio garante a não-linearidade de sua estrutura e portanto um momento de dipolo diferente de zero.

A seguir mostramos uma figura em representação de van der Waals desta molécula, onde as esferas maior, intermediária e menor são referentes aos átomos de bromo, oxigênio e hidrogênio, respectivamente.



Figura 1.1 – Representação de van der Waals da molécula HOBr

Seus parâmetros experimentais do estado fundamental conhecidos estão dispostos na tabela E.5.

CAPÍTULO 2

2 APROXIMAÇÃO ADIABÁTICA E DE BORN – OPPENHEIMER

O operador hamiltoniano total de uma molécula pode ser escrito como a combinação linear das energias cinética e potencial dos núcleos e elétrons, com a origem do sistema de coordenadas coincidindo com o centro de massa

$$\mathbf{H}_{tot} = \mathbf{T}_n + \mathbf{H}_e, \quad (2.1)$$

$$\mathbf{H}_e = \mathbf{T}_e + \mathbf{V}_{ne} + \mathbf{V}_{ee} + \mathbf{V}_{nn}, \quad (2.2)$$

onde \mathbf{T} representa o operador de energia cinética, \mathbf{V} representa o operador de energia potencial, \mathbf{H}_e representa o hamiltoniano eletrônico, o índice n é referente aos núcleos e o índice e aos elétrons.

Sem introduzir nenhuma aproximação, a função de onda total Ψ_{tot} pode ser escrita como uma expansão do conjunto completo de funções eletrônicas, com os coeficientes da expansão sendo funções das coordenadas nucleares

$$\Psi_{tot}(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{\infty} v_i(\mathbf{R}) u_i(\mathbf{R}, \mathbf{r}), \quad (2.3)$$

onde \mathbf{R} são as coordenadas nucleares e \mathbf{r} são coordenadas eletrônicas. Deste ponto em diante fica implícito que as funções u_i são referentes aos elétrons e v_i são referentes aos núcleos. Inserindo (2.3) na equação de Schrödinger (1.2a), com hamiltoniano escrito da forma (2.1)

$$\sum_{i=1}^{\infty} [(\mathbf{T}_n + \mathbf{H}_e) v_i(\mathbf{R}) u_i(\mathbf{R}, \mathbf{r})] = E_{tot} \sum_{i=1}^{\infty} v_i(\mathbf{R}) u_i(\mathbf{R}, \mathbf{r}). \quad (2.4)$$

O operador de energia cinética é proporcional ao laplaciano da forma

$$\mathbf{T}_n = \sum_a -\frac{\hbar}{2M_a} \nabla_a^2 = \nabla_n^2, \quad (2.5)$$

onde foi introduzido o símbolo ∇_n^2 que por simplicidade já inclui a dependência da massa, o sinal e a soma. Portanto, (2.4) fica

$$\sum_{i=1}^{\infty} [\nabla_n^2 + \mathbf{H}_e] v_i u_i = E_{tot} \sum_{i=1}^{\infty} v_i u_i \quad (2.6)$$

$$\sum_{i=1}^{\infty} [\nabla_n^2 v_i u_i + \mathbf{H}_e v_i u_i] = E_{tot} \sum_{i=1}^{\infty} v_i u_i \quad (2.7)$$

$$\sum_{i=1}^{\infty} [v_i \nabla_n^2 u_i + 2(\nabla_n u_i)(\nabla_n v_i) + u_i \nabla_n^2 v_i + v_i \mathbf{H}_e u_i] = E_{tot} \sum_{i=1}^{\infty} v_i u_i, \quad (2.8)$$

levando em consideração que \mathbf{H}_e só atua nas coordenadas eletrônicas. Neste momento vamos assumir que há um conjunto completo de soluções para a equação de Schrödinger eletrônica

$$\mathbf{H}_e(\mathbf{R}) u_i(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = E_i(\mathbf{R}) u_i(\mathbf{R}, \mathbf{r}).$$

Usando da condição de ortonormalidade da função de onda e multiplicando (2.8) à esquerda por uma função de onda eletrônica u_j^* e integrando nas coordenadas eletrônicas, temos

$$\nabla_n^2 v_j + E_j v_j + \sum_{i=1}^{\infty} [2 \langle u_j | \nabla_n | u_i \rangle (\nabla_n v_i) + \langle u_j | \nabla_n^2 | u_i \rangle v_i] = E_{tot} \sum_{i=1}^{\infty} v_i. \quad (2.9)$$

Os dois primeiros termos do lado esquerdo de (2.9) não contêm as funções de base eletrônicas e correspondem à equação de Schrödinger que descreve o movimento nuclear num potencial gerado pelas cargas eletrônicas. Os termos dentro dos colchetes são referentes ao acoplamento de diferentes estados eletrônicos, denominados elementos de acoplamento não-adiabático de primeira e segunda ordem, respectivamente.

Antes de prosseguir, é importante fazer a seguinte consideração

$$\nabla |\Psi_i \Psi_j| = \Psi_i \nabla \Psi_j + \Psi_j \nabla \Psi_i. \quad (2.10)$$

Se tivermos $i=j$, então

$$\nabla |\Psi_i|^2 = 2\Psi_i \nabla \Psi_i \quad (2.11)$$

$$\Psi_i \nabla \Psi_i = \frac{1}{2} \nabla |\Psi_i|^2 \quad (2.12)$$

Usando teoria de perturbação de primeira ordem [9], podemos fazer a seguinte consideração sobre o primeiro termo dentro dos colchetes em (2.9), com a ajuda de (2.12)

$$\langle u_j | \nabla_n | u_j \rangle = \int u_j^* \nabla_n u_j d\tau_e = \frac{1}{2} \nabla \int u_j^* u_j d\tau_e = 0 \quad (2.13)$$

Entretanto, a perturbação de segunda ordem deste termo não é necessariamente nula.

Os termos não-adiabáticos para $i \neq j$ correspondem a sistemas com duas superfícies eletrônicas. Para $i = j$, já vimos que o termo não-adiabático de primeira ordem é nulo. Retomando a notação de operador de energia cinética, (2.9) fica

$$(\mathbf{T}_n + E_j + \langle u_j | \nabla_n^2 | u_j \rangle) v_j = E_{tot} v_j \quad (2.14)$$

$$[\mathbf{T}_n + E_j(\mathbf{R}) + U(\mathbf{R})] v_j(\mathbf{R}) = E_{tot} v_j(\mathbf{R}). \quad (2.15)$$

A equação (2.15) é conhecida como aproximação adiabática. O termo de segunda ordem $U(\mathbf{R})$ é chamado de correção diagonal. Corresponde à correção do potencial eletrostático gerado pela nuvem eletrônica devido ao movimento dos núcleos. Ele é aproximadamente da ordem de grandeza da razão entre as massas eletrônica e nuclear.

A aproximação de Born-Oppenheimer desconsidera este termo de correção sendo escrita como

$$[\mathbf{T}_n + E_j(\mathbf{R})] v_j(\mathbf{R}) = E_{tot} v_j(\mathbf{R}). \quad (2.16)$$

Isto significa que é possível descrever separadamente o movimento dos elétrons e o dos núcleos aproximadamente. Esta descrição do sistema considera que os núcleos se movem numa superfície de energia potencial gerado pelas cargas elétricas, potencial este obtido como solução da equação de Schrödinger eletrônica.

Esta aproximação é comumente justificada pela diferença entre as massas eletrônica e nuclear (os núcleos pesados se movem mais vagarosamente que os elétrons leves e portanto seus movimentos podem ser descritos independentemente). Classicamente, esta afirmativa é verdadeira se for assumido que os momentos p do elétron e do núcleo têm a mesma ordem de magnitude. Desta forma, a energia cinética nuclear seria muito menor que a energia cinética eletrônica ($\frac{p^2}{2m_{nuc}} \ll \frac{p^2}{2m_{elet}}$). Quanticamente, tal afirmativa também é válida. O operador de momento não leva em consideração a massa das partículas e o operador de energia cinética tem a mesma forma da expressão clássica, portanto tal justificativa da diferença entre as massas também é válida, já que a razão entre elas é da ordem de 10^4 .

CAPÍTULO 3

3 METODO AB INITIO

Para uma correta descrição de sistemas multi-eletrônicos, sejam atômicos ou moleculares, que possa prever corretamente resultados experimentais, é necessário recorrer à mecânica quântica, mais especificamente à equação de Schrödinger. Entretanto, ela não tem solução analítica exata para sistemas com mais de um elétron [3]. Portanto, foram desenvolvidos alguns métodos aproximativos que possibilitam o tratamento de sistemas multi-atômicos e multi-eletrônicos. Quando o método em questão utiliza apenas valores de constantes fundamentais da natureza ele é chamado de *ab initio* (do latim “primeiros princípios”). Esta seção trata dos métodos utilizados neste trabalho, com uma descrição resumida do formalismo matemático utilizado.

3.1 HARTREE

Como foi abordado no capítulo 2, podemos considerar com certa segurança para diversos casos a aproximação de Born-Oppenheimer (BO) e tratar o hamiltoniano referente aos elétrons separadamente do hamiltoniano referente aos núcleos atômicos. Desta parte em diante, será considerada implicitamente a aproximação BO para todos os casos descritos neste trabalho, com os núcleos mantidos fixos na configuração de equilíbrio.

O primeiro método para resolver a equação de Schrödinger para sistemas multi-eletrônicos foi desenvolvido por Douglas R. Hartree [10, 11] (1897 - 1958). Podemos escrever o hamiltoniano eletrônico não-relativístico da seguinte forma (em coordenadas atômicas)

$$\mathbf{H}_e = \mathbf{T}_e + \mathbf{V}_{ne} + \mathbf{V}_{ee} + \mathbf{V}_{nn}, \quad (3.1a)$$

$$\mathbf{T}_e = - \sum_{i=1}^n \frac{1}{2} \nabla_i^2, \quad (3.1b)$$

$$\mathbf{V}_{ne} = - \sum_{a=1}^N \sum_{i=1}^n \frac{Z_a}{|\mathbf{R}_a - \mathbf{r}_i|}, \quad (3.1c)$$

$$V_{ee} = \sum_{i=1}^n \sum_{j>i} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}, \quad (3.1d)$$

$$V_{nn} = \sum_{a=1}^N \sum_{b>a} \frac{Z_a Z_b}{|\mathbf{R}_a - \mathbf{R}_b|}, \quad (3.1e)$$

onde $Z_{a,b}$ são as cargas totais dos núcleos a e b, respectivamente, $\mathbf{R}_{a,b}$ são as coordenadas nucleares referentes aos núcleos a e b, \mathbf{r}_{ij} são as coordenadas eletrônicas referentes aos elétrons i e j, n é o número total de elétrons, N é o número total de núcleos e ∇_i são as derivadas em relação as coordenadas espaciais do elétron i. \mathbf{T} representa o operador de energia cinética e \mathbf{V} o operador de energia potencial. Este hamiltoniano (3.1a) compõe a equação de autovalores

$$\mathbf{H}_e u = E u. \quad (3.2)$$

Repare que V_{nn} , o potencial de repulsão entre os núcleos (3.1e), não depende das coordenadas eletrônicas e portanto atua apenas como uma constante na equação (3.2). V_{ee} (3.1d) correlaciona as coordenadas de pares de elétrons, o que torna (3.1a) não separável. Entretanto, se desconsiderássemos este termo, teríamos uma equação que poderia ser separada em n equações de átomos tipo hidrogenóides, cujas soluções são conhecidas como o produto de n orbitais de elétron-único hidrogenóides

$$u^{(0)} = f_1(\theta_1, r_1, \phi_1) f_2(\theta_2, r_2, \phi_2) \dots f_n(\theta_n, r_n, \phi_n),$$

onde cada orbital é descrito por

$$f_i = R_{nl}(r_i) Y_l^m(\theta_i, \phi_i),$$

onde R_{nl} são os polinômios de Laguerre e Y_l^m são os harmônicos esféricos para cada elétron. De fato, estes orbitais são spin-orbitais, ou seja, há uma contribuição espacial e de spin para o orbital eletrônico. Entretanto, como a equação de Schrödinger não lida explicitamente com o spin é possível considerar apenas a contribuição espacial dos orbitais. Fica implícito este fato no decorrer deste trabalho.

Então o *ansatz*¹ de Hartree foi escolher como solução da equação (3.2) um produto de funções de elétron-único do tipo

$$u = u_1(\theta_1, r_1, \phi_1) u_2(\theta_2, r_2, \phi_2) \dots u_n(\theta_n, r_n, \phi_n) \quad (3.3)$$

¹Palavra alemã que neste caso significa suposição, palpite, utilizada para descrever soluções de equações diferenciais verificadas *a posteriori*.

$$u_i = R_i(\mathbf{r}_i)Y_l^m(\theta_i, \phi_i),$$

onde R é uma função radial e Y_l^m são os harmônicos esféricos para cada elétron, de modo que as funções u_i minimizem a energia do sistema

$$\frac{\langle u_i | H_e | u_j \rangle}{\langle u_i | u_j \rangle} = E. \quad (3.4)$$

Nesta aproximação, cada função de elétron-único é chamada de “orbital atômico”(OA). Cada orbital é o análogo quântico da idéia clássica de órbita. O próximo passo de Hartree foi focar em cada elétron individualmente como se cada um estivesse imerso num campo gerado por todos os outros elétrons. Para a função 3.3, a densidade de probabilidade do elétron i é $|u_i|^2$. O potencial eletrostático de interação entre os elétrons 1 e 2, em unidades atômicas², é dado por

$$V_{12} = \frac{1}{r_{12}},$$

onde $r_{12} = |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|$. Fica implícito a partir deste ponto que o sistema de unidades utilizado é o sistema de unidades atômicas, isto é, as constantes \hbar e massa do elétron são igualadas à unidade.

Considerando o elétron 2 como uma distribuição de carga uniformemente distribuída, temos

$$V_{12} = \int \frac{\rho_2}{r_{12}} dv_2.$$

A densidade de carga associada à nuvem eletrônica gerada pela carga 2 é $\rho_2 = |u_2|^2$, portanto

$$V_{12} = \int \frac{|u_2|^2}{r_{12}}.$$

Adicionando os pares de interações de todos os elétrons com o elétron 1, teremos

²Ver apêndice A sobre unidades atômicas.

$$V_{12} + V_{13} + \cdots + V_{1n} = \sum_{j=2}^n \int \frac{|u_j|^2}{r_{1j}} dv_j.$$

Adicionando então o potencial atrativo entre o elétron 1 e cada núcleo, temos o potencial efetivo para cada elétron i

$$V_{efetivo} = V_{ee} + V_{ne},$$

$$V_i(r_i, \theta_i, \phi_i) = \sum_{j=2}^n \int \frac{|u_j|^2}{r_{1j}} dv_j - \sum_{a=1}^N \frac{Z_a}{r_{ia}}, \quad (3.5)$$

onde

$$r_{ia} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_a|$$

Outra aproximação feita por Hartree, além de representar a função de onda total como um produto de orbitais de elétron-único, foi assumir que o potencial efetivo atuando num elétron pode ser aproximado por uma função radial, ou seja, esfericamente simétrica. Esta idéia de que cada elétron está imerso num campo elétrico médio esfericamente simétrico gerado pelos outros elétrons constituintes do átomo é conhecida como “aproximação de campo-médio”.

$$V_i(r_i) = \frac{1}{4\pi} \iint V_i(r_i, \theta_i, \phi_i) \sin \theta_i d\theta_i d\phi_i. \quad (3.6)$$

Vale notar que a solução da equação de Schrödinger para o elétron i implica um conhecimento prévio de todas as funções u_j . Isto quer dizer que a função de onda de cada orbital deve ser estimada previamente por outro método.

Usamos então 3.6 para resolver equação de Schrödinger referente ao elétron i .

$$\left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + V_i(r_i) + V_{nn} \right) u'_i = \epsilon_i u'_i, \quad (3.7)$$

onde ϵ_i é a energia do orbital referente ao elétron i e u'_i é um orbital aprimorado para o elétron i , já que é provável que ele seja diferente do orbital estimado previamente por outro método.

Este procedimento é primeiramente realizado para o elétron $i = 1$. Em seguida, repete-se para o elétron $i = 2$, mas utilizando como contribuição da nuvem eletrônica referente ao elétron 1 o orbital aprimorado, $|u'_1|^2$, solução de 3.7 ao invés do orbital inicial $|u_1|^2$. Repete-se então este procedimento, utilizando em cada passo o orbital aprimorado obtido no cálculo anterior, até que se tenha calculado orbitais aprimorados e energias de todos os elétrons do sistema. Então recomeça-se o procedimento a partir do elétron 1, auto-consistentemente até que se obtenha a precisão desejada entre o orbital calculado numa iteração anterior e o orbital aprimorado calculado. Quando esta consistência for obtida, o conjunto final de orbitais dá a função de onda de campo auto-consistente de Hartree.

Para obter a energia total molecular, algumas considerações devem ser feitas. Quando foi calculada a energia para o elétron 1, a energia de repulsão entre o elétron 1 e os outros n elétrons é considerada aos pares, entre 1 e 2, 1 e 3, etc. Ao calcular a energia para o elétron 2, novamente a energia de repulsão é calculada entre pares de elétrons, 2 e 1, 2 e 3, etc. Vemos então que se simplesmente somássemos a energias calculadas de cada elétron, estaríamos considerando duplamente a repulsão entre os pares de elétrons. Portanto, para calcular a energia total molecular é preciso adicionar um termo de correção que subtrai a repulsão média entre os elétrons nos orbitais de Hartree

$$E_{mol} = \sum_{i=1}^n \epsilon_i - \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n \iint \frac{|u_i(i)|^2 |u_j(j)|^2}{r_{ij}} dv_i dv_j. \quad (3.8)$$

3.2 HARTREE - FOCK

Algumas considerações devem ser feitas sobre a formulação de Hartree. O princípio de exclusão de Pauli diz que dois férmions não podem ter os mesmos valores para todos os números quânticos simultaneamente, ou ainda, que para dois férmions idênticos, a função de onda que os descreve deve ser anti-simétrica³. A função de onda produto utilizada na formulação de Hartree não é anti-simétrica e portanto não obedece o princípio de exclusão

³Ver seção 1.1.3 sobre o princípio de exclusão de Pauli.

de Pauli. Isso pode ser corrigido escolhendo a função de onda total como um determinante da forma

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} u_1(1) & u_1(2) & \cdots & u_1(n) \\ u_2(1) & u_2(2) & \cdots & u_2(n) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ u_n(1) & u_n(2) & \cdots & u_n(n) \end{vmatrix}, \quad (3.9)$$

chamado de determinante de Slater, onde cada elemento representa uma função de onda de elétron-único e n é o número total de elétrons do sistema. Cada orbital é um produto entre uma componente espacial e outra de spin. É uma condição que as funções de onda sejam ortogonais. Como funções de spins diferentes são por definição ortogonais, resta apenas a condição de que os orbitais espaciais correspondentes a funções de mesmo spin sejam ortonormais. Assumiremos esta prerrogativa *a priori* durante o desenvolvimento teórico de todo este trabalho.

A formulação de Hartree-Fock considera a função de onda total como apenas um determinante de Slater. Portanto, precisamos calcular a energia de um único determinante da forma de (3.9). Podemos fazer isto da seguinte forma.

Considere o operador de anti-simetria

$$\mathcal{A} = \frac{1}{\sqrt{n!}} \sum_{p=0}^{n-1} (-1)^p \mathcal{P}, \quad (3.10)$$

onde \mathcal{P} é o operador que representa a permutação nas coordenadas espaciais. Podemos escrever então o determinante de Slater (3.9) em termos de (3.10)

$$\Psi = \mathcal{A}[u_1(1)u_2(2) \dots u_n(n)] = \mathcal{A}\Pi. \quad (3.11)$$

Neste ponto é conveniente definir algumas quantidades referentes ao hamiltoniano eletrônico (3.1a)

$$\mathbf{h}_i = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_{a=1}^N \frac{Z_a}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_a|}, \quad (3.12)$$

$$\mathbf{g}_{ij} = \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}, \quad (3.13)$$

$$\mathbf{H}_e = \sum_{i=1}^n \mathbf{h}_i + \sum_{j>i}^n \mathbf{g}_{ij} + \mathbf{V}_{nn}. \quad (3.14)$$

O operador \mathbf{h}_i descreve o movimento de um único elétron i no campo gerado por todos os núcleos da molécula e \mathbf{g}_{ij} é um operador que descreve a repulsão entre pares de elétrons. Podemos então escrever a expressão para a energia relacionada ao determinante de Slater

$$\begin{aligned} E &= \frac{\langle \Psi | \mathbf{H}_e | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \\ &= \frac{\langle \mathcal{A}\Pi | \mathbf{H}_e | \mathcal{A}\Pi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \\ &= \frac{1}{n!} \sum_{p=0}^{n-1} \sum_{q=0}^{n-1} (-1)^q (-1)^p \int \mathcal{P}_p \Pi^* \mathbf{H}_e \mathcal{P}_q \Pi d\tau_i \end{aligned} \quad (3.15)$$

Como \mathcal{A} comuta com \mathbf{H}^\ddagger , temos que

$$\begin{aligned} E &= \frac{1}{n!} \sum_{p=0}^{n-1} \sum_{q=0}^{n-1} (-1)^q (-1)^p \sum_{p=0}^{n-1} \int \Pi^* \mathbf{H}_e \mathcal{P}_p \mathcal{P}_q \Pi d\tau_i \\ &= \sum_{p=0}^{n-1} \int \Pi^* \mathbf{H}_e \mathcal{P}_p \Pi d\tau_i \\ &= \sum_{p=0}^{n-1} \langle \Pi | \mathbf{H}_e | \mathcal{P}\Pi \rangle \end{aligned} \quad (3.16)$$

Agora consideramos cada termo de (3.14) em (3.16). O operador de repulsão nuclear é independente das coordenadas eletrônicas e portanto pode ser imediatamente integrado e resulta numa constante.

$$\langle \Psi | \mathbf{V}_{nn} | \Psi \rangle = \mathbf{V}_{nn} \langle \Psi | \Psi \rangle = \mathbf{V}_{nn}$$

Considerações sobre a contribuição para a energia molecular do operador de elétron-único \mathbf{h}_i

$$\begin{aligned} \sum_i \langle \Pi | \mathbf{h}_i | \mathcal{P} \Pi \rangle &= \langle u_1(1)u_2(2) \dots u_n(n) | \mathbf{h}_i | u_1(1)u_2(2) \dots u_n(n) \rangle \\ &\quad - \langle u_1(1)u_2(2) \dots u_n(n) | \mathbf{h}_i | u_1(2)u_2(1) \dots u_n(n) \rangle + \text{outras permutações} \\ &= \langle u_1(1) | \mathbf{h}_1 | u_1(1) \rangle \langle u_2(2) | u_2(2) \rangle \langle u_3(3) | u_3(3) \rangle \dots \langle u_n(n) | u_n(n) \rangle \\ &\quad - \langle u_1(1) | \mathbf{h}_1 | u_2(1) \rangle \langle u_2(2) | u_1(2) \rangle \dots + \text{outras permutações} \\ &= \langle u_1(1) | \mathbf{h}_1 | u_1(1) \rangle + \langle u_2(2) | \mathbf{h}_2 | u_2(2) \rangle \end{aligned}$$

Os únicos termos que fornecem uma contribuição não-nula para a energia molecular são aqueles onde a operação de permutação realizada foi a identidade. Para aqueles cuja permutação foi diferente da identidade, a ortogonalidade das funções de onda de partículas em orbitais diferentes garante que suas contribuições sejam nulas.

Considerações sobre a contribuição para a energia molecular do operador de pares eletrônicos \mathbf{g}_{ij}

$$\begin{aligned} \sum_i \langle \Pi | \mathbf{h}_i | \mathcal{P} \Pi \rangle &= \langle u_1(1)u_2(2) \dots u_n(n) | \mathbf{g}_{ij} | u_1(1)u_2(2) \dots u_n(n) \rangle \\ &\quad - \langle u_1(1)u_2(2) \dots u_n(n) | \mathbf{g}_{ij} | u_1(2)u_2(1) \dots u_n(n) \rangle + \text{outras permutações} \\ &= \langle u_1(1)u_2(2) | \mathbf{g}_{12} | u_1(1)u_2(2) \rangle \dots \langle u_n(n) | u_n(n) \rangle \\ &\quad - \langle u_1(1)u_2(2) | \mathbf{g}_{12} | u_2(1)u_1(2) \rangle \dots \langle u_n(n) | u_n(n) \rangle \\ &\quad + \text{outras permutações} + \text{termos } i, j > 2 \end{aligned}$$

Podem ser definidas as quantidades

$$\langle u_i(i)u_j(j) | \mathbf{g}_{ij} | u_i(i)u_j(j) \rangle = \int \frac{|u_i(i)|^2 |u_j(j)|^2}{r_{ij}} d\tau_j = J_{ij} \quad (3.17)$$

e

$$\langle u_i(i)u_j(j) | \mathbf{g}_{ij} | u_j(i)u_i(j) \rangle = \int \frac{u_i^*(i)u_j^*(j)u_j(i)u_i(j)}{r_{ij}} d\tau_j = K_{ij}. \quad (3.18)$$

‡Ver apêndice B para detalhes sobre esta regra de comutação.

Estas matrizes (3.17) e (3.18) são chamadas de integrais de Coulomb e de Troca (do inglês exchange), respectivamente. Antes de calcular a energia total, vamos fazer uma consideração sobre a ortogonalidade dos spin-orbitais.

O termo de troca é um potencial não-local, que relaciona partículas idênticas ocupando o mesmo estado quântico. Levando em conta o spin-orbital na integral de troca, temos

$$\int \frac{u_i^*(i)u_j^*(j)u_j(i)u_i(j)}{r_{ij}} \chi_i^*(\sigma_i)\chi_j^*(\sigma_j)\chi_i(\sigma_j)\chi_j(\sigma_i)d\tau_j = \delta_{m_{s_i},m_{s_j}} \int \frac{u_i^*(i)u_j^*(j)u_j(i)u_i(j)}{r_{ij}} d\tau_j,$$

onde χ é a função que representa o spin, o que significa que o efeito de troca não existe a não ser entre partículas idênticas cujas funções de onda se sobrepõem.

Portanto, a energia molecular total fica

$$E = \sum_{i=1}^n h_i + \sum_{j>i=1}^n (J_{ij} - \delta_{m_{s_i},m_{s_j}} K_{ij}) + V_{nn}. \quad (3.19)$$

O objetivo agora é determinar um conjunto de orbitais que garanta que esta energia seja mínima. Isto é um problema variacional, isoperimétrico. Entretanto, este sistema possui um vínculo, que os orbitais devem ser ortonormais. Este vínculo pode ser introduzido como multiplicadores de Lagrange. Considerando que

$$\langle u_i | u_j \rangle = \delta_{ij} \quad \rightarrow \quad \langle u_i | u_j \rangle - \delta_{ij} = 0,$$

a introdução deste vínculo em (3.19) não altera o valor da energia. É conveniente definir neste ponto o operador de Fock

$$\mathbf{F}_i = h_i + \sum_{j>i} (J_{ij} - \delta_{m_{s_i},m_{s_j}} K_{ij}) \quad (3.20)$$

$$= h_i + \sum_{j>i} \mathbf{J}_j - \delta_{m_{s_i},m_{s_j}} \mathbf{K}_j, \quad (3.21)$$

onde foi definido

$$\mathbf{J}_i = \langle u_i(i) | \mathbf{g}_{ij} | u_i(i) \rangle \quad (3.22)$$

$$\mathbf{K}_i = \langle u_i(i) | \mathbf{g}_{ij} | u_j(i) \rangle \quad (3.23)$$

Podemos então escrever a energia molecular da forma

$$E = \sum_i \langle u_i(i) | \mathbf{F}_i | u_i(i) \rangle$$

e aplicar a condição para o cálculo variacional

$$\begin{aligned} E &= \sum_i \langle u_i(i) | \mathbf{F}_i | u_i(i) \rangle - \lambda_{ij} (\langle u_i(i) | u_j(j) \rangle - \delta_{ij}) = \min \\ &\langle u_i(i) | \underbrace{[\mathbf{F}_i | u_i(i) \rangle - \lambda_{ij} | u_j(j) \rangle]}_{=0} \rangle = \min \\ &\mathbf{F}_i | u_i(i) \rangle = \lambda_{ij} | u_j(j) \rangle \end{aligned} \quad (3.24)$$

Os multiplicadores de Lagrange podem ser escolhidos de forma a comporem uma matriz hermitiana. Devido a essa condição de hermiticidade da matriz, é possível então impor apenas a condição de normalidade dos orbitais que segue a condição de ortogonalidade. Isto porque uma matriz hermitiana pode ser diagonalizada por uma transformação unitária [12]. Neste caso, a matriz dos multiplicadores de Lagrange se torna diagonal e fisicamente representa as energias dos orbitais, pois são os valores esperados do operador de Fock

$$\begin{aligned} \lambda_{ii} &= \epsilon_i \\ \langle u_i | \mathbf{F}_i | u_i \rangle &= \epsilon_i \end{aligned}$$

Portanto (3.24) pode ser escrita como

$$\mathbf{F}_i | u_i(i) \rangle = \epsilon_i | u_i(i) \rangle. \quad (3.25)$$

A equação (3.25) é chamada de equação de Hartree-Fock. Ela difere da equação de Hartree pelo termo de troca, que surge com o uso de uma função de base escolhida como um determinante, ao invés de um produto direto. Assim como a equação de Hartree, resolvê-la para um determinado orbital i exige conhecimento de todos os outros orbitais $j \neq i$, e o procedimento iterativo também é semelhante ao de Hartree.

3.3 HARTREE – FOCK - Roothan

O *ansatz* de Hartree (3.3) para a solução da equação de Schrödinger (3.2) considera que o sistema em questão possua simetria esférica. Cada orbital de elétron-único é centrado no átomo e o núcleo é considerado como uma partícula pontual. Neste caso, é possível então integrar numericamente a equação de Schrödinger já que a única variável é o raio da órbita do elétron e portanto o problema é reduzido a apenas uma dimensão.

Entretanto, ao trabalhar com sistemas não-esféricos, como moléculas, a integração numérica deixa de ser eficiente e é necessário outro método capaz de descrever corretamente tais sistemas.

Além disso, o método numérico para resolver estes problemas é muito mais eficiente se as funções utilizadas tiverem uma forma analítica. Neste caso, a precisão dos resultados é suficientemente boa [3].

O esquema para resolver o problema de campo autoconsistente não-esférico foi desenvolvido por Roothaan em 1951 [19] e leva seu nome (método de Hartree-Fock-Roothaan), também conhecido como “combinação linear de orbitais atômicos” (LCAO).

A idéia de orbitais moleculares (OM) é uma extensão da teoria de configurações eletrônicas de Bohr de átomos para moléculas. Para cada elétron é designada uma função de onda molecular de elétron-único, que é o análogo quântico do conceito de orbitais eletrônicas. Cada função deste tipo pode ser escrita como uma combinação linear de orbitais atômicos

$$u_i = \sum_{k=1}^m \phi_k C_{ki}, \quad (3.26)$$

onde u_i é o i -ésimo orbital molecular, ϕ_k representa o k -ésimo orbital atômico e C_{ki} representa o coeficiente (ou peso) deste orbital atômico para o orbital molecular.

Escrevendo os orbitais moleculares (3.26) na equação de Hartree-Fock (3.25), temos

$$\mathbf{F}_i \sum_{k=1}^m C_{ki} \phi_k = \epsilon_i \sum_{k=1}^m C_{ki} \phi_k. \quad (3.27)$$

Usando da definição do operador de Fock (3.20), podemos fazer algumas considerações.

A contribuição para a energia molecular do operador de elétron-único

$$\int u_i^* \mathbf{h}_i u_i dv = \int \left(\sum_m C_{mi} \phi_m \right)^* \mathbf{h}_i \left(\sum_n C_{ni} \phi_n \right) dv. \quad (3.28)$$

Agrupando termos e escrevendo em notação de Dirac

$$\langle u_i | \mathbf{h}_i | u_i \rangle = \sum_{m,n} C_{mi}^* C_{ni} \langle \phi_m | \mathbf{h}_i | \phi_n \rangle. \quad (3.29)$$

É conveniente neste ponto utilizar uma notação matricial para escrever os operadores

$$\begin{aligned} \langle u_i | \mathbf{h}_i | u_i \rangle &= \sum_{m,n} C_{mi}^* \langle \phi_m | \mathbf{h}_i | \phi_n \rangle C_{ni} \\ &= \bar{C}_i^\dagger \bar{\mathbf{h}} \bar{C}_i \end{aligned} \quad (3.30)$$

Fazendo a mesma operação para a integral de Coulomb, temos

$$\langle u_j | \mathbf{J}_i | u_j \rangle = \langle u_i u_j | \mathbf{g}_{ij} | u_i u_j \rangle = \sum_{m,n,p,q} C_{mi}^* C_{nj}^* C_{pi} C_{qj} \langle \phi_m(i) \phi_n(j) | \mathbf{g}_{ij} | \phi_p(i) \phi_r(j) \rangle \quad (3.31a)$$

$$\langle u_j | \mathbf{K}_i | u_j \rangle = \langle u_i u_j | \mathbf{g}_{ij} | u_j u_i \rangle = \sum_{m,n,p,q} C_{mi}^* C_{nj}^* C_{pj} C_{qi} \langle \phi_m(i) \phi_n(j) | \mathbf{g}_{ij} | \phi_p(j) \phi_r(i) \rangle. \quad (3.31b)$$

Escrevendo em notação matricial, temos

$$\begin{aligned}\langle u_j | \mathbf{J}_i | u_j \rangle &= \sum_{m,n} C_{mj}^* \left[\int \phi_m^* \mathbf{J}_i \phi_n dv \right] C_{nj} \\ &= \bar{\mathbf{C}}_j^\dagger \bar{\mathbf{J}}_i \bar{\mathbf{C}}_j\end{aligned}\quad (3.32a)$$

$$\begin{aligned}\langle u_j | \mathbf{K}_i | u_j \rangle &= \sum_{m,n} C_{mj}^* \left[\int \phi_m^* \mathbf{K}_i \phi_n dv \right] C_{nj} \\ &= \bar{\mathbf{C}}_j^\dagger \bar{\mathbf{K}}_i \bar{\mathbf{C}}_j.\end{aligned}\quad (3.32b)$$

A condição de normalização das funções de onda eletrônicas, chamada de matriz de sobreposição (ou em inglês overlap), fica

$$\begin{aligned}\langle u_i | u_j \rangle &= \sum_{m,n} C_{mi}^* \langle \phi_m | \phi_n \rangle C_{nj} \\ &= \bar{\mathbf{C}}_i^\dagger \bar{\mathbf{S}} \bar{\mathbf{C}}_j = \delta_{ij}.\end{aligned}\quad (3.33)$$

O operador de Fock escrito na base matricial dos OM é conhecido como operador de Hartree-Fock-Roothaan (HFR)

$$\bar{\mathbf{F}} = \bar{\mathbf{h}} + \sum_{j>1} \bar{\mathbf{J}}_j - \bar{\mathbf{K}}_j.\quad (3.34)$$

O valor esperado do operador de HFR resulta na energia do sistema. Para que este operador tenha o melhor resultado, esta energia deve ser a mínima possível. Para isso, utilizamos o cálculo variacional e aplicamos o vínculo $\bar{\mathbf{C}}_i^\dagger \bar{\mathbf{S}} \bar{\mathbf{C}}_j = \delta_{ij}$, introduzindo-o como multiplicadores de Lagrange. Agora o parâmetro a ser variado são os coeficientes C_{ki} referente aos orbitais atômicos, e não os orbitais em si, como no método de Hartree-Fock. Desta forma, temos

$$E = \bar{\mathbf{C}}_i^\dagger \left[\underbrace{\sum_j \bar{\mathbf{F}} \bar{\mathbf{C}}_j + \lambda_{ij} (\bar{\mathbf{S}} \bar{\mathbf{C}}_j - \delta_{ij})}_{=0} \right] = \min\quad (3.35a)$$

$$\sum_j \bar{\mathbf{F}} \bar{\mathbf{C}}_j = \sum_j \lambda_{ij} \bar{\mathbf{S}} \bar{\mathbf{C}}_j.\quad (3.35b)$$

Utilizando os mesmos argumentos da seção 3.2, os multiplicadores de Lagrange λ_{ij} representam a energia do sistema. Portanto, podemos reescrever (3.35b) como

$$\bar{F}\bar{C} = \bar{S}\bar{C}\epsilon, \quad (3.36)$$

considerando o somatório em j incluído na matriz C .

A equação (3.36) é conhecida como equação de Hartree-Fock-Roothaan. É uma equação matricial de autovalores para vetores escritos numa base que não é ortonormal.

O procedimento para resolver estas equações também foi desenvolvido por Roothaan e é conhecido como método de “campo autoconsistente” (SCF). Para determinar

os coeficientes C_{ki} , a matriz de Fock precisa ser diagonalizada. Entretanto, o conhecimento dos elementos desta matriz implica que os coeficientes C_{ki} sejam conhecidos.

O método iterativo para a otimização dos coeficientes tem as seguintes etapas:

1. suposição inicial dos coeficientes \bar{C}_i a partir da configuração da molécula;
2. formação da matriz de Fock \bar{F} ;
3. diagonalização da matriz de Fock;
4. obtenção de nova matriz de coeficientes \bar{C} ;
5. repetir iterativamente a partir da etapa 2 até atingir a convergência desejada.

Este método SCF é um dos mais utilizados atualmente para resolver sistemas moleculares. Entretanto, para que a expansão (3.26) seja completa, ela deve ser infinita, o que é impossível de se implementar efetivamente. Portanto, o método de orbitais moleculares é aproximativo. Uma variedade de conjuntos de funções de base com números diversos de funções foram criados para reproduzir determinadas propriedades ou abrangendo grupos específicos de átomos.

No limite onde um conjunto de funções de base se aproxima de um conjunto completo, chamado CBS (*complete basis set*), o resultado obtido utilizando o método SCF é equivalente à função de onda obtida resolvendo a equação de Hartree-Fock.

3.4 COUPLED CLUSTER

A teoria de Hartree-Fock (HF) foi desenvolvida como um método variacional para resolver problemas de muitos elétrons utilizando uma aproximação de campo médio, ou seja, desprezando a energia de correlação entre os elétrons. Ela é consistente com tamanho e produz o melhor valor possível de energia dado certa função de base única de partícula independente. Outros métodos, chamado de multiconfiguracionais, utilizam mais de uma função de base de referência para a aproximação da função eletrônica exata. A energia de correlação é a diferença entre a energia exata não-relativística do estado fundamental de um sistema calculado com a aproximação de Born-Oppenheimer e o valor limite para a energia de Hartree-Fock [13]. A correlação eletrônica se torna importante em alguns sistemas e nestes casos precisa ser levada em consideração. Por exemplo, a energia de dissociação química em cristais ou moléculas são menores que as energias de correlação.

O método de *coupled cluster* (do inglês grupo acoplado) foi proposto inicialmente por Coester e Kummel [14] em 1958 e aprimorado por Cizek [15, 16] em 1966. É um método que leva em consideração a energia de correlação eletrônica.

Este método consiste em adotar a função de onda molecular como uma expansão completa em termos de funções de onda de elétron-único para estados excitados

$$\Psi = u_0 + \sum_{i,a} c_i^a u_i^a + \sum_{\substack{i<j \\ a<b}} c_{ij}^{ab} u_{ij}^{ab}, \quad (3.37)$$

onde os índices i, j, m e n indicam as excitações de um elétron i para um orbital virtual m e os índices duplos indicam excitações duplas i e j para m e n respectivamente e u_0 é a função de onda de Hartree-Fock. Esta expansão se dá até o termo que contém todas as excitações dos n de elétrons do sistema; c são coeficientes da expansão, chamados de amplitudes de cluster.

Dada uma função de onda de Hartree-Fock (HF) u_0 , podemos então definir um operador que realize tal expansão

$$\mathbf{u} = 1 + \sum_i \mathbf{u}_i + \sum_{i<j} \mathbf{u}_{ij} + \dots \quad (3.38)$$

$$\mathbf{u} |u_0\rangle = \left(1 + \sum_i \mathbf{u}_i + \sum_{i<j} \mathbf{u}_{ij} + \dots\right) u_0 = \psi$$

$$\mathbf{u}_{ij\dots n} = \sum_{a<b<\dots<n} c_{ij\dots n}^{ab\dots n} a_a^\dagger a_b^\dagger \dots a_n^\dagger a_n \dots a_j a_i, \quad (3.39)$$

onde a e a^\dagger são operadores de aniquilação e criação, respectivamente e 1 é o operador identidade. Os termos individuais \mathbf{u}_i , \mathbf{u}_{ij} , etc. geram chamadas correções 1-cluster, 2-cluster, etc. e descrevem a excitação de clusters (ou blocos, grupos) de elétrons da função de HF.

Entretanto, escrito da forma de (3.38), cada termo do operador pode então ser expandido novamente, gerando funções múltiplas de cluster. Portanto podemos definir um operador de cluster na forma exponencial, irreduzível e também completo. Considere a expansão em série da função exponencial

$$e^x = 1 + x + \frac{x^2}{2!} + \frac{x^3}{3!}.$$

Podemos denominar os operadores de excitação de $\mathbf{T} = \mathbf{T}_i$, onde o índice i indica a ordem da excitação (simples, dupla, tripla, etc.). Considerando que $\mathbf{T} = \sum_{i=1}^n \mathbf{T}_i$ e os diferentes \mathbf{T}_i comutam [17], portanto podemos escrever

$$e^{\mathbf{T}} = 1 + \mathbf{T}_1 + (\mathbf{T}_2 + \frac{1}{2!}\mathbf{T}_1^2) + (\mathbf{T}_3 + \mathbf{T}_2\mathbf{T}_1 + \frac{1}{6}\mathbf{T}_1^3) + \dots \quad (3.40)$$

$$= 1 + \sum_{i=1}^n \mathbf{u}_i + \sum_{i<j}^n \left(\frac{1}{2!}\mathbf{u}_i\mathbf{u}_j + \mathbf{u}_{ij} \right) + \quad (3.41)$$

$$\sum_{i<j<k}^n \left(\frac{1}{6}\mathbf{u}_i\mathbf{u}_j\mathbf{u}_k + (\mathbf{u}_i\mathbf{u}_{jk} + \mathbf{u}_j\mathbf{u}_{ik} + \mathbf{u}_k\mathbf{u}_{ij}) + \mathbf{u}_{ijk} \right) + \dots$$

onde n é o número de elétrons do sistema e portanto o número máximo de possíveis excitações. Portanto, a expansão de cluster fica

$$|\Psi\rangle = e^{\mathbf{T}} |u_0\rangle \quad (3.42)$$

e a equação de Schrödinger com esta função de onda fica

$$\mathbf{H}_e e^{\mathbf{T}} |u_0\rangle = E e^{\mathbf{T}} |u_0\rangle. \quad (3.43)$$

A generalidade das funções de cluster permite que as correlações entre os elétrons sejam levadas em consideração [17], o que não é possível numa função de onda de partícula

única. O fato de o operador ser uma expansão em série garante sua extensividade com o número de elétrons do sistema, ou seja, a energia obtida por este método cresce em escala proporcional ao tamanho molecular [18].

Vamos calcular a energia de um sistema pelo método variacional com os operadores de cluster. Usando (3.37) para resolver a equação de Schrödinger (3.43)

$$\begin{aligned} E &= \frac{\langle \psi | \mathbf{H}_e | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} = \frac{\langle e^{\mathbf{T}} u_0 | \mathbf{H}_e | e^{\mathbf{T}} u_0 \rangle}{\langle e^{\mathbf{T}} u_0 | e^{\mathbf{T}} u_0 \rangle} \\ &= \frac{\langle (1 + \mathbf{T}_1 + \dots) u_0 | \mathbf{H}_e | (1 + \mathbf{T}_1 + \dots) u_0 \rangle}{\langle (1 + \mathbf{T}_1 + \dots) u_0 | (1 + \mathbf{T}_1 + \dots) u_0 \rangle}. \end{aligned}$$

A expansão em série do operador de cluster no numerador e denominador pelo modo variacional produz termos não nulos até ordem n [6], o que torna este método impraticável para sistemas com um número grande de elétrons. É de costume então fazer a transformação de similaridade do operador hamiltoniano, multiplicando (3.43) por $e^{-\mathbf{T}}$ pela esquerda

$$E |u_0\rangle = e^{-\mathbf{T}} \mathbf{H}_e e^{\mathbf{T}} |u_0\rangle. \quad (3.44)$$

Como $e^{\mathbf{T}}$ é um operador de excitação, $e^{-\mathbf{T}}$ passa a ser um operador de desexcitação que atua na função de onda de HF pela esquerda. Multiplicando (3.44) por $\langle u_0 |$

$$E = \langle u_0 | e^{-\mathbf{T}} \mathbf{H}_e e^{\mathbf{T}} | u_0 \rangle. \quad (3.45)$$

Neste caso, o operador $e^{-\mathbf{T}}$ tenta produzir uma desexcitação na função de onda de HF. Como isto não é possível, o único termo não nulo é a identidade. Como o hamiltoniano tem operadores de no máximo dois elétrons, o operador de cluster $e^{\mathbf{T}}$ em (3.45) terá expansão até \mathbf{T}_2

$$E = \langle u_0 | \mathbf{H}_e (1 + \mathbf{T}_1 + \mathbf{T}_2 + \frac{1}{2} \mathbf{T}_1^2 | u_0 \rangle \quad (3.46)$$

$$= \langle u_0 | \mathbf{H}_e | u_0 \rangle + \langle u_0 | \mathbf{H}_e | \mathbf{T}_1 u_0 \rangle + \langle u_0 | \mathbf{H}_e | \mathbf{T}_2 u_0 \rangle + \frac{1}{2} \langle u_0 | \mathbf{H}_e | \mathbf{T}_1^2 u_0 \rangle. \quad (3.47)$$

O primeiro termo do lado direito da última equação é a energia de HF, que será rotulada de E_0 . O primeiro elemento de matriz, de acordo com o teorema de Brillouin (ver apêndice C), é zero e o segundo e terceiro elementos de matriz são as integrais de dois elétrons sobre os orbitais moleculares

$$E = E_0 + \sum_{\substack{i < j \\ a < b}} (c_{ij}^{ab} + c_i^a c_j^b - c_i^b c_j^a) (\langle u_i u_j | \mathbf{g}_{ij} | u_a u_b \rangle - \langle u_i u_j | \mathbf{g}_{ij} | u_b u_a \rangle) \quad (3.48)$$

As amplitudes de cluster podem ser calculadas realizando a projeção de determinado estado excitado em (3.43)

$$\begin{aligned} \langle u_i^a | e^{-\mathbf{T}} \mathbf{H}_e e^{\mathbf{T}} | u_0 \rangle &= 0 \\ \langle u_{ij}^{ab} | e^{-\mathbf{T}} \mathbf{H}_e e^{\mathbf{T}} | u_0 \rangle &= 0 \\ \langle u_{ijk}^{abc} | e^{-\mathbf{T}} \mathbf{H}_e e^{\mathbf{T}} | u_0 \rangle &= 0 \end{aligned}$$

CAPÍTULO 4

4 FUNÇÕES DE BASE

A resolução da equação de Schrödinger, da equação de Hartree-Fock ou da equação de *cluster* (e também outros métodos) consiste em obter conjuntos de autovalores e autofunções para sistemas multieletrônicos. Em particular, as autofunções contém toda a informação necessária para descrever o sistema.

Entretanto, resolver estas equações e determinar as autofunções e autovalores é uma tarefa muito complicada computacionalmente. O fato dos orbitais de elétron-único não terem uma forma analítica implica que tais funções devem ser integradas numericamente produzindo tabelas de valores. Este é um trabalho custoso, até mesmo para as máquinas modernas, e sua precisão é limitada.

A aproximação de orbitais moleculares, introduzida por Roothaan¹ ao cálculo SCF, aliada ao conceito de orbitais tipo Slater e gaussiano, procura minimizar estes problemas, permitindo o cálculo de energias com precisão arbitrária em relação ao limite de Hartree-Fock. Este capítulo versa sobre estes conceitos essenciais para o cálculo de sistemas multieletrônicos.

4.1 ORBITAIS DE SLATER

Um tipo de orbital atômico proposto por Slater leva seu nome, orbitais do tipo Slater, ou STO (do inglês Slater-type orbitals). De fato, não são soluções gerais da equação de Schrödinger para um átomo qualquer, mas sim aproximações para serem utilizadas com o método de combinação linear de orbitais atômicos (LCAO). Slater propôs que a parte radial das funções de base para qualquer átomo pode ser escrita da forma [20]

$$r^{n-1} e^{-Z\frac{r}{n}}, \quad (4.1)$$

onde n é o número quântico principal, Z é o número atômico, s é uma constante de caroço e r é a distância em módulo do elétron ao núcleo. A forma completa e normalizada da

¹Ver capítulo 3.3 sobre a teoria de Hartree-Fock-Roothaan.

função de onda de Slater é

$$\begin{aligned}\psi_{STO}(r, \theta, \phi) &= C_n Y_l^m(\theta, \phi) r^{n-1} e^{-\zeta r} \\ C_n &= (2\zeta)^n \sqrt{\frac{2\zeta}{(2n)!}} \\ \zeta &= \frac{Z - s}{n},\end{aligned}\tag{4.2}$$

onde C_n é uma constante de normalização, $Y_l^m(\theta, \phi)$ são os harmônicos esféricos e ζ é chamado de expoente de Slater.

Repare que a solução radial da equação de Schrödinger para o átomo de hidrogênio são os polinômios de Laguerre, ou seja, há uma dependência polinomial em r . A aproximação de Slater reduz à uma dependência linear em r . Isto altera os nodos da função e portanto a descrição do sistema fica incorreta. Entretanto, Slater se baseou no trabalho de Zener [21, 22] que concluiu que os nodos da função de onda radial não são importantes e descrevem apenas regiões muito próximas do núcleo. Portanto, Slater decidiu eliminar os nodos da sua descrição tratando de elétrons à grandes distâncias nucleares.

Uma representação correta de um sistema multi-eletrônico requer uma combinação linear de diversos STO [23]. A dependência exponencial destas funções garante uma rápida convergência com o aumento do número de funções combinadas. Entretanto, o cálculo de integrais de pares eletrônicos com estas funções não pode ser realizado analiticamente [6]. Isto eleva o custo computacional e torna seu uso muito limitado, salvo em alguns sistemas pequenos.

4.2 ORBITAIS GAUSSIANOS

Outro tipo de orbital atômico é chamado de orbital gaussiano, ou GTO (do inglês gaussian-type orbitals). Boys propôs, em 1950, utilizar funções radiais do tipo gaussianas [24] ao invés de simples exponenciais, como nas funções de Slater. GTOs são funções que podem ser escritas nas formas polar e cartesiana, respectivamente

$$\psi_{GTO}(r, \theta, \phi) = C_n Y_l^m(\theta, \phi) r^{2(n-1)-l} e^{-\alpha r^2} \quad (4.3)$$

$$\psi_{GTO}(x, y, z) = N_i N_j N_k x^i y^j z^k e^{-\alpha r^2}, \quad (4.4)$$

$$C_n = \left[\frac{2^{2n}(n-1)!}{2n-1} \left(\frac{(2\alpha)^{2n+1}}{\pi} \right)^{1/2} \right]^{1/2},$$

$$N_{(i,j,k)} = \left[\frac{(2(i,j,k)-1)!!}{\alpha^{(i,j,k)}} \left(\frac{\pi}{\alpha} \right)^{-1/2} \right]^{1/2},$$

onde C_n e $N_{(i,j,k)}$ são constantes de normalização, α é chamado de expoente gaussiano, r é a distância em módulo do elétron ao núcleo, n é o número quântico principal, x , y e z são coordenadas cartesianas referente ao núcleo avaliado e i , j e k são valores das componentes respectivas do número quântico azimutal l . A soma destas componentes determina o tipo de orbital, por exemplo, $i + j + k = 0$ é um orbital s ; $i + j + k = 1$ é um orbital p e assim por diante.

É possível notar que a forma esférica não possui dependência direta com o número quântico principal. Isto porque cada orbital s (1s, 2s, etc.) é uma combinação linear das funções GTO do tipo $e^{-\alpha r^2}$; cada orbital p é uma combinação linear do tipo $x e^{-\alpha r^2}$ e assim por diante. Os GTOs cartesianos formam um conjunto completo de funções [23].

Ambas as representações (esférica e cartesiana) podem parecer semelhantes, mas há uma diferença sutil. Para cada valor de l há $2l + 1$ harmônicos esféricos. Por exemplo, para $l = 2$, ou seja, para o orbital d , há Y_2^2 , Y_2^1 , Y_2^0 , Y_2^{-1} e Y_2^{-2} , ou seja, cinco funções esféricas. Entretanto, na representação cartesiana há seis funções, sendo elas x^2 , y^2 , z^2 , xy , xz e yz . É possível fazer 5 combinações lineares das funções cartesianas que representam o mesmo comportamento angular das funções esféricas, sendo elas xy , xz , yz , $x^2 - y^2$ e $3z^2 - r^2$ [23]. Uma sexta combinação ainda pode ser feita equivalente ao orbital $3s$ $x^2 + y^2 + z^2$. De maneira semelhante, as 10 funções cartesianas para o orbital f podem ser transformadas em 7 funções esféricas equivalentes. A contração das funções cartesianas, escritas da forma esférica, pode gerar um ganho considerável de tempo computacional para sistemas contendo vários orbitais de momento angular elevado.

Outra diferença importante entre os STO e os GTO são seus comportamentos em distâncias perto da origem e longe da origem. A função exponencial do orbital de Slater tem uma derivada descontínua na origem enquanto a função gaussiana possui derivada contínua e nula, o que consequentemente leva a problemas na representação correta da região nuclear dos GTO. A dependência em r^2 dos GTO “cai” muito mais rapidamente que os STO, que possuem dependência linear em r . Por consequência, o comportamento da função de onda longe da origem também não é corretamente representado por funções gaussianas. No gráfico a seguir, ambas as funções estão representadas.

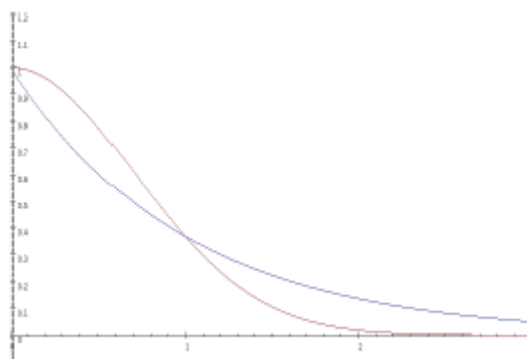


Figura 4.1 – Representação das funções exponencial e gaussiana. A função gaussiana é representada pela linha vermelha e a função exponencial é representada pela linha azul.

Portanto, a idéia geral é que são necessárias uma combinação linear de diversas funções GTO para descrever uma STO, o que pode parecer uma desvantagem. Entretanto, as integrais de troca e de Coulomb são efetivamente integrais de quatro centros, dois para cada par de elétrons. Este tipo de função não possui solução analítica e portanto o custo computacional é mais alto. Entretanto, é uma propriedade de funções gaussianas que o produto de duas delas com origens em pontos diferentes é, a menos de uma constante, uma outra função gaussiana em um outro centro. Desta forma, as integrais de quatro centros podem ser todas reduzidas a integrais de dois centros, que possuem solução analítica.

4.3 PSEUDOPOTENCIAL

Em sistemas contendo átomos com muitos elétrons, o custo computacional necessário para resolver as integrais de dois centros é muito elevado. Muitas destas integrais envolvem funções de base que representam orbitais referentes a elétrons considerados de caroço, ou seja, aqueles que não estão na camada de valência. Estes elétrons em particular não são importantes para descrever propriedades químicas [6], já que tais propriedades são referentes à troca entre elétrons de valência.

Para átomos da metade inferior da tabela periódica, ou melhor, da quinta linha em diante, os elétrons de caroço também começam a apresentar efeitos relativísticos significativos. A correção relativística para a massa do elétron é dada por

$$m = \frac{m_e}{\sqrt{1 - \left(\frac{v}{c}\right)^2}}, \quad (4.5)$$

onde m é a massa relativística do elétron, m_e é a massa de repouso do elétron, v é a velocidade do elétron e c é a velocidade da luz. A energia do elétron 1s é proporcional ao número atômico

$$E \propto -\frac{Z^2}{2}.$$

De acordo com o teorema do virial

$$E = -T \quad \frac{Z^2}{2} = \frac{1}{2}mv^2$$

$$\therefore v \propto Z$$

Em unidades atômicas, a velocidade da luz é o inverso da constante hiperfina e portanto a correção para a massa do elétron 1s é dada por

$$m = \frac{m_e}{\sqrt{1 - \left(\frac{Z}{137.036}\right)^2}}. \quad (4.6)$$

Em termos energéticos, a correção relativística é da ordem de grandeza da energia de correlação eletrônica para $Z \sim 10$ e comparável à energia de troca para $Z \sim 50$ [6]. Em relação à geometria dos orbitais, a correção relativística começa a ser relevante para átomos com número atômico maior que 36 e passa a ser essencial para metais pesados (lantanídeos, actinídeos, etc.).

É possível modelar os elétrons de caroço por uma função conveniente de forma a diminuir o número de integrais a serem calculadas e também que leve em conta a correção relativística necessária. Esta função é conhecida por “pseudopotencial” (PP), ou do inglês “*effective core potential*” (ECP).

O procedimento para a obtenção de um PP tem 4 etapas:

1. gerar uma função de onda para o sistema descrevendo todos os elétrons;
2. substituir os orbitais de valência por um conjunto de orbitais que não contenham nodos, chamados de pseudo-orbitais;
3. substituir os orbitais de caroço por um potencial analítico parametrizável que seja função da distância elétron-núcleo, por exemplo funções de Bessel ou gaussianas; efeitos relativísticos podem ser incluídos nesta etapa;

4. ajustar os parâmetros do potencial de tal forma que as soluções da equação de Schrödinger (ou Dirac) produzam pseudo-orbitais que coincidam com os orbitais de valência da função de onda na qual todos os elétrons foram considerados.

Para sistemas que utilizam funções gaussianas para descrever os orbitais de valência é natural que também usem funções gaussianas para descrever o PP. Como estas são funções contínuas, não há um limite para a extensão do potencial de caroço e a qualidade do PP é determinada pelo número de elétrons escolhidos para serem representados por um potencial.

CAPÍTULO 5

5 PROPRIEDADE ÓPTICA

Este capítulo trata de propriedades ópticas lineares e não-lineares de moléculas, que surgem na presença de um campo elétrico externo. Neste trabalho foram utilizados campos elétricos estáticos.

A expansão multipolar da energia eletrostática referente a uma determinada distribuição de carga $\rho(\mathbf{r})$ para uma molécula no vácuo é escrita da forma [6]

$$E_0 = q\chi - \boldsymbol{\mu}_0 \mathbf{E} - \frac{1}{2} \mathbf{Q} \mathbf{E}' - \dots, \quad (5.1)$$

onde q é a quantidade de carga da distribuição, χ é o potencial elétrico, $\boldsymbol{\mu}_0$ é o momento de dipolo elétrico permanente, \mathbf{Q} é o momento de quadrupolo, \mathbf{E} é o campo elétrico gerado pela distribuição e \mathbf{E}' é o seu gradiente.

Ao aplicar um campo elétrico externo \mathbf{F} à esta distribuição de carga, a energia (5.1) sofrerá uma perturbação. Portanto, ela pode ser escrita como uma expansão em série de Taylor em torno da origem

$$E(\mathbf{F}) = E_0 + \frac{\partial E}{\partial \mathbf{F}} \mathbf{F} + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 E}{\partial \mathbf{F}^2} \mathbf{F}^2 + \frac{1}{6} \frac{\partial^3 E}{\partial \mathbf{F}^3} \mathbf{F}^3 + \dots \quad (5.2)$$

Assim como a energia é perturbada na presença de um campo elétrico, as outras quantidades da expansão multiplar também são. Portanto, também podem ser escritas como uma expansão em série de Taylor. Em particular, essa perturbação do momento de dipolo é conhecida como momento de dipolo induzido, e é escrito da forma

$$\boldsymbol{\mu}(\mathbf{F}) = \boldsymbol{\mu}_0 + \boldsymbol{\alpha} \mathbf{F} + \frac{1}{2} \boldsymbol{\beta} \mathbf{F}^2 + \dots \quad (5.3)$$

Os coeficientes $\boldsymbol{\alpha}$ e $\boldsymbol{\beta}$ da expansão (5.3) são conhecidos respectivamente por tensores de polarizabilidade e primeira hiperpolarizabilidade de dipolo. Comparando as equações (5.2) e (5.1), podemos inferir que o momento de dipolo induzido é a derivada da energia em relação ao campo externo aplicado

$$\boldsymbol{\mu} = -\frac{\partial E(\mathbf{F})}{\partial \mathbf{F}}. \quad (5.4)$$

Portanto, derivando (5.2), desconsiderando termos de ordens superiores, temos que

$$\boldsymbol{\mu} = -\frac{\partial E(\mathbf{F})}{\partial \mathbf{F}} = -\frac{\partial E}{\partial \mathbf{F}} - \frac{\partial^2 E}{\partial \mathbf{F}^2} \mathbf{F} - \frac{1}{2} \frac{\partial^3 E}{\partial \mathbf{F}^3} \mathbf{F}^2 - \dots \quad (5.5)$$

Comparando (5.5) com (5.3), podemos inferir que

$$\boldsymbol{\mu}_0 = -\frac{\partial E(\mathbf{F})}{\partial \mathbf{F}}; \quad \boldsymbol{\alpha} = -\frac{\partial^2 E(\mathbf{F})}{\partial \mathbf{F}^2}; \quad \boldsymbol{\beta} = -\frac{\partial^3 E(\mathbf{F})}{\partial \mathbf{F}^3}. \quad (5.6)$$

5.1 POLARIZABILIDADE

O tensor de polarizabilidade $\boldsymbol{\alpha}$ representa a resposta linear do momento de dipolo induzido à presença do campo elétrico externo

$$\boldsymbol{\mu} = \boldsymbol{\alpha} \mathbf{F}. \quad (5.7)$$

É um coeficiente que representa a capacidade de distorção da distribuição eletrônica $\rho(\mathbf{r})$ em relação ao campo elétrico aplicado. Esta função de resposta é um tensor de segunda ordem e relaciona o sinal de entrada (\mathbf{F}) e o sinal de saída ($\boldsymbol{\mu}$), caracterizados por uma resposta de pulso ($\boldsymbol{\alpha}$) [25]. A polarizabilidade é considerada uma propriedade óptica linear e é o análogo microscópico do índice de refração de um material. Ambos são relacionados através da fórmula de Lorentz-Lorenz [26]

$$\frac{n^2 - 1}{n + 2} = \frac{4\pi}{3} N \bar{\alpha}, \quad (5.8)$$

onde n é o índice de refração do material, N é o número de moléculas por unidade de volume e $\bar{\alpha}$ é a polarizabilidade média.

Numa descrição mais geral, a polarizabilidade possui um efeito memória, ou seja, depende da diferença de tempo entre a aplicação do campo elétrico e a medida do momento de dipolo. Após um tempo longo o bastante sem a presença de um campo externo, este efeito deixa de ser relevante.

A polarizabilidade média é definida como o traço do tensor de polarizabilidade dividido pelo número de termos do traço [28]

$$\bar{\alpha} = \frac{1}{3} \text{tr} \begin{pmatrix} \alpha_{11} & \alpha_{12} & \alpha_{13} \\ \alpha_{21} & \alpha_{22} & \alpha_{23} \\ \alpha_{31} & \alpha_{32} & \alpha_{33} \end{pmatrix} = \frac{1}{3}(\alpha_{11} + \alpha_{22} + \alpha_{33}). \quad (5.9)$$

É importante lembrar que o tensor de polarizabilidade é hermitiano [25] e para matrizes hermitianas o traço é conservado. Portanto, diagonalizar a matriz não altera o valor da polarizabilidade média.

A anisotropia da polarizabilidade é definida como [28]

$$\Delta\alpha = \frac{3}{2} \sum_{ij} (\alpha_{ij} - \bar{\alpha}\delta_{ij}), \quad (5.10)$$

onde δ_{ij} é o delta de Kroenecker.

É possível encontrar polarizabilidades para todos os momentos de multipolo. Neste trabalho foram calculadas apenas as polarizabilidades do momento de dipolo para campos externos estáticos.

5.2 PRIMEIRA HIPERPOLARIZABILIDADE

A primeira hiperpolarizabilidade β representa a resposta quadrática (não-linear) do momento de dipolo induzido à aplicação de dois campos elétricos externos

$$\boldsymbol{\mu} = \beta \mathbf{F}^2. \quad (5.11)$$

É um tensor de terceira ordem. Em analogia com a polarizabilidade, também pode ser interpretada como a função de resposta do sistema em relação ao sinal aplicado. Numa descrição geral, depende da diferença de tempo entre a aplicação do campo elétrico e a medida do momento de dipolo. Após um tempo longo o bastante sem a presença dos campos externos, este efeito deixa de ser relevante.

Considere dois campos externos agindo sobre o material

$$\mathbf{F} = F_1 + F_2.$$

A resposta medida em (5.11) é dada por

$$\boldsymbol{\mu} = \beta F_1 F_1 + \beta F_2 F_2 + \beta F_1 F_2 + \beta F_2 F_1.$$

É possível encontrar primeiras hiperpolarizabilidades para todos os momentos de multipolo. Neste trabalho foram calculadas apenas as primeiras hiperpolarizabilidades do momento de dipolo na presença de campos eletrostáticos.

CAPÍTULO 6

6 DETALHES COMPUTACIONAIS

Os cálculos deste trabalho foram realizados no nível de teoria de Hartree-Fock (HF) e *coupled cluster* com simples e duplas calculadas exatamente e triplas calculadas por teoria da perturbação (CCSD(T)). O cálculo das hiperpolarizabilidades foi realizado no nível CCSD, pois o método anterior não possui gradientes analíticos [30]. Entretanto, a diferença de energias sem a adição das triplas foi inferior a 0,0007%, portanto os cálculos neste caso foram considerados equivalentes.

O método CCSD(T) foi escolhido por ser um método robusto e muito utilizado neste tipo de cálculo. Ele é superior ao método CI equivalente (interação de configurações) por ser um método extensivo, isto é, os resultados obtidos não dependem de características intrínsecas do sistema. Em comparação com o método QCISD(T), a necessidade computacional de ambos é similar [6]. Entretanto, o método QCISD(T) é menos completo que o CCSD(T), apesar de ambos apresentarem desempenho semelhante [31].

O programa utilizado para realizar os cálculos foi o GAMESS-UK [30].

Funções de Base

Neste trabalho procurou-se sugerir uma função de base que apresentasse bons resultados e tivesse um menor custo computacional em comparação com outra função equivalente da literatura. Para isto, o procedimento adotado foi escolher uma função de base da literatura que fosse pequena e utilizá-la como substrato, adicionando funções de polarização e difusas.

Em princípio, duas funções eram candidatas para serem substratos, a função de Pople 6-311G [32, 33, 34] e a função de Ahlrichs TZV [35, 36] (do inglês *Triple Zeta Valence*, ou valência triplo zeta). A função escolhida como substrato foi a função de Ahlrichs, por apresentar uma boa contração referente aos elétrons do caroço (core) e não possuir funções adicionais de polarização. Além disso, o cálculo com esta função apresentou uma energia mais baixa que o cálculo com a função de Pople. Também um fator negativo da função 6-311G é que ela possui orbitais híbridos sp, ou seja, ambas funções s e p com o mesmo expoente, o que diminui a qualidade do cálculo.

O bromo é o maior átomo presente nesta molécula, portanto é o que exige mais funções para ser corretamente descrito e por conseguinte demanda maior desempenho computacional. Por este motivo, uma segunda função foi elaborada, substituindo a função de Ahlrichs para o bromo pela função Stuttgart ECP [37] (do inglês *effective core potential*) que substitui 28 elétrons de caroço por um pseudopotencial. Além disso, esta função inclui

efeitos relativísticos. Ela foi escolhida entre outras funções do mesmo tipo por resultar em uma menor energia no cálculo de ponto-único (SP, do inglês *single point*) entre todas as candidatas e também apresentou resultados mais coerentes com os valores experimentais. Foram elas LANDL2DZ [38], CRENBL [39] e SBKJC VDZ [40].

Então foram adicionadas funções de polarização e funções difusas às funções subtrato. O método escolhido para encontrar os expoentes das funções difusas foi o *even-tempered* (do inglês “igualmente”, ou “balanceadamente temperado”), definido como

$$\zeta_i = \alpha\beta^i,$$

onde zeta é o expoente da i -ésima gaussiana primitiva e α e β são constantes.

As funções de polarização foram escolhidas da literatura, mais especificamente do endereço eletrônico *Basis Set Exchange* [41], e adicionadas a cada átomo. Em particular, foram escolhidas 2 funções para o hidrogênio e para o oxigênio, enquanto para o bromo a mesma polarização foi usada em todos os casos. Para os átomos O e H, foram escolhidas as funções de polarização de Pople(2df,2pd)[42] e (3df,3pd)[42] e para o Br foi escolhida a polarização de Binning-Curtiss(df) [43].

Portanto é razoável separar os resultados em grupos baseado em qual função de polarização foi utilizada e se o pseudopotencial foi incluído ou não. Desta forma, aqueles com a função Pople(2df,2pd) foram denominados de tipo 1 e os Pople(3df,3pd) de tipo 2, e sem o pseudopotencial de A e com pseudopotencial de B para facilitar posteriores referências.

Função A: foram construídas com o subtrato de Ahlrichs TZV em todos os centros, o que implica uma contração (5s)[3s] para H, (11s6p)[5s3p] para O e (17s13p6d)[6s5p2d] para o Br, 48 CGTF (do inglês *contracted gaussian-type function*, ou funções do tipo gaussiana contraídas) 5D, ou seja, descritas em coordenadas esféricas. As subclassificações H, O e Br se referem à adição consecutiva de funções de polarização aos respectivos átomos. As seguintes subclassificações + e ++ se referem à adição de uma ou duas funções difusas, respectivamente, após feita a polarização de todos os átomos. Portanto, a função final A1++ tem contração (7s4p1d)[5s4p1d] para H, (13s8p4d1f)[7s5p4d1f] para O e (19s15p9d1f)[8s7p5d1f] para Br, 132 CGTF, 5D/7F A2++ tem uma contração (9s5p1d)[7s5p1d] para H, (15s10p5d1f)[9s7p5d1f] para O e (19s15p9d1f)[8s7p5d1f] para Br, 150 CGTF, 5D/7F. Funções difusas adicionais precisaram ser adicionadas juntamente com as funções de polarização neste caso para balancear a função final.

Função B: construídas com o subtrato de Ahlrichs TZV para o O e H. No bromo foi utilizado o pseudopotencial de Stuttgart. A contração para o H e O são as mesmas da função A, mas a função para o Br tem a contração (4s5p)[2s3p], 28 CGTF, 5D. A função final B1++ tem a contração , 82 CGTF, 5D/7F. A função B2++ , 100 CGTF, 5D/7F. Funções difusas adicionais precisaram ser adicionadas com as funções de polarização neste caso para balancear a função final.

CAPÍTULO 7

7 RESULTADOS E DISCURSSÃO

Todos os resultados dos cálculos realizados neste trabalho podem ser encontrados no apêndice E. Nas seções subsequentes, tais resultados serão apresentados em tabelas menores no decorrer do texto conforme sua relevância para a discussão. Os resultados experimentais e teóricos das referências [44], [46] e [45] e calculado com a função de Dunning cc-pVQZ estão presentes na tabela E.5. Os tempos computacionais de cada cálculo referentes aos métodos CCSD e CCSD(T) estão dispostos nas tabelas E.6 e E.7 e são referentes ao tempo total de CPU (*computational processing unit*).

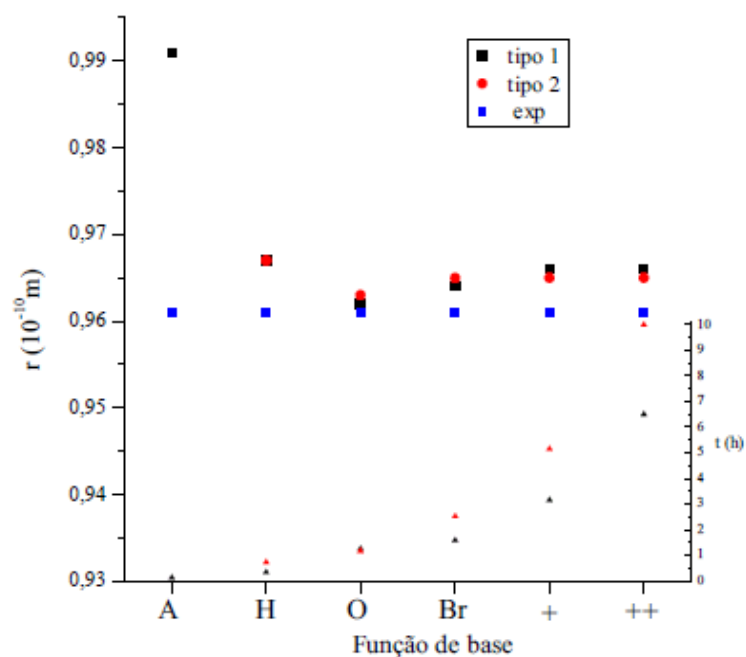
É conveniente separar os resultados em 4 grupos e analisá-los separadamente. São eles: estruturas de equilíbrio e momento de dipolo, frequências harmônicas, polarizabilidade e hiperpolarizabilidade. Isto se deve às rotinas implementadas pelo programa utilizado, que calcula estas propriedades separadamente.

7.1 ESTRUTURA DE EQUILÍBRIO E MOMENTO DE DIPOLO

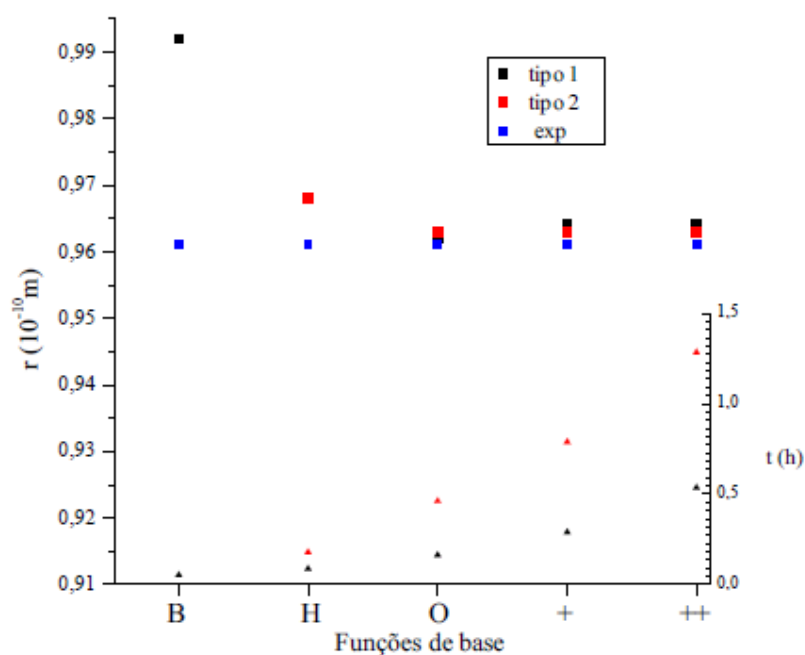
Compreende-se por estruturas de equilíbrio as distâncias interatômicas, ângulo da molécula e constantes rotacionais em suas respectivas configurações de equilíbrio. Os valores calculados foram obtidos a partir de otimização da geometria molecular.

Alguns destes resultados estão representados nos gráficos a seguir.

Cada gráfico possui 3 escalas, das quais a escala inferior corresponde às funções de polarização adicionadas a cada respectivo átomo e o número de funções difusas adicionadas a todos, identificado por + e ++ para uma ou duas funções, respectivamente. O primeiro ponto é correspondente ao cálculo com a função de base substrato antes de ser realizada qualquer alteração a ela. A escala da direita corresponde ao tempo computacional de cada cálculo e os pontos referentes são menores e ocupam a metade inferior do gráfico. A escala da esquerda corresponde aos resultados de cada cálculo e ocupa a metade superior do gráfico com pontos maiores.



(a) Cálculo realizado sem pseudopotencial



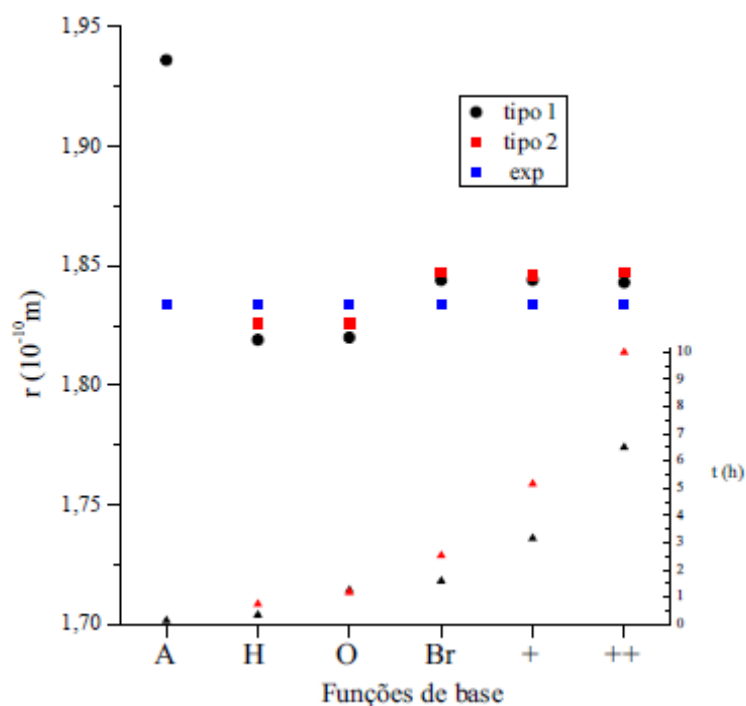
(b) Cálculo realizado com pseudopotencial

Figura 7.1 – Distância interatômica H – O com o método CCSD(T). A escala horizontal correspondente às adições de funções de polarização e difusas. A escala da esquerda corresponde aos valores calculados, representados pelos pontos maiores. A escala da direita corresponde ao tempo de cálculo, representados pelos pontos menores. Tipo 1 refere á polarização Pople (2df, 2pd), tipo 2 Pople (3df, 3pd) e exp. Ao valor experimental.

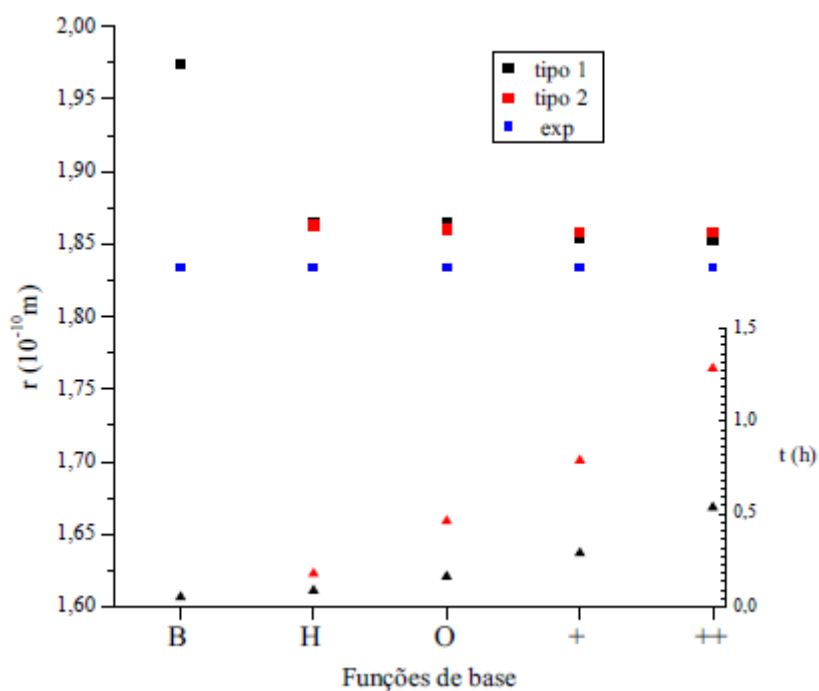
O gráfico 7.1a indica que, para a ligação H-O, a polarização do átomo de oxigênio seguida da polarização do átomo de hidrogênio é mais relevante. Na função com pseudopotencial (PP), gráfico 7.1b, não foi adicionada polarização ao átomo de bromo. Entretanto, após a adição de funções difusas a todos os átomos, o valor calculado se afasta do valor experimental.

Em ambos os gráficos fica evidente que a diferença entre os níveis de polarização (1 e 2) não implica grande alteração do resultado, entretanto a diferença de tempo de cálculo entre elas é significativa em ambos os casos.

A diferença de escalas de tempo entre as funções com e sem pseudopotencial é grande. O maior tempo gasto no cálculo da função B foi de aproximadamente 1,3h, enquanto na função A foi aproximadamente 10h.



(a) Cálculo realizado sem pseudopotencial



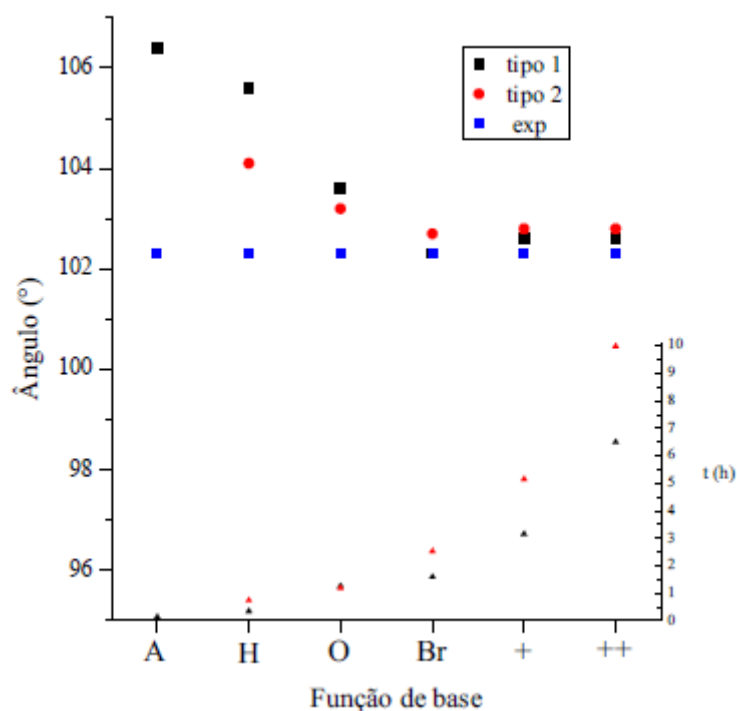
(b) Cálculo realizado com pseudopotencial

Figura 7.2 – Distância interatômica O – Br com o método CCSD(T). A escala esquerda horizontal corresponde às adições de funções de polarização e difusas. A escala de esquerda corresponde aos valores calculados, representados pelos pontos maiores. A escala a direita corresponde ao tempo de cálculo, representado pelos pontos menores. Tipo 1 refere á polarização Pople (2df, 2pd), tipo 2 Pople (3df, 3pd) e exp. ao valor experimental.

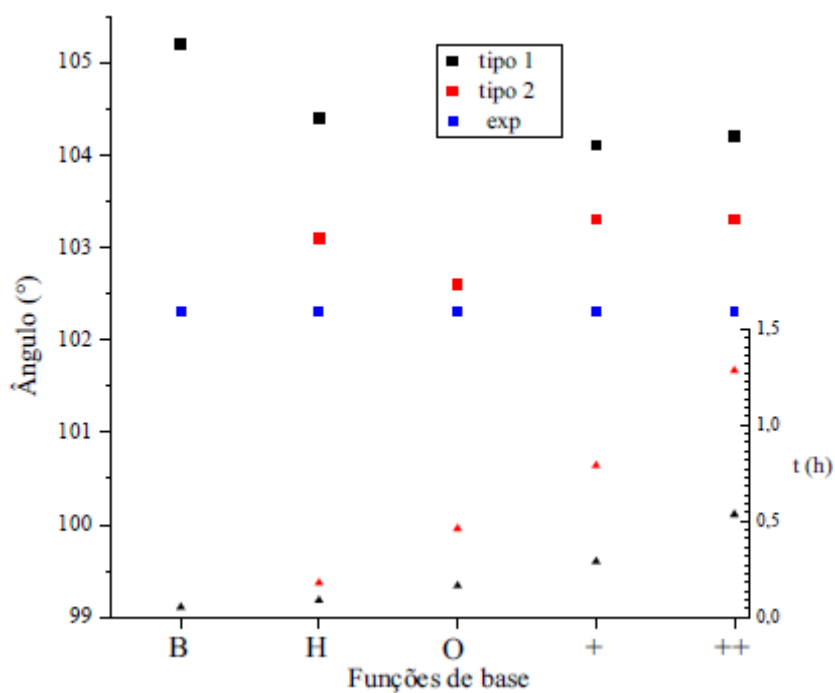
No gráfico 7.2a não é tão evidente que a polarização em particular de algum átomo seja mais relevante que outro. Pode-se notar que a polarização do bromo produz resultados para a distância interatômica maiores que o experimental, enquanto a polarização dos outros átomos produziu resultados que subestimavam esta distância. A adição de funções difusas aparentemente não influenciou os resultados significativamente. Entretanto, a adição de funções difusas aumenta substancialmente o tempo computacional necessário para cada cálculo.

No gráfico 7.2b a adição de funções difusas aproxima os resultados do valor experimental, mas com contribuição muito pequena. Entretanto, o aumento do tempo computacional exigido com o cálculo destas funções é significativamente grande.

O nível de polarização (1 e 2), em ambos os casos, é pouco relevante nos resultados.



(a) Cálculo realizado sem pseudopotencial



(b) Cálculo realizado com pseudopotencial

Figura 7.3 – Â ngulo molecular com o método CCSD (T). A escala horizontal corresponde às adições de funções de polarização e difusas. A escala de esquerda corresponde aos valores calculados representados pelos pontos maiores. A escala da direita corresponde ao tempo de cálculo, representado pelos pontos menores. Tipo 1 refere á polarização Pople (2df, 2pd), tipo 2 Pople (3df, 3pd) e exp. ao valor experimental.

Do gráfico 7.3a pode-se constatar que para o ângulo molecular, a polarização de todos os átomos é relevante. Os resultados para os tipos de polarização (1 e 2) indicam que o número de funções de polarização utilizadas é mais relevante quando não há polarização em todos os átomos. Ao polarizar todos os átomos, um menor número de funções é necessário e a descrição é mais precisa. A demanda computacional é maior, mas o ganho na precisão dos resultados é significativo. A adição de funções difusas proporciona uma mudança pequena nos resultados em comparação com o aumento do custo computacional.

No gráfico 7.3b, a diferença entre os tipos de polarização é evidente. Entretanto, com a polarização dos átomos de H e O, esta diferença desaparece e os resultados se sobrepõem. A adição de funções difusas leva novamente à separação dos resultados e ao afastamento do valor experimental.

De maneira geral, os resultados mais relevantes em relação aos objetivos deste trabalho para estas propriedades foram aqueles obtidos sem a adição de funções difusas.

Na tabela 7.1 a seguir, estão os resultados das funções A e B, valores experimentais e calculados com a função cc-PVQZ. Esta tabela contém dados das tabelas E.2, E.4 e E.5. Os resultados das colunas A1 e A2 são referentes aos cálculos com a função sem pseudopotencial e sem adição de funções difusas, respectivamente com polarização Pople(2df,2pd) e Pople(3df,3pd) em todos os átomos. Os resultados das colunas B1 e B2 são referentes aos cálculos com a função com pseudopotencial e sem adição de funções difusas, respectivamente com polarização Pople(2df,2pd) e Pople(3df,3pd).

Tabela 7.1 – Respectivos valores das estruturas de equilíbrio experimental e calculados com a função cc – PVQZ, tipo A1, tipo A2, tipo B1 e tipo B2 sem funções difusas através do método CCSD(T).

HOBr	Exp	cc-PVQZ	A1	A2	B1	B2
r_{HO} (Å)	0,961	0,964	0,964	0,965	0,962	0,963
r_{OBr} (Å)	1,834	1,829	1,844	1,847	1,864	1,860
\angle HOBr ($^{\circ}$)	102,3	102,8	102,3	102,7	102,6	102,6
A (GHz)	613,677	612,892	609,644	610,957	613,849	612,538
B (GHz)	10,577	10,630	10,462	10,421	10,245	10,286
C (GHz)	10,383	10,449	10,285	10,246	10,076	10,116
tempo	-	13h18'14"	1h35'27"	2h31'48"	9'45"	27'42"
funções	-	153	88	106	56	74

Para uma melhor comparação entre os cálculos de cada uma destas propriedades com o valor experimental, temos a tabela seguinte, em porcentagens.

Tabela 7.2 – Diferença em porcentagem entre o valor experimental a os valores calculados com a função cc – PVQZ, A1, A2, B1 e B2 sem funções difusas.

HOB _r	cc-PVQZ	A1	A2	B1	B2
r_{HO} (%)	0,31	0,34	0,43	0,11	0,24
r_{OBr} (%)	-0,27	0,55	0,73	1,61	1,41
\angle HOB _r (%)	0,49	-0,00	0,42	0,28	0,32
A (%)	-0,13	-0,66	-0,44	0,03	-0,19
B (%)	0,5	-1,09	-1,48	-3,14	-2,76
C (%)	0,63	-0,94	-1,32	-2,95	-2,57
tempo	81,83	9,79	15,56	1	2,84
funções	153	88	106	56	74

Para a distância entre H e O, referente à primeira linha da tabela, o resultado de B1 foi o que mais se aproximou do valor experimental. Para a distância O-Br, esta função obteve um desempenho um pouco pior que as outras funções. Entretanto ela contém apenas 56 funções de base em comparação com 153 da função cc-PVQZ, entretanto obteve um resultado com diferença de 1,34% de precisão e quase 82 vezes menos tempo.

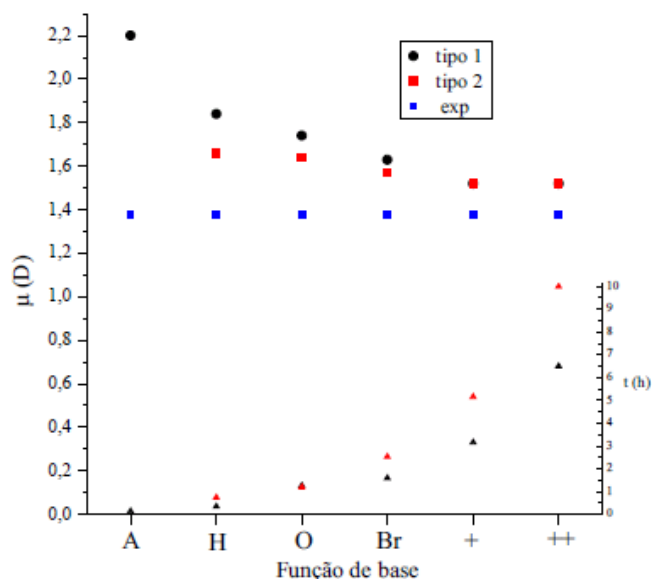
Para o ângulo molecular, todas as funções desempenharam melhor do que a função de Dunning cc-PVQZ e com menor tempo computacional. A única que apresentou melhor resultado que a função B2 foi a função A1, entretanto esta diferença é de apenas 0,28% e, em contraponto, a diferença de tempo computacional entre ambas é de quase 10 vezes.

Para a constante rotacional A, o resultado obtido com a função B1 foi a que mais se aproximou do resultado experimental. Para as constantes B e C, a função B1 teve a maior diferença entre o resultado experimental de todas as funções. A que mais se aproximou foi a função da literatura cc-PVQZ. Entretanto, a diferença entre ela e a função B1 é de aproximadamente 2,5% em ambos os casos, enquanto a diferença de tempo é de quase 82 vezes.

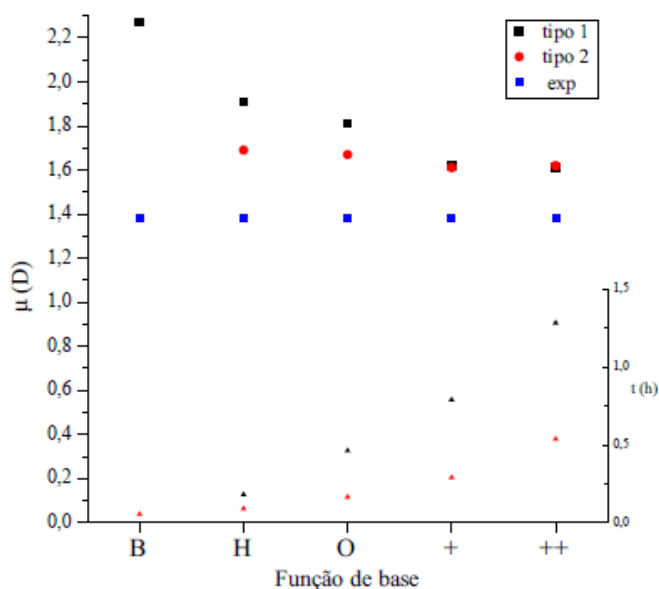
Comparando o resultado destas funções com a função da literatura de Dunning cc-PVQZ, presente na tabela 7.1, foi possível notar que todas apresentaram resultados coerentes, cada uma com seus pontos fortes e fracos. A função de Dunning foi a que levou mais tempo para completar o cálculo das estruturas de equilíbrio. Entretanto, só apresentou resultados mais próximos do experimental para a distância O-Br e as constantes rotacionais B e C. A função sem PP com nível 1 de polarização (A1) apresentou resultados mais próximos do valor experimental para a distância O-Br, ângulo molecular e constantes rotacionais B e C em relação à função com PP e nível 1 de polarização (B1). Entretanto, as razões entre estes resultados, em relação aos valores experimentais, foram muito pequenas, em torno de alguns milésimos. A diferença de tempo computacional entre elas, entretanto, foi significativa. O cálculo com a função A1 levou cerca de 10 vezes mais tempo que o cálculo com a função B1. Como um dos objetivos deste trabalho é que a função de base produza bons resultados num baixo tempo computacional, a função B1 pode ser considerada a mais apropriada para descrever as estruturas de equilíbrio. Ela conseguiu descrever estas propriedades com boa precisão utilizando apenas 56 funções de base.

Momento de Dipolo

Os cálculos para o momento de dipolo da molécula estão apresentados nos gráficos 7.4a e 7.4b seguir



(a) Cálculo com função sem pseudopotencial.



(b) Cálculo com função com pseudopotencial.

Figura 7.4 – Momento de dipolo calculado com o método CCSD (T). A escala horizontal corresponde às adições de funções de polarização e difusas. A escala da esquerda corresponde aos valores calculados, representados pelos pontos maiores. A escala da direita corresponde ao tempo de cálculo representado pelos pontos maiores. Tipo 1 refere á polarização Pople (2df, 2pd), tipo 2 Pople (3df, 3pd) e exp. ao valor experimental.

Em ambos os gráficos 7.4a e 7.4b pode-se constatar que a diferença dos resultados para os níveis de polarização (1 e 2) se dá apenas antes da adição de funções difusas. Após a primeira adição destas funções, os resultados com ambas as polarizações são praticamente idênticos. A adição de mais funções difusas não altera os resultados.

Os resultados que vão ao encontro dos objetivos deste trabalho são aqueles com a primeira adição de funções difusas.

A tabela 7.3 a seguir apresenta os resultados para o momento de dipolo calculado com as funções sugeridas, o resultado experimental e o resultado calculado com a função de Dunning da literatura. Esta tabela contém dados das tabelas E.2, E.4 e E.5. Os resultados das colunas A1 e A2 são referentes aos cálculos com a função sem pseudopotencial e com a primeira adição de funções difusas, respectivamente com polarização Pople(2df,2pd) e Pople(3df,3pd) em todos os átomos. Os resultados das colunas B1 e B2 são referentes aos cálculos com a função com pseudopotencial e com a primeira adição de funções difusas, respectivamente com polarização Pople(2df,2pd) e Pople(3df,3pd) em todos os átomos menos o bromo.

Tabela 7.3 – Valores do momento de dipolo experimental, calculados com a função cc – PVQZ, A1, A2, B1 e B2 com funções difusas através do método CCSD(T).

HOBr	Exp	cc-PVQZ	A1	A2	B1	B2
μ (D)	1,38	1,65	1,52	1,52	1,61	1,62
tempo	-	13h18'14"	3h9'9"	5h9'13"	17'21"	47'19"
funções	-	153	110	128	69	100

Os resultados obtidos com ambas as funções A1 e A2 foram os que mais se aproximaram com o valor experimental. Entretanto, os resultados obtidos com as funções B1 e B2 são melhores que o obtido com a função de Dunning. Isto pode ter relação com a característica de cada função utilizada. A função de Ahlrichs (substrato), após ser adicionada de todas as funções difusas e de polarização, ainda tem um caráter mais difuso e menos polarizado que a função cc-PVQZ. Como observado em 7.4, o momento de dipolo parece apresentar uma resposta mais significativa em relação à presença de funções difusas.

A tabela a seguir compara os resultados obtidos com o valor experimental, em porcentagem.

Tabela 7.4 – Diferença em porcentagem entre o valor experimental e os valores calculados com a função cc – PVQZ, A1, A2, B1 e B2 com funções difusas.

HOBr	cc-PVQZ	A1	A2	B1	B2
μ (%)	19,57	10,14	10,14	16,67	17,39
tempo	46	10,9	17,82	1	2,73
funções	153	110	128	69	100

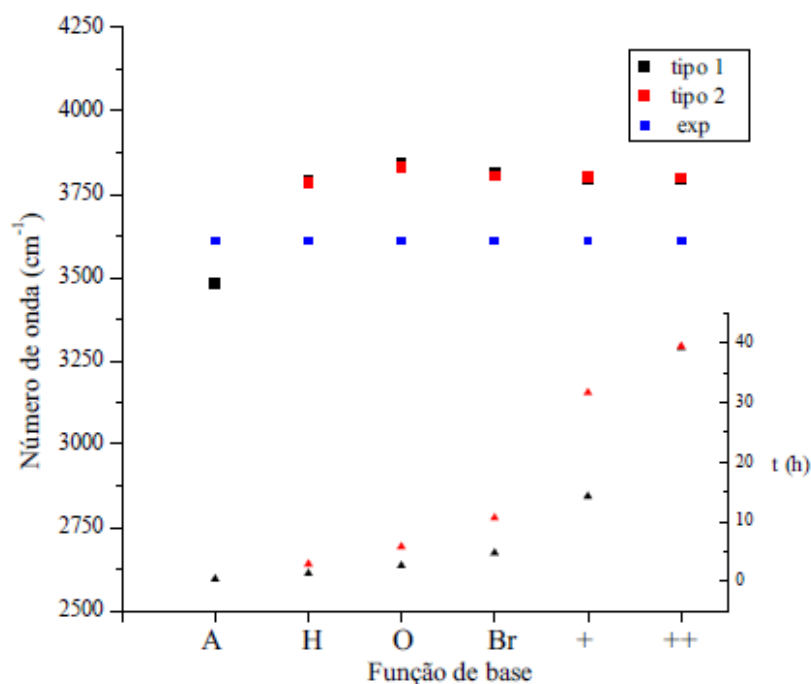
Como dito anteriormente, as funções B tiveram pior desempenho em relação ao valor experimental que as funções A. A diferença entre as funções B1 e B2 é de menos de 1% e as funções A apresentaram resultados iguais. Entretanto, a diferença no tempo computacional entre A e B é significativa, aproximadamente 18 vezes.

A função B1 obteve um resultado aproximadamente 3% mais próximo do experimental do que a função cc-PVQZ, entretanto com um tempo computacional 46 vezes menor. A função A1, em comparação com a função cc-PVQZ, obteve um resultado cerca de 9% mais próximo do experimental com um tempo aproximadamente 4 vezes menor.

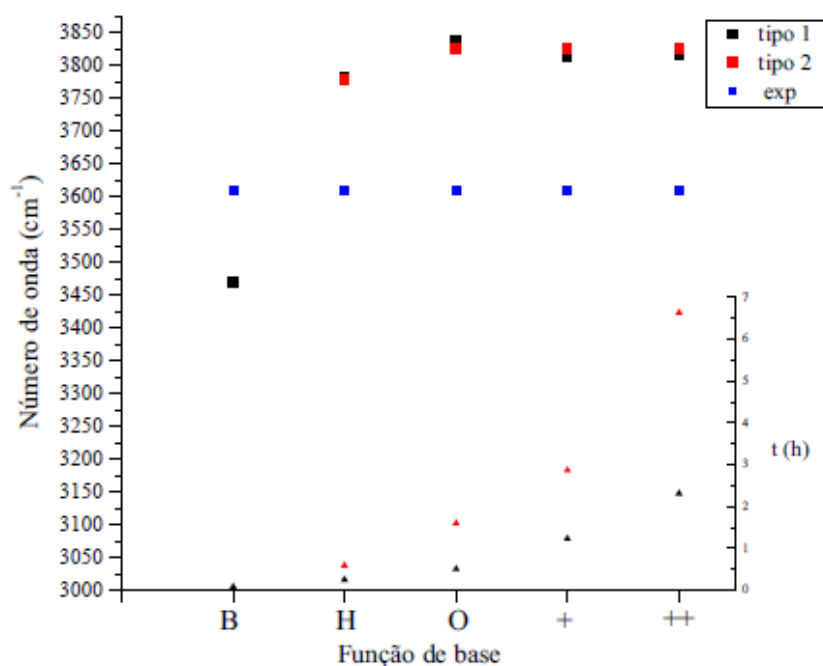
Os resultados obtidos com as função sem PP com a primeira adição de funções difusas (A1 e A2, contêm 110 e 128 funções de base, respectivamente), presentes na tabela 7.3, foram os que mais se aproximaram do valor experimental (diferença de 14 Debye), em comparação com as funções com PP (B1 e B2, contêm 69 e 100 funções de base, respectivamente) com primeira adição de difusas (diferença de 23D) e também comparado à função cc-PVQZ (diferença de 27D, contém 153 funções de base). Isto pode ter relação com a característica de cada função utilizada. A função de Ahlrichs (substrato), após ser adicionada de todas funções difusas e de polarização, ainda tem um caráter mais difuso e menos polarizado que a função cc-PVQZ. Como observado em 7.4, o momento de dipolo apresentou uma resposta mais significativa às funções difusas. Este pode ser o motivo pelo qual a função B1, por exemplo, que contém menos da metade do número de funções de base em relação à cc-PVQZ, mesmo assim produziu melhores resultados.

7.2 FREQUÊNCIAS HARMÔNICAS

Esta molécula possui 3 frequências harmônicas. Os cálculos estão dispostos nos gráficos a seguir



(a) Cálculo realizado com função sem pseudopotencial

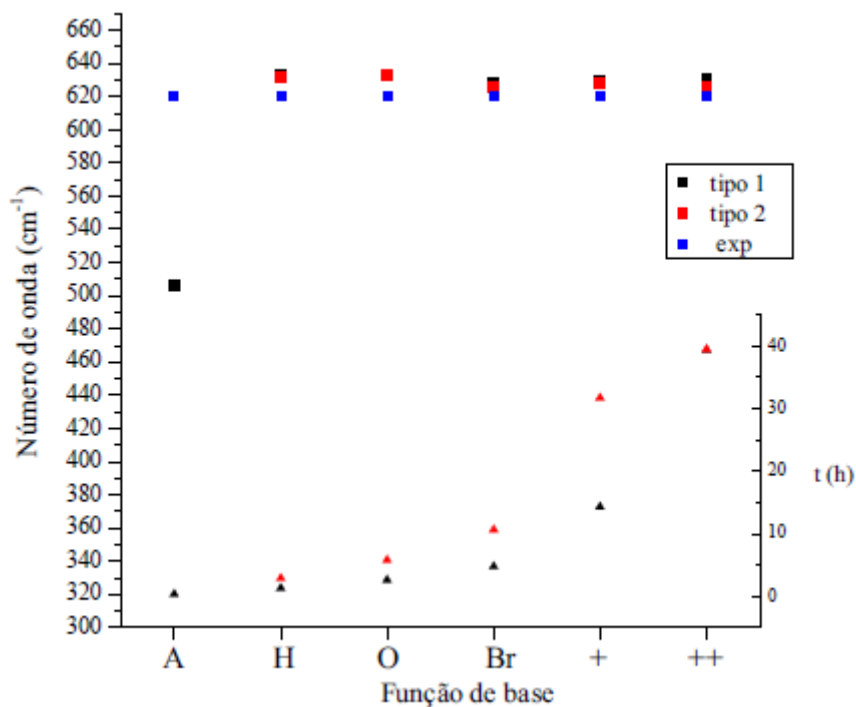


(b) Cálculo realizado com função com pseudopotencial

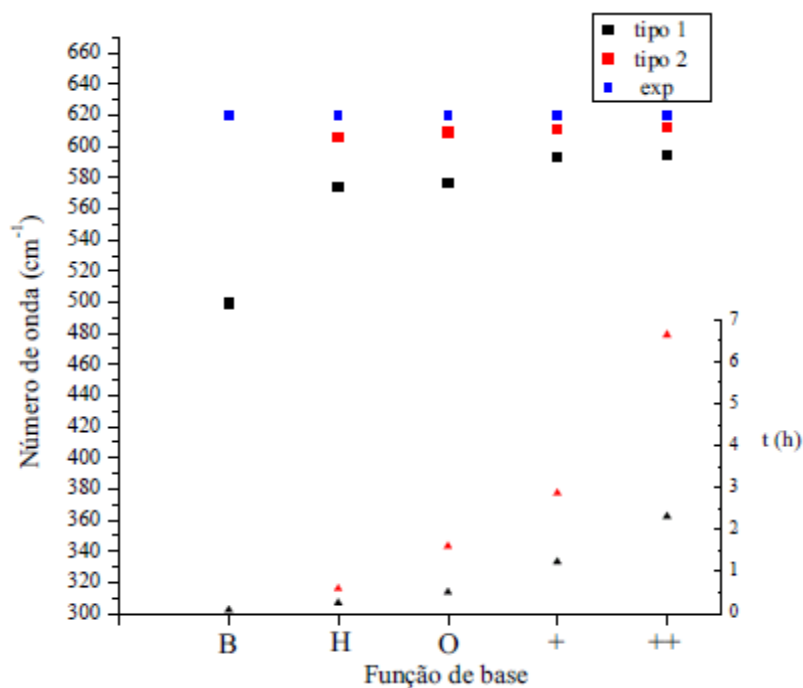
Figura 7.5 – Gráficos da frequência harmônica H-O calculada com métodos CCSD(T). A escala horizontal corresponde às adições de funções de polarização e difusas. A escala da esquerda corresponde aos valores calculados, representados pelos pontos maiores. A escala da direita corresponde ao tempo de cálculo, representado pelos pontos menores. Tipo 1 refere á polarização Pople (2df,2pd), tipo 2 Pople(3df,3pd) e exp. ao valor experimental.

No gráfico 7.5a pode-se notar que o tipo de polarização (1 ou 2) parece não influenciar os resultados. o mesmo acontece com o gráfico 7.5b. A polarização dos átomos produz resultados substancialmente diferentes do obtido com a função substrato em ambos os casos. A primeira adição de funções difusas parece influenciar os resultados em ambos os gráficos, mas a segunda adição não.

A escala de tempo do cálculo realizado com as funções com e sem pseudopotencial (PP) é bem discrepante. Para o cálculo sem PP, o tempo máximo é de cerca de 40h, enquanto para a função com PP é de aproximadamente 6h30min.



(a) Cálculo realizado com função sem pseudopotencial

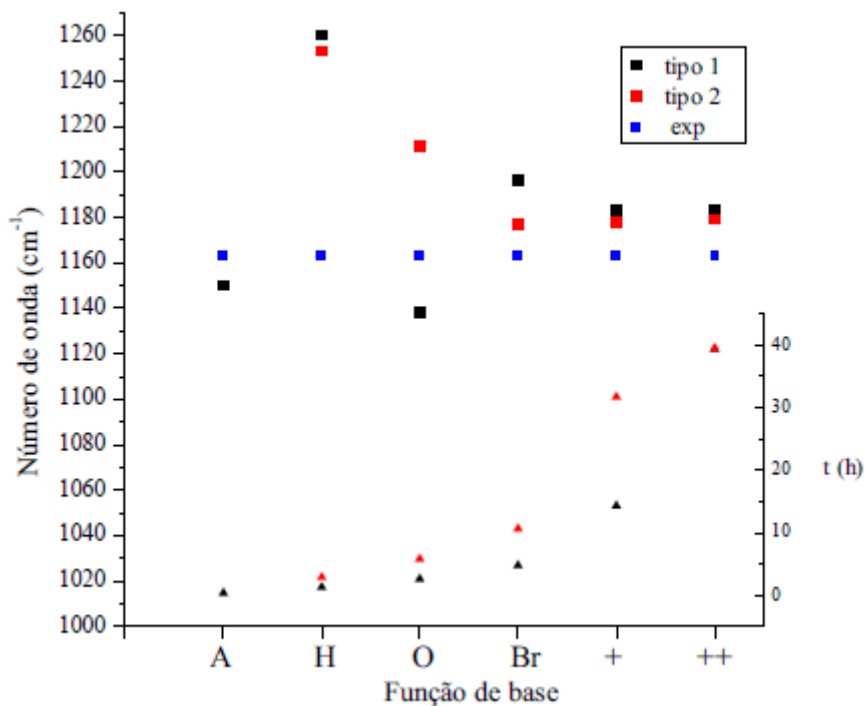


(b) Cálculo realizado com função com pseudopotencial

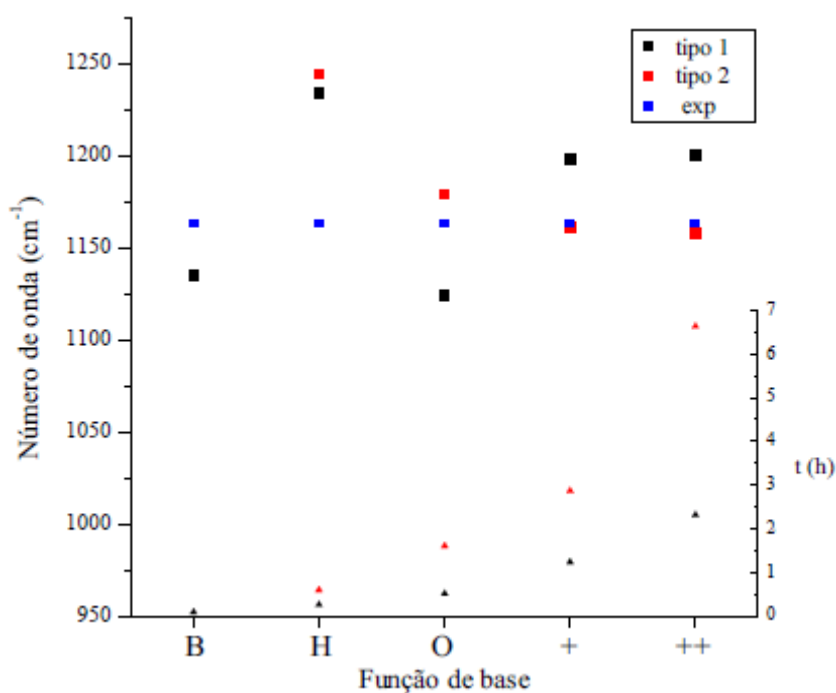
Figura 7.6 – Gráficos da frequência harmônica O-Br calculada com método CCSD(T). A escala horizontal corresponde às adições de funções de polarização e difusas. A escala da esquerda corresponde aos valores calculados, representados pelos pontos maiores. A escala da direita corresponde ao tempo de cálculo, representado pelos pontos menores. Tipo 1 refere á polarização Pople(2df,2pd), tipo 2 Pople(3df,3pd) e exp. ao valor experimental.

No gráfico 7.6a, pode-se notar que a polarização dos átomos é essencial para produzir resultados coerentes com o valor experimental. A adição de funções difusas parece não ter efeito positivo nos resultados. A diferença no tipo de polarização utilizada (1 ou 2) tem pouca influência nos resultados.

No gráfico 7.6b do cálculo com a função com pseudopotencial (PP) pode-se notar que não só a polarização dos átomos é importante como também o tipo de polarização utilizado. O tipo 2 produz resultados mais próximos do experimental, mesmo sem as funções difusas. O tipo 1 precisa de funções difusas e ainda não produz resultados comparáveis com os obtidos com o tipo 2, apesar do tempo computacional reduzido.



(a) Cálculo realizado com função sem pseudopotencial



(b) Cálculo realizado com função com pseudopotencial

Figura 7.7 – Gráficos da frequência harmônica angular calculada com método CCSD(T). A escala horizontal corresponde às adições de funções de polarização e difusas. A escala da esquerda corresponde aos valores calculados, representados pelos pontos maiores. A escala da direita corresponde ao tempo de cálculo, representado pelos pontos menores. Tipo 1 refere á polarização Pople(2df,2pd), tipo 2 Pople(3df,3pd) e exp. ao valor experimental

No gráfico 7.7a é possível ver que, para a frequência harmônica angular, a polarização dos átomos é importante. O resultado mais próximo do valor experimental é obtido com a polarização de todos os átomos. O nível de polarização utilizado também produz resultados diferentes. A função com tipo 2 de polarização produziu resultados mais próximos do valor experimental. A primeira adição de funções difusas foi mais significativa para a função com tipo 1 de polarização e a segunda adição de funções difusas teve pouca influência nos resultados.

No gráfico 7.7b, a polarização dos átomos também se mostrou fundamental para a descrição correta desta propriedade. O nível de polarização tem influência considerável nos resultados. Os cálculos com o tipo 2 de polarização ficaram mais próximos do valor experimental. A primeira adição de funções difusas colaborou para a precisão do resultado e a segunda adição de funções difusas afastou o resultado do valor experimental.

A tabela 7.5 a seguir apresenta os resultados para o momento de dipolo calculado com as funções sugeridas, o resultado experimental e o resultado calculado com a função de Dunning da literatura. Esta tabela contém dados das tabelas E.2, E.4 e E.5. Os resultados das colunas A1 e A2 são referentes aos cálculos com a função sem pseudopotencial e com a primeira adição de funções difusas, respectivamente com polarização Pople(2df,2pd) e Pople(3df,3pd) em todos os átomos. Os resultados das colunas B1 e B2 são referentes aos cálculos com a função com pseudopotencial e com a primeira adição de funções difusas, respectivamente com polarização Pople(2df,2pd) e Pople(3df,3pd) em todos os átomos menos o bromo.

Tabela 7.5 – Valores para frequências harmônicas experimental, calculados com a função cc-PVQZ, A1, A2, B1 e B2 com funções difusas através do método CCSD(T).

HOBr	Exp	cc-PVQZ	A1	A2	B1	B2
ν_1 H-O (cm^{-1})	3610	3809	3794	3801	3814	3825
ν_2 ang (cm^{-1})	1163	1197	1183	1178	1198	1161
ν_3 Br-O (cm^{-1})	620	608	630	628	594	611
tempo	-	42h32'06"	14h14'56"	31h39'33"	1h14'6"	2h51'53"
funções	-	153	110	128	69	87

Os resultados para a frequência angular ν_2 apresentaram boa coerência com o valor experimental. Para a frequência ν_3 , o resultado com a função cc-PVQZ e com pseudopotencial B1 e B2, subestimaram o valor experimental. De acordo com o trabalho de Peterson (1997) [47], este é um efeito relacionado à função de base utilizada e não ao acoplamento dos movimentos vibracionais.

De acordo com os dados da tabela 7.5, todos os resultados para ν_1 superestimaram o resultado desta frequência harmônica em aproximadamente $200cm^{-1}$. De acordo com o trabalho de Fusti-Molnar e Szalay (1999) [46], isto se deve ao fato de que as frequências calculadas computacionalmente são frequências de modo normal, enquanto os valores obtidos experimentalmente refletem a dinâmica completa do acoplamento dos movimentos vibracionais do sistema. Neste trabalho citado, os autores realizaram um cálculo levando em consideração este acoplamento entre os movimentos vibracionais e obtiveram um valor com diferença de $2cm^{-1}$ do resultado experimental.

Apesar da função com tipo 1 de polarização nos átomos de H e O e primeira adição de funções difusas (denominada B1 neste caso) conter apenas 87 funções de base, ela apresentou resultados melhores que os da função cc-PVQZ (com 153 funções de base) para a frequência O-Br e angular. Para a frequência H-O, a função da literatura apresenta resultado apenas 0,44% mais preciso que a função B1, mas com um tempo computacional aproximadamente 15 vezes maior.

Para possibilitar uma melhor comparação, a diferença entre os resultados calculados e o valor experimental da tabela 7.5 é dada em porcentagem na tabela 7.6.

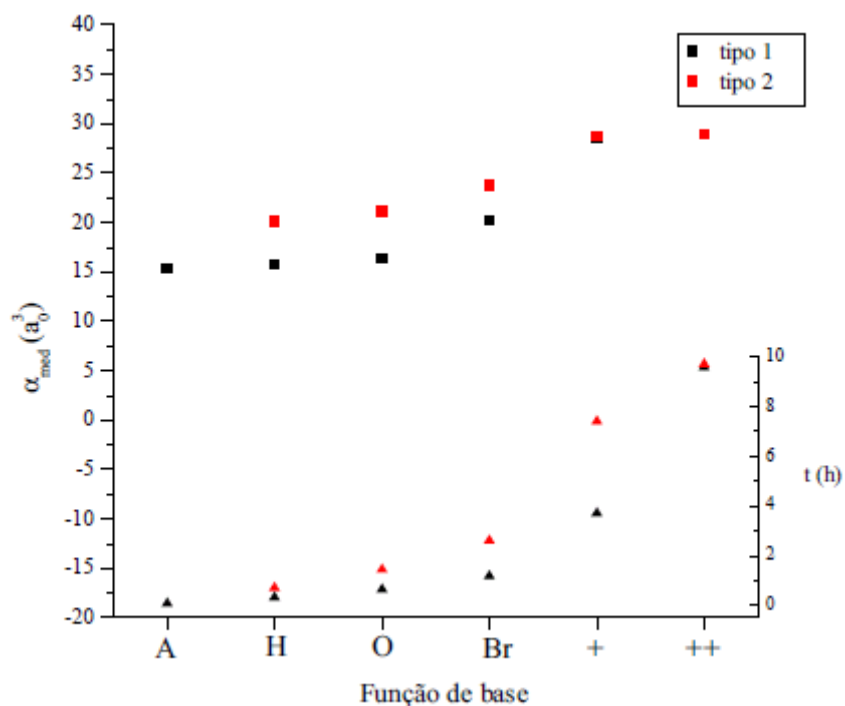
Tabela 7.6 – Diferença em porcentagem entre o valor experimental e os valores calculados com a função cc-PVQZ, A1, A2, B1 e B2 com funções difusas através do método CCSD(T).

HObR	cc-PVQZ	A1	A2	B1	B2
ν_1 H-O (%)	5,51	5,10	5,29	5,65	5,95
ν_2 dobr (%)	2,92	1,72	1,29	3,00	-0,17
ν_3 Br-O (%)	3,23	1,61	1,29	-4,19	-1,45
tempo	14,85	4,97	11,05	0,43	1
funções	153	110	128	69	87

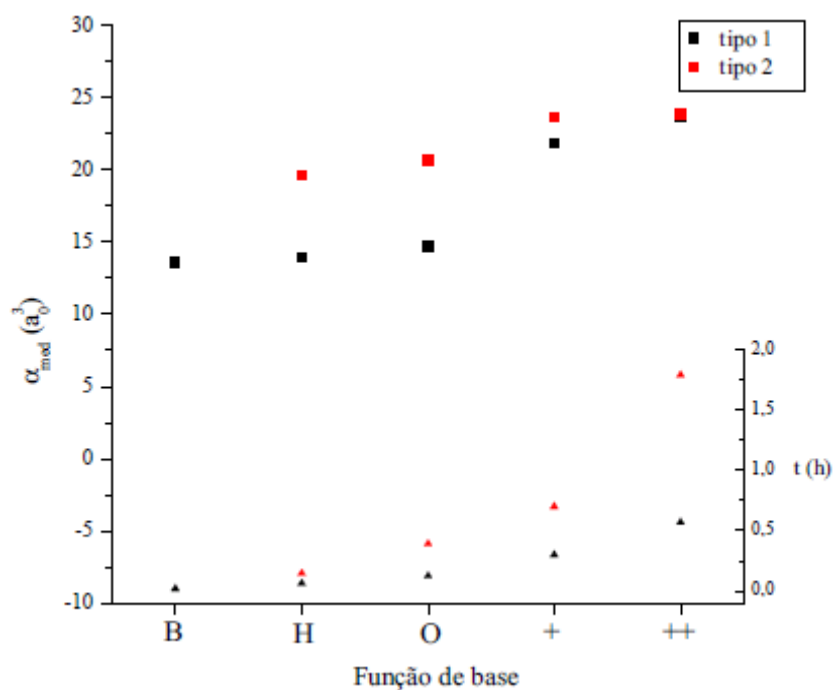
Para a frequência ν_1 o ganho da função cc-PVQZ é de apenas 0,5% em relação à função B2, enquanto a diferença de tempo computacional é de aproximadamente 15 vezes. Para ν_2 e ν_3 , a função B2 apresentou melhores resultados em comparação com todas as funções calculadas, dispostos na tabela 7.5.

7.3 POLARIZABILIDADE

A seguir encontram-se os gráficos da polarizabilidade média e da anisotropia da polarizabilidade.



(a) Cálculo com função sem pseudopotencial

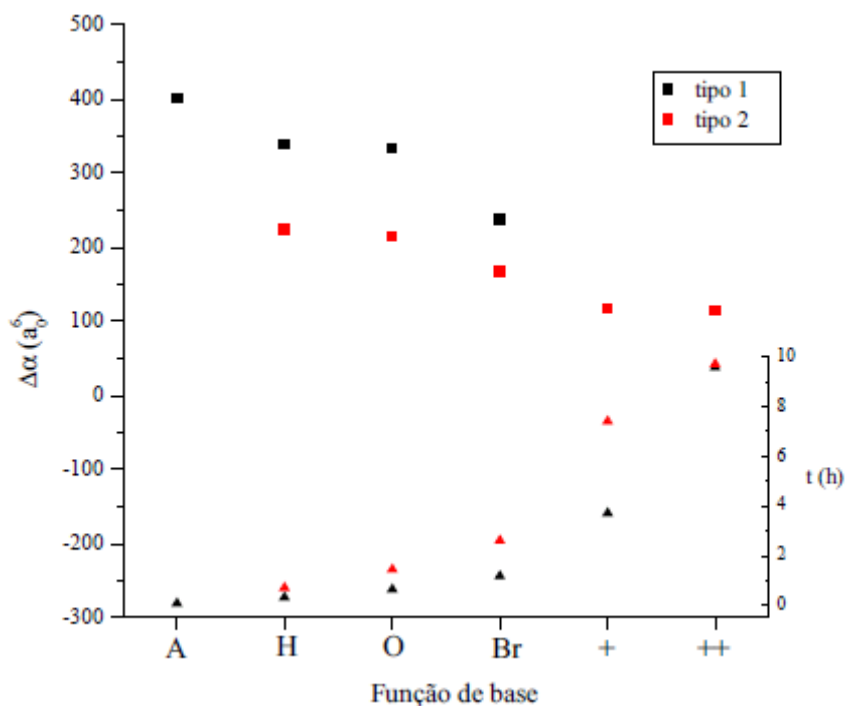


(b) Cálculo com função com pseudopotencial

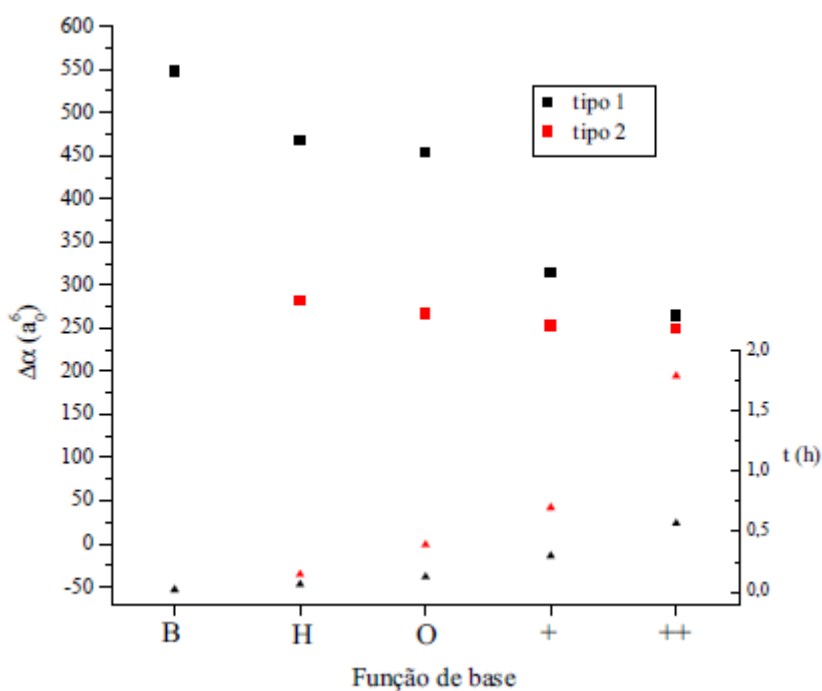
Figura 7.8 – Gráficos da polarizabilidade média calculada com método CCSD(T). A escala horizontal corresponde às adições de funções de polarizações e difusas. A escala da esquerda corresponde aos valores calculados, representados pelos pontos maiores. A escala da direita corresponde ao tempo de cálculo, representado pelos pontos menores. Tipo 1 refere á polarização Pople(2df,2pd), tipo 2 Pople(3df,3pd).

No gráfico 7.8a fica evidente que a polarização dos átomos apresenta relevância na descrição da polarizabilidade média. O nível de polarização (1 e 2) é relevante apenas antes da adição de funções difusas, alterando em cerca de $5a_0^3$ o resultado da função com polarização Pople(2df,2pd) em comparação com a Pople(3df,3pd). A primeira adição de funções difusas causa uma alteração mais significativa do resultado, aproximadamente $5a_0^3$ para a função com polarização 1 e $8a_0^3$ para a função com polarização 2. A segunda adição de funções difusas parece pouco contribuir com o resultado anterior.

No gráfico 7.8b, o nível de polarização dos átomos causa uma alteração significativa do resultado final, cerca de $5a_0^3$. A primeira adição de funções difusas altera o resultado para a função com polarização 1 em aproximadamente $15a_0^3$ e para a função 2 em $5a_0^3$. A segunda adição de funções difusas é mais importante para a função com polarização 1, aproximando seu valor do resultado da função com polarização 2.



(a) Cálculo com função sem pseudopotencial



(b) Cálculo com função com pseudopotencial

Figura 7.9 – Gráficos da anisotropia da polarizabilidade calculada com método CCSD(T). A escala horizontal corresponde às adições de funções de polarização e difusas. A escala da esquerda corresponde aos valores calculados, representados pelos pontos maiores. A escala da direita corresponde ao tempo de cálculo, representado pelos pontos menores. Tipo 1 refere a polarização Pople(2df,2pd), tipo 2 Pople(3df,3pd).

No gráfico 7.9a é possível visualizar que a adição de funções de polarização altera, assim como o nível de polarização, significativamente o valor da anisotropia da polarizabilidade. A primeira adição de funções difusas também tem papel significativo no resultado desta propriedade.

No gráfico 7.9b é possível visualizar que o nível de polarização tem muita influência no resultado, cerca de $200a_0^6$. A primeira adição de funções difusas é também significativa para ambos os níveis de polarização, enquanto a segunda adição de funções difusas é mais relevante para a função com polarização tipo 1.

Não foram encontrados valores experimentais para a polarizabilidade da molécula HOBr. Entretanto, é possível fazer algumas considerações sobre a característica das funções sugeridas por este trabalho e da função da literatura cc-PVQZ. Como foi evidenciado nos gráficos 7.8 e 7.9, esta é uma propriedade que depende fortemente do quanto a função de base utilizada é difusa. A função de Ahlrichs (utilizada como substrato), adicionada das funções de polarização e difusas, é mais difusa e menos polarizada que a função de Dunning cc-PVQZ. Portanto, é possível estimar que os valores obtidos com a função de Ahlrichs sejam mais correspondentes aos valores que poderiam ser obtidos experimentalmente do que os obtidos com a função de Dunning.

Como foi visto no capítulo 5, a polarizabilidade pode ser vista como uma medida linear da distorção espacial da nuvem eletrônica na presença de um campo elétrico externo. Nas funções B, parte dos elétrons do átomo de bromo foi substituída por um potencial fixo referente à distribuição de carga gerada por estes mesmos elétrons. Neste caso, a nuvem eletrônica molecular fica mais rígida do que nas funções A, onde todos os elétrons são considerados explicitamente e são perturbados individualmente pelo campo elétrico externo, pois este potencial fixo não é deformado na presença de campos externos.

Baseado nisso e na característica das funções utilizadas, é possível estimar que os resultados obtidos com a função B sejam piores que os obtidos com a função A para esta propriedade e os valores da função de Dunning, menos difusa, seja intermediário.

Baseado nestas premissas, os resultados dispostos na tabela 7.7 mostraram que os valores para as funções com e sem PP apresentaram valores extremos das propriedades e a função cc-PVQZ apresentou um valor intermediário. Neste caso, o valor obtido com as funções sem PP devem se aproximar mais do resultado experimental do que as outras funções.

A tabela 7.7 a seguir apresenta o resultado de algumas componente do tensor de polarizabilidade calculados com as funções sugeridas, o resultado experimental e o resultado calculado com a função de Dunning da literatura. Esta tabela contém dados das tabelas E.2, E.4 e E.5. Os resultados das colunas A1 e A2 são referentes aos cálculos com a função sem pseudopotencial e com a primeira adição de funções difusas, respectivamente com polarização Pople(2df,2pd) e Pople(3df,3pd) em todos os átomos. Os resultados das colunas B1 e B2 são referentes aos cálculos com a função com pseudopotencial e com a segunda adição de funções difusas, respectivamente com polarização Pople(2df,2pd) e Pople(3df,3pd) em todos os átomos menos o bromo.

Tabela 7.7 – Valores do tensor de polarizabilidade, polarizabilidade média e anisotropia da polarizabilidade calculados com a função cc-PVQZ, A1, A2, B1 e B2 com funções difusas através do método CCSD(T).

HOBr	cc-PVQZ	A1	A2	B1	B2
$\alpha_{xx}(a_0^3)$	32,32	34,86	34,93	33,17	32,94
$\alpha_{yy}(a_0^3)$	20,53	24,69	24,78	18,26	18,24
$\alpha_{zz}(a_0^3)$	23,07	26,34	26,41	19,57	19,74
$\bar{\alpha}(a_0^3)$	25,31	28,63	28,71	23,67	23,64
$\Delta\alpha(a_0^6)$	149,88	116,73	117,08	264,08	252,63
tempos	10h50'03"	3h42'26"	7h24'27"	34'01"	41'59"
funções	153	110	128	82	87

O tempo levado para o cálculo com a função cc-PVQZ é aproximadamente 3 vezes maior do que o tempo para o cálculo com a função A1 e 15 vezes maior que o tempo para o cálculo com função B2, o que corresponde a aproximadamente 7h e 10h respectivamente.

Os valores da polarizabilidade média ($\bar{\alpha}$) calculado com as funções A1 e A2 são muito próximos, apenas $0,08a_0^3$ de diferença. Os valores da polarizabilidade média para as funções B1 e B2 são diferentes por apenas $0,03a_0^3$. A diferença entre a polarizabilidade média calculada com a função A1 e cc-PVQZ é de $3,32a_0^3$. A diferença entre a função cc-PVQZ e B2 é de $1,67a_0^3$. Esta última diferença é cerca de 2 vezes menor que a diferença entre A1 e cc-PVQZ.

A diferença entre a anisotropia da polarizabilidade calculada com a função A1 e cc-PVQZ é de $32,8a_0^6$. A diferença entre a função cc-PVQZ e B2 é de $102,75a_0^6$. Esta última diferença é cerca de 3 vezes maior que a diferença entre A1 e cc-PVQZ.

7.4 HIPERPOLARIZABILIDADE

Não foram encontrados valores experimentais para a primeira hiperpolarizabilidade da molécula HOBr. Entretanto, é possível fazer algumas considerações sobre a característica das funções sugeridas por este trabalho e da função da literatura cc-PVQZ. Como foi evidenciado nas tabelas 7.8 e 7.9, esta é uma propriedade que depende fortemente do quanto a função de base utilizada é difusa. A função de Ahlrichs (utilizada como substrato), adicionada das funções de polarização e difusas, é mais difusa e menos polarizada que a função de Dunning cc-PVQZ. Portanto, é possível estimar que os valores obtidos com a função de Ahlrichs sejam mais correspondentes aos valores que poderiam ser obtidos experimentalmente do que os obtidos com a função de Dunning.

Como foi visto no capítulo 5, a hiperpolarizabilidade pode ser vista como uma medida não-linear da distorção espacial da nuvem eletrônica na presença de um campo elétrico externo. Nas funções B (com pseudopotencial), parte dos elétrons do átomo de bromo foi substituída por um potencial fixo referente à distribuição de carga gerada por estes mesmos elétrons. Neste caso, a nuvem eletrônica molecular fica mais rígida do que nas funções A (sem pseudopotencial), onde todos os elétrons são considerados explicitamente e são perturbados individualmente pelo campo elétrico externo, pois este potencial fixo não é deformado na presença de campos externos.

Baseado nestas considerações, é possível estimar que os resultados obtidos com a função B sejam piores que os obtidos com a função A para esta propriedade e os valores da função de Dunning, menos difusa, seja intermediário.

Tabela 7.8 – Valores de algumas componentes do tensor de hiperpolarizabilidade calculados através do método CCSD para a função sem pseudopotencial.

		$\beta_{xxx}(a_0^5)$	$\beta_{xyy}(a_0^5)$	$\beta_{xzz}(a_0^5)$	$\beta_{zzz}(a_0^5)$
	A	40,31	-1,13	-4,57	32,05
Tipo 1	H	34,83	-2,06	-4,27	25,94
	O	30,19	-3,05	-6,14	27,82
	Br	33,53	0,86	-2,76	20,61
	+	61,54	32,69	27,10	-12,15
	++	72,26	40,00	33,21	-17,13
Tipo 2	H	15,63	-1,37	0,40	7,46
	O	11,07	-1,88	-6,11	19,12
	Br	16,10	0,66	-3,51	13,01
	+	60,50	33,86	27,98	-9,35
	++	71,64	40,28	33,64	-16,51

Na tabela 7.8 pode-se notar que a adição de funções difusas altera significativamente os resultados para as componentes do tensor de hiperpolarizabilidade mostrados, tanto nas funções tipo 1, ou seja, com polarização Pople(2df,2pd), como nas funções tipo dois, com polarização Pople(3df,3pd). Os resultados da primeira coluna mostram que a primeira adição de funções difusas (+) praticamente dobra o valor de β_{xxx} para a função 1 e a segunda adição de funções difusas (++) aumenta em aproximadamente $10a_0^5$ este último valor. Para a função 2, a polarização dos átomos apresenta alteração mais significativa do que na função 1, entretanto com as adições de funções difusas, o valor de β_{xxx} se torna praticamente igual ao valor obtido no cálculo com a função 1.

A adição de funções difusas também é significativa nos valores de β_{xyy} da coluna 2. Há uma alteração de aproximadamente $40a_0^5$ em relação ao valor calculado com a polarização em todos os átomos para ambas as funções 1 e 2. A diferença entre os resultados das funções 1 e 2 com a adição de duas funções difusas é de $0,28a_0^5$, o que corresponde a 0,7%.

A adição de funções difusas também é significativa nos valores de β_{xzz} da coluna 2. Há uma alteração de aproximadamente $36a_0^5$ em relação ao valor calculado com a polarização em todos os átomos para ambas as funções 1 e 2. Há uma boa coerência entre os resultados das funções 1 e 2, sendo que a diferença entre elas é de apenas 0,7%.

Para os valores da função β_{zzz} , a polarização dos átomos produz uma alteração nos resultados, mas a segunda adição de funções difusas parece ser mais relevante. A alteração dos resultados calculados entre a função com polarização em todos o átomos e a função com duas adições de funções difusas é de aproximadamente $-38a_0^5$ para a função tipo 1 e $-30a_0^5$ para a função tipo 2.

Tabela 7.9 – Valores de algumas componentes do tensor de hiperpolarizabilidade calculados através do método CCSD para a função com pseudopotencial.

		β_{xxx}	β_{xyy}	β_{xzz}	β_{zzz}
	A	46,14	-0,5	0,2	28,46
Tipo 1	H	41,44	-1,9	0,36	21,67
	O	37,01	-2,46	-0,59	22,32
	+	30,42	4,64	4,2	19,57
	++	38,27	13,06	7,13	3,4
Tipo 2	H	40,57	19,18	15,94	2,11
	O	36,49	16,39	10,18	17,99
	+	37,55	10,92	5,96	13,84
	++	40,44	11,34	5,04	7,02

Na tabela 7.9 pode-se notar que o comportamento das funções 1 e 2 escritas com o pseudopotencial para o átomo de bromo não é tão evidente. Na primeira coluna, os valores de β_{xxx} para a função 1 diminuem conforme a adição de funções de polarização e a primeira adição de funções difusas, voltando a aumentar na segunda adição de funções difusas (++). Para a função 2, os valores diminuem com a polarização dos átomos mas voltam a aumentar após a primeira adição de funções difusas. A diferença entres os resultados para ++ entre as funções 1 e 2 para as componentes β_{xxx} , β_{xyy} e β_{xzz} é de aproximadamente $2a_0^5$ Para β_{zzz} esta diferença é de aproximadamente $4a_0^5$.

A tabela 7.10 a seguir apresenta alguns resultados do tensor de hiperpolarizabilidade calculados com as funções sugeridas, o resultado experimental e o resultado calculado com a função de Dunning da literatura. Esta tabela contém dados das tabelas E.2, E.4 e E.5. Os resultados das colunas A1 e A2 são referentes aos cálculos com a função sem pseudopotencial e com a segunda adição de funções difusas (++), respectivamente com polarização Pople(2df,2pd) e Pople(3df,3pd) em todos os átomos. Os resultados das colunas B1 e B2 são referentes aos cálculos com a função com pseudopotencial e com a segunda adição de funções difusas (++), respectivamente com polarização Pople(2df,2pd) e Pople(3df,3pd) em todos os átomos menos o bromo.

Tabela 7.10 – Valores respectivos calculados com a função cc-PVQZ, tipo A1, tipo A2, tipo B1 e tipo B2 com funções difusas através do método CCSD.

HOBr	cc-PVQZ	A1	A2	B1	B2
β_{xxx}	50,72	72,26	71,64	38,27	40,44
β_{xyy}	20,08	40,00	40,28	13,06	11,34
β_{xzz}	11,67	33,21	33,64	7,13	5,04
β_{zzz}	-0,16	-17,13	-16,51	3,40	7,02
tempos	44h03'34"	23h02'40"	28h01'16"	01h37'24"	04h54'46"
funções	153	132	150	82	100

O tempo levado para o cálculo com a função cc-PVQZ é aproximadamente 2 vezes maior do que o tempo para o cálculo com a função A1 e 9 vezes maior que o tempo para o cálculo com função B2, o que corresponde a aproximadamente 21h e 39h respectivamente.

O número de funções de base da função A2 é equivalente à função cc-PVQZ. O número de funções de base da função A1 é um pouco menor que a função A2, embora os resultados com ambas sejam similares.

7.5 ENERGIA DE CORRELAÇÃO ELETRÔNICA

A energia de correlação é a diferença entre a energia exata não-relativística do estado fundamental de um sistema calculado com a aproximação de Born-Oppenheimer (neste trabalho o *coupled cluster* E_{CC}) e o valor limite para a energia de Hartree-Fock E_{HF} [13]. Comparando os valores das energias moleculares calculados nas tabelas E.1 e E.2, obtemos os seguintes valores para a energia de correlação (E_{corr}).

Tabela 7.11 – Valores das energias de correlação para as funções sem pseudopotencial.

		E_{corr}		
		Hartree	kcal/mol	kJ/mol
	A	-0,32	-203,07	-849,62
Tipo 1	H	-0,43	-269,39	-1127,12
	O	-0,44	-274,12	-1146,9
	Br	-0,53	-331,97	-1388,97
	+	-0,54	-335,73	-1404,70
	++	-0,54	-336,08	-1406,17
Tipo 2	H	-0,44	-275,69	-1153,48
	O	-0,45	-280,63	-1174,17
	Br	-0,53	-334,48	-1399,47
	+	-0,54	-336,57	-1408,21
	++	-0,54	-336,79	-1409,15

A energia de correlação para a molécula descrita sem a função de pseudopotencial tem um valor pequeno em relação à energia calculada com o método *coupled cluster*. A média para as funções tipo 1 e 2 respectivamente é -0,49 e -0,50 Hartree, com desvio padrão ambos de 0,05. O módulo do valor das E_{corr} aumenta à medida que se adiciona funções aos átomos. Entretanto, esta energia corresponde sempre à mesma proporção da energia total

$$\frac{E_{CC}}{E_{HF}} = 1,0002$$

para todos os valores calculados. Para a função substrato este valor é de 1,0001.

Tabela 7.12 – Valores das energias de correlação para as funções com pseudopotencial.

		E_{corr}		
		Hartree	kcal/mol	kJ/mol
	B	-0,19	-120,79	-505,39
Tipo 1	H	-0,30	-185,65	-776,77
	O	-0,30	-190,3	-796,23
	+	-0,32	-197,85	-827,8
	++	-0,32	-198,61	-831
Tipo 2	H	-0,31	-192,83	-806,81
	O	-0,31	-197,64	-826,91
	+	-0,32	-199,67	-835,4
	++	-0,32	-199,86	-836,2

Para as funções com pseudopotencial, a média das funções tipo 1 e 2 é, para ambas, -0,31 Hartree, com desvio padrão de 0,01. O módulo do valor das E_{HF} aumenta à medida que se adiciona funções aos átomos. Neste caso, a razão E_{CC}/E_{HF} não é constante. Ela vai de 1,0033 à 1,0036 para o tipo 1 e de 1,0035 à 1,0036 para tipo 2.

CAPÍTULO 8

8 CONCLUSÕES

Estruturas de Equilíbrio

- Polarização de todos os átomos foi importante;
- Nível de polarização não foi relevante após polarização de todos os átomos
- Funções difusas adicionais não foram necessárias;
- Boa descrição com pseudopotencial.

Dos resultados da seção 7.1, podemos fazer as seguintes conclusões sobre o cálculo das estruturas de equilíbrio.

Para a ligação H-O (gráfico 7.1), a característica do conjunto de funções de base que mais pareceu relevante foi a polarização do átomo de oxigênio, tanto para funções com pseudopotencial (PP) quanto para funções sem PP. Entretanto, o número de expoentes utilizado para a função de polarização de cada átomo, ou seja, a diferença entre os tipos de polarização Pople(2df,2pd) (tipo 1) e Pople(3df,3pd) (tipo 2), não influenciou nos resultados, contanto que o átomo de oxigênio estivesse polarizado.

Para a ligação O-Br (gráfico 7.2), a polarização do bromo causou uma alteração significativa dos resultados para a função sem PP e a adição de funções difusas não apresentou relevância no resultado final. Para a função com PP, não foi possível adicionar polarização ao átomo de bromo. A adição de funções difusas produziu uma melhora de 0,1% no resultado para esta função, enquanto o tempo necessário para o cálculo com as funções difusas foi aproximadamente 3 vezes maior do que o tempo de cálculo somente com as funções de polarização no átomo de oxigênio e hidrogênio. Para ambas as funções com e sem PP, o número de expoentes utilizado na polarização de cada átomo não produziu efeito relevante nos resultados. Isto significa que o nível de polarização não teve efeito relevante, contanto que os átomos estivessem polarizados.

Para o ângulo molecular (gráfico 7.3), a polarização de todos os átomos na função sem PP foi necessária para uma descrição mais precisa desta propriedade. A adição de funções difusas, entretanto, resultou numa pior descrição do ângulo, além de elevar substancialmente o tempo computacional necessário para o cálculo. O nível de polarização, ou seja, o número de expoentes utilizado para descrever a polarização de cada átomo, foi relevante apenas no caso onde pelo menos um átomo não estava polarizado. Para a função com PP, esta diferença entre os níveis de polarização ficou evidente no caso onde houve polarização apenas no átomo de H ou na presença de funções difusas. No caso onde os átomos H e O foram polarizados, sem a adição de funções difusas, esta diferença entre os níveis de polarização desapareceu.

A partir destas informações, pode-se inferir que as funções que mais bem descreveram estas propriedades e realizaram os cálculos com o menor tempo computacional foram as funções sem adição de funções difusas e com polarização Pople(2df,2pd) em todos os átomos.

Momento de Dipolo

- Funções difusas foram importantes;
- Nível de polarização não foi relevante após a adição de funções difusas;
- Melhor descrito sem pseudopotencial.

Para o cálculo do momento de dipolo, a adição de funções difusas se mostrou essencial para uma melhor descrição desta propriedade. No caso da ausência destas, a polarização de todos os átomos e também o nível desta polarização se mostrou relevante. A polarização Pople(3df,3pd) apresentou melhores resultados que a polarização Pople(2df,2pd), tanto na função sem PP quanto na função com PP. Quando foi feita a primeira adição de funções difusas, os resultados produzidos com ambos os níveis de polarização se igualaram e permaneceram inalterados com a segunda adição de difusas.

A função substrato com polarização Pople(2df,2pd) nos átomos de H e O e pseudopotencial para o átomo de bromo, totalizando 69 funções de base, foi a que melhor descreveu o momento de dipolo desta molécula, considerando os objetivos deste trabalho. Ela produziu um resultado melhor que o obtido com a função de Dunning da literatura cc-PVQZ, que possui 153 funções de base, com uma economia de aproximadamente 13h de tempo computacional.

Futuras investigações sobre o método de cálculo do momento de dipolo devem ser feitas para conseguir uma função de base mais eficiente no cálculo desta propriedade. Outros trabalhos da literatura também apresentaram resultados não tão satisfatórios. Lee [44] conseguiu um resultado de 1,49 D (tabela E.5) e a função sem pseudopotencial e com adição de duas funções difusas (++) do presente trabalho, calculada utilizando o método de Hartree-Fock, obteve 1,48 D (tabela E.1).

Frequência Harmônica

- Polarização de todos os átomos foi importante;
- Nível de polarização foi relevante;
- Funções difusas adicionais foram necessárias;
- Boa descrição com pseudopotencial.

As seguintes conclusões podem ser inferidas dos resultados apresentados na seção 7.2.

Para a frequência harmônica da ligação H-O (gráfico 7.3) foi possível notar que o nível de polarização (tipo 1 ou 2) não influenciou os resultados de forma significativa, para ambas as funções com e sem PP. A adição de funções difusas pareceu ter pouca influência nos cálculos para esta propriedade.

Para a frequência harmônica da ligação O-Br, o nível de polarização utilizado influenciou apenas na função com pseudopotencial. Neste caso, a polarização Pople(3df,3pd) apresentou resultados mais próximos do valor experimental. Para a função sem pseudopotencial, a polarização de todos os átomos foi mais importante que a adição de funções difusas. Entretanto, houve pouca alteração dos resultados após a polarização do átomo de H.

Para a frequência harmônica angular, o tipo de polarização, a polarização de todos os átomos e a adição de funções difusas se mostraram importantes. Para ambas as funções, com e sem PP, a polarização Pople(3df,3pd) (tipo 1) produziu resultados mais próximos do valor experimental e a primeira adição de funções difusas foi mais significativa que a segunda.

Para as frequências harmônicas, o conjunto de funções de base que mais cumpriu com os objetivos do trabalho foi a função substrato com polarização Pople(3df,3pd) nos átomos de O e H e primeira adição de funções difusas à todas as funções, com pseudopotencial para o átomo de Br. Ela é pequena (contém 87 funções de base), produziu resultados comparáveis com o experimento e também com o cálculo de outras funções maiores e mais completas, com economia computacional. Em relação à função cc-PVQZ, economizou cerca de 40h.

Polarizabilidade

- Funções difusas adicionais foram necessárias;
- Nível de polarização não foi relevante após a adição de funções difusas;
- Melhor descrito sem pseudopotencial.

De acordo com os gráficos em 7.8 e 7.9, para a função sem pseudopotencial, apenas a primeira adição de funções difusas foi relevante. Para a função com PP, ambas foram necessárias. Valendo da análise feita nesta seção, podemos considerar então que a função sem PP e com polarização Pople(2df,2pd) e primeira adição de funções difusas foi a que melhor descreveu esta propriedade.

Esta função foi escolhida baseado nos objetivos deste trabalho. Ela é uma função pequena, com 110 funções de base, e produziu resultados com tempo computacional reduzido. A economia em relação à função cc-PVQZ foi de aproximadamente 7h, o que corresponde a um tempo 3 vezes menor.

Hiperpolarizabilidade

- Funções difusas adicionais foram necessárias;
- Nível de polarização não foi relevante após a adição de funções difusas;
- Melhor descrito sem pseudopotencial.

De acordo com os resultados das tabelas 7.8 e 7.9, pode-se inferir que a adição de duas funções difusas (++) ainda apresentou modificações expressivas nos resultados, tanto para a função com quanto sem pseudopotencial. Valendo da análise feita nesta seção, podemos considerar então que a função sem PP e com polarização Pople(2df,2pd) e segunda adição de duas funções difusas foi a que melhor descreveu esta propriedade.

Esta função foi escolhida baseado nos objetivos deste trabalho. Ela é uma função pequena, com 132 funções de base, e produziu resultados com tempo computacional reduzido. A economia em relação à função cc-PVQZ foi de aproximadamente 21h, o que corresponde a um tempo 2 vezes menor.

Energia de Correlação

- Energia de correlação muito pequena em relação à energia calculada;
- Maior na função com pseudopotencial;
- Contribuição muito pequena das triplas;
- Contribuição relativística.

A energia de correlação eletrônica para a função sem pseudopotencial apresenta proporcionalidade constante em relação ao valor da energia calculada com o método CCSD(T) (E_{CC}). A energia calculada com o método de Hartree-Fock é indicada por E_{HF} e a razão entre as energias foi

$$\frac{E_{CC}}{E_{HF}} = 1,0002$$

para todos os valores referentes às funções sem pseudopotencial.

Isto corresponde a 0,02% do valor da energia E_{CC} , o que indica que a contribuição da energia de correlação eletrônica para esta molécula é muito pequena, em relação à função sem pseudopotencial.

Para a função com pseudopotencial, a energia de correlação eletrônica aumenta conforme a adição de funções de polarização e difusas, e a razão entre a energia calculada através do método de *coupled cluster* e Hartree-Fock foi um pouco maior

$$\frac{E_{CC}}{E_{HF}} = 1,0035 \pm 0,0001.$$

Isto corresponde a $0,35 \pm 0,01$ % da energia E_{CC} , o que indica que, apesar de ser maior que para a função sem pseudopotencial, E_{corr} para a função com pseudopotencial é muito pequena.

Como evidenciado na seção 4.3, para o átomo de bromo ($Z=35$), correções relativísticas podem ser necessárias. A energia devido a correção relativística passa a ser da ordem da energia de correlação eletrônica para átomos com número atômico maior que 10. O pseudopotencial utilizado¹ no átomo de bromo foi obtido de forma a considerar efeitos relativísticos. Isto pode explicar o fato da E_{corr} para a função que utilizou pseudopotencial foi cerca de 17,5 vezes maior que para a função sem pseudopotencial.

Futuras considerações sobre efeitos relativísticos podem ser feitas para analisar com mais precisão as contribuições energéticas de correlação e relativística deste sistema.

Considerações Gerais e Propostas Futuras

- Boa precisão em comparação com resultados experimentais;
- Consistência com resultados de outra função da literatura com número de funções equivalente;
- Economia de tempo computacional de 3 vezes.
- Diferentes propriedades dependem de diferentes características do conjunto de funções de base.

Diferentes propriedades calculadas neste trabalho dependem de distintas características do conjunto de funções de base utilizado. Isto implica que é difícil construir apenas uma função de base que descreva igualmente bem as propriedades que dependem somente dos elétrons de valência, como as estruturas de equilíbrio e as frequências harmônicas, e as que necessitam também dos elétrons de caroço, como as polarizabilidades e momento de dipolo, e ao mesmo tempo obter o menor custo computacional possível para ambas. O mesmo vale para propriedades mais sensíveis à funções difusas e pouco à funções de polarização, e vice versa.

Foi possível sugerir mais de um conjunto de funções de base a partir de um substrato pequeno que apresentasse resultado dos cálculos das propriedades desejadas próximo do resultado experimental e coerente com o resultado de outros autores disponíveis na literatura.

O objetivo de reduzir o tempo computacional foi atingido com sucesso. O tempo total de cálculo de todas as propriedades com a função cc-PVQZ foi de 110h43'48", enquanto o tempo de cálculo com as funções sugeridas para cada propriedade foi de

¹Ver capítulo 6 para mais informações sobre as funções utilizadas.

34h45'20", o que representa uma economia de quase 76h, aproximadamente 69% de tempo computacional. Isto significa que é possível realizar 3 cálculos completos com a função sugerida enquanto, com o mesmo tempo, nem um cálculo com a função disponível na literatura teria sido completado.

Propriedades que dependem de funções difusas podem ser calculadas com funções que possuem polarização mais baixa e propriedades que dependem de funções de polarização podem dispensar funções difusas adicionais. São exemplos destas propriedades as (hiper)polarizabilidades e o momento de dipolo. As funções de polarização Pople(2df,2pd) e Pople(3df,3pd) adicionadas à função substrato de Ahlrichs apresentaram resultados com diferença de 0,07% entre elas para a polarizabilidade média e 0,6% para o momento de dipolo. Estas são propriedades que dependem fortemente de funções difusas e a adição de funções de polarização adicionais tem contribuição muito pequena para o resultado do cálculo.

As geometrias de equilíbrio são exemplos de propriedades que dependem mais fortemente da polarização dos átomos e menos das funções difusas adicionais. Também dependem mais da interação entre os elétrons de valência de cada átomo, sendo a contribuição dos elétrons de caroço muito pequena. Pode-se então usar uma função de pseudopotencial (PP) para o átomo de bromo.

A utilização de um pseudopotencial também deve ser ponderada. Algumas propriedades que dependem fortemente da distorção da nuvem eletrônica, como a polarizabilidade e hiperpolarizabilidade, devem ser calculadas sem o uso de pseudopotenciais para uma caracterização mais precisa, pois o PP não permite que os elétrons do caroço respondam adequadamente à presença de um campo elétrico externo. Já outras propriedades que dependem somente dos elétrons de valência são mais adequadas para o uso de um PP, como as estruturas de equilíbrio e frequências harmônicas.

As frequências harmônicas dependem de uma função balanceada tanto polarizada quanto difusa, entretanto é uma propriedade a qual os elétrons de valência tem maior relevância na descrição. Portanto, o uso de pseudopotencial para o cálculo desta propriedade é aceitável.

Os conjuntos de funções de base obtidos neste trabalho podem ser aplicados em sistemas com um número maior de átomos, para testar a validade das conclusões inferidas aqui. Efeitos relativísticos podem ser considerados numa análise mais meticulosa. Outra possibilidade de trabalho futuro é obter de fato as funções de base, otimizando-as através de métodos *ab initio* ao invés de coletar apenas funções disponíveis na literatura.

APÊNDICES

APÊNDICE A

Unidades Atômicas

O sistema de unidades atômicas é aquele onde a massa do elétron m_e , carga e e momento angular \hbar são considerados unitários. Cada uma destas grandezas passam a assumir o valor 1. Esse sistema de unidades é conveniente ao se referir somente à escala atômica, pois elimina a escrita e manipulação destas constantes por todos os cálculos. A tabela A.1 contém os valores de diversas grandezas e suas conversões do sistema de unidades atômicas para o sistema internacional (SI).

Tabela A.1: O sistema de unidades atômicas

Símbolo	Grandeza	Valor em ua	Valor no SI
m_e	Massa do elétron	1	$9,110 \times 10^{-31}$ kg
e	Carga do elétron	1	$1,602 \times 10^{-19}$ C
t	Tempo	1	$2,419 \times 10^{-17}$ s
\hbar	$h/2\pi$	1	$1,055 \times 10^{-34}$ Js
h	Constante de Planck	π	$6,626 \times 10^{-34}$ Js
a_0	Raio de Bohr	1	$5,292 \times 10^{-11}$ m
E_H	Hartree (unidade atômica de energia)	1	4630×10^{-18} J
c	Velocidade da luz	137,036	$2,998 \times 10^8$ m/s
α	Constante de estrutura fina	0,00729735	0,00729735
μ_B	Magneton de Bohr	$1/2$	$9,274 \times 10^{-24}$ J/T
μ_N	Magneton nuclear	$2,723 \times 10^{-4}$	$5,051 \times 10^{-27}$ J/T
$4\pi\epsilon_0$	Permissividade no vácuo	1	$1,113 \times 10^{-10}$ C ² /Jm
μ_0	Permeabilidade no vácuo	$6,692 \times 10^{-4}$	$1,257 \times 10^{-6}$ Ns ² /C ²

APÊNDICE B

Operador de Anti - Simetria

O operador de anti-simetria é definido como

$$\mathcal{A} = \frac{1}{\sqrt{n!}} \sum_{p=0}^{n-1} (-1)^p \mathcal{P}, \quad (\text{B.1})$$

onde \mathcal{P} é o operador que permuta as coordenadas espaciais da função sobre a qual atua.

Pela sua definição, este operador tem característica de um operador de projeção, ou seja, sua atuação num sistema apenas introduz no máximo uma mudança de fase do mesmo. Num sistema de partículas idênticas, isto implica que ele deve comutar com todos os observáveis de \mathbf{H}

$$[A, H] = 0.$$

Se esta afirmativa fosse falsa, a medida de \mathbf{H} tornaria possível distinguir as partículas, em contradição com o fato que o operador de anti-simetria apenas atua sobre as coordenadas das partículas.

Considerações sobre o operador

$$\mathcal{A}\mathcal{A}\psi = \frac{\sqrt{}}{n!}\mathcal{A}\psi$$

Demonstração. Consideremos a definição do operador atuando num sistema de 3 partículas ($n=3$)

$$\begin{aligned} \mathcal{A}\mathcal{A}\psi &= \mathcal{A}\mathcal{A}(\psi_1(1)\psi_2(2)\psi_3(3)) \\ &= \frac{1}{3!} \mathcal{A} \sum_{p=0}^{n-1} (-1)^p \mathcal{P}(\psi_1(1)\psi_2(2)\psi_3(3)) \\ &= \frac{1}{\sqrt{}} \\ &\quad \frac{1}{\sqrt{3!}} \mathcal{A}[\psi_1(1)\psi_2(2)\psi_3(3) + \psi_1(3)\psi_2(1)\psi_3(2) + \psi_1(2)\psi_2(3)\psi_3(1) \\ &\quad - \psi_1(2)\psi_2(1)\psi_3(3) - \psi_1(3)\psi_2(2)\psi_3(1) - \psi_1(1)\psi_2(3)\psi_3(2)] \\ &= \frac{1}{3!} \sum_{p=0}^{n-1} (-1)^p \mathcal{P}[\psi_1(1)\psi_2(2)\psi_3(3) + \psi_1(3)\psi_2(1)\psi_3(2) + \psi_1(2)\psi_2(3)\psi_3(1) \\ &\quad - \psi_1(2)\psi_2(1)\psi_3(3) - \psi_1(3)\psi_2(2)\psi_3(1) - \psi_1(1)\psi_2(3)\psi_3(2)] \end{aligned}$$

Outra atuação de \mathcal{P} em cada termo da última equação resulta na mesma contribuição, e o total é $3!$ vezes a contribuição da permutação mais simples, ou seja, a identidade.

$$\begin{aligned}\mathcal{A}\mathcal{A}\psi &= \sqrt{3!} \frac{1}{\sqrt{3!}} \sum_{p=0}^{n-1} (-1)^p \mathcal{P}\psi \\ &= \sqrt{3!} \mathcal{A}\psi\end{aligned}$$

Extendendo para um caso geral, teríamos então

$$\mathcal{A}\mathcal{A}\psi = \sqrt{n!} \mathcal{A}\psi$$

APÊNDICE C

Teorema de Brillouin

O teorema de Brillouin trata acerca de funções de base mono-excitadas e suas relações com a função de onda de referência de Hartree-Fock.

É uma propriedade de determinantes

- Se uma matriz B é obtida multiplicando uma coluna ou linha da matriz A por c , então $\det(B) = c \cdot \det(A)$

Demonstração. Considere as matrizes

$$A = \begin{pmatrix} 1 & 2 \\ 3 & 4 \end{pmatrix}, \quad B = \begin{pmatrix} 1 & 6 \\ 3 & 12 \end{pmatrix}.$$

A segunda coluna da matriz B é simplesmente 3 vezes a segunda coluna da matriz A . Seus determinantes

$$\det(A) = -2 \quad \det(B) = -6.$$

□

Outra propriedade de determinantes

- Se uma matriz B difere de outra matriz A por apenas uma linha ou coluna, qualquer combinação linear entre seus determinantes pode ser reduzida a apenas um único determinante

Demonstração. Considere as matrizes

$$A = \begin{pmatrix} a & c \\ b & d \end{pmatrix}, \quad B = \begin{pmatrix} a & e \\ b & f \end{pmatrix}.$$

Uma combinação linear entre o determinante de ambas matrizes fica, utilizando a propriedade provada anteriormente

$$\alpha \cdot \det(A) + \beta \cdot \det(B) = \begin{vmatrix} \alpha a & c \\ \alpha b & d \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} a & \beta e \\ b & \beta f \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} a & c(\alpha + \beta \frac{e}{c}) \\ b & d(\alpha + \beta \frac{f}{d}) \end{vmatrix}$$

A combinação linear de A e B produziu um único determinante similar a $\det(A)$. Neste caso, as constantes α e β representam coeficientes de correção à este determinante devido a sua diferença entre $\det(B)$. □

Pela definição do operador de cluster 3.39, a função de onda de cluster pode ser interpretada como uma combinação linear das diferentes funções de onda referentes a estados com diferentes níveis de excitação. A função de onda para o estado mono-excitado de uma molécula difere, por definição, em apenas uma coluna do determinante de Slater para o estado fundamental desta mesma. Baseado nas propriedades de determinantes demonstradas, isto implica que as funções para os estados fundamental e mono-excitado podem ser escritas como a função referente ao estado fundamental (também chamadas função de referência) corrigida pela excitação de um determinado elétron. Entretanto, a função de referência utilizada no método de *coupled cluster* já foi otimizada no processo iterativo de Hartree-Fock e é a melhor possível para determinado sistema para o qual ela foi calculada. Portanto, estas correções devido a mono-excitações não podem produzir uma função de onda diferente e melhor do que a função de referência já calculada.

APÊNDICE D

Função de Base Utilizadas

Neste apêndice estão listados os expoentes das funções de base gaussianas¹ utilizadas em cada átomo. Para a função utilizada como substrato em cada átomo, os valores à esquerda representam os expoentes ζ e os valores à direita representam os coeficientes de contração. As funções de polarização e difusas foram utilizadas sem contração. As letras S, P, D e F representam os números quânticos de momento angular $l = 0, 1, 2$ e 3 respectivamente.

¹Ver capítulo 4 sobre alguns tipos de funções de base.

D.1 Hidrogênio

Substrato

S 3	
34,0613410	0,60251978E-02
5,1235746	0,45021094E-01
1,1646626	0,20189726
S 1	
0,32723041	1,00
S 1	
0,10307241	1,00

Polarização

Pople(2df,2pd)	Pople(3df,3pd)
P	P
1,500	3,00
0,375	0,75
D	0,1875
1,000	D
	1,000

Difusas

S	
0,03246618	
0,01022633	
0,00322113	
0,00101461	
P	
Pople(2df,2pd)	Pople(3df,3pd)
0,09375	0,046875
0,0234375	0,01171875

D.2 Oxigênio

Substrato

S 6	
27032,3826310	0,21726302465E-03
4052,3871392	0,16838662199E-02
922,32722710	0,87395616265E-02
261,24070989	0,35239968808E-01
85,354641351	0,11153519115
31,035035245	0,25588953961
S 2	
12,260860728	0,39768730901
4,9987076005	0,24627849430
S 1	
1,1703108158	1,00
S 1	
0,46474740994	1,00
S 1	
0,18504536357	1,00
P 4	
63,274954801	0,60685103418E-02
14,627049379	0,41912575824E-01
4,4501223456	0,16153841088
1,5275799647	0,35706951311
P 1	
0,52935117943	1,00
P 1	
0,17478421270	1,00

Polarização

Pople(2df,2pd)	Pople(3df,3pd)
D	D
2,584	5,1600
0,646	1,2920
F	0,3225
1,400	F
	1,400

Difusas

S	
0,07367827307	
0,02933598453	
0,01168051248	
0,00465075143	
P	
0,05771125521	
0,01905543370	
0,00629183254	
0,00207747340	
D	
Pople(2df,2pd)	Pople(3df,3pd)
0,1615	0,080500193498
0,040375	0,020093895049

D.3 Bromo

Substrato

S 8	
565073,2525600	0,23660314690E-03
84701,7231790	0,18348332508E-02
19276,2719000	0,95465849860E-02
5456,4284576	0,38877142153E-01
1776,9503500	0,12718314231
639,19398276	0,30437662191
248,78823961	0,44490940497
98,678305494	0,24381643058
S 4	
606,07824568	-0,26527158709E-01
188,45598484	-0,12484584809
31,497144506	0,56468683559
13,736008320	0,55555268564
S 2	
21,203212766	-0,24940920493
3,7616420178	0,71213119743
S 1	
1,7735933962	1,0000000
S 1	
0,45197413664	1,0000000
S 1	
0,16613377099	1,0000000
P 6	
3019,6955723	0,24971049798E-02
715,35481126	0,20419267596E-01
229,98328751	0,96897148309E-01
86,167844615	0,28053901252
34,667870802	0,44606390473
14,113870307	0,24410073923
P 4	
57,085653082	-0,21855950710E-01
8,8193845840	0,32707075320
3,9340302872	0,57855229520
1,7998830384	0,33570987698
P 1	
0,66899410512	1,0000000
P 1	
0,27136238231	1,0000000

P 1	
0,10083790243	1,0000000
D 5	
168,85370257	0,89663981988E-02
49,977949919	0,62062059316E-01
18,274913338	0,21474732384
7,2455694631	0,40335336746
2,8562315025	0,42208813080
D 1	
1,0459621144	1,0000000

Polarização

Binning-Curtis(df)
D
0,3380
F
0,4010

Difusas

S
0,06106639214
0,02244639501
P
0,03747123120
0,01392425996
D
0,3380000
0,1092238413
0,0352954068

Pseudopotencial

S 3		
4,721881	0,107297	
2,257555	-0,433802	
0,389608	0,772043	
S 1		
0,147134	1,000000	
P 3		
1,896942	-0,179395	
0,910899	0,263729	
0,316855	0,606952	
P 1		
0,109503	1,000000	
P 1		
0,036097	1,000000	
g-ul potential 1		
2	1,0000	0,000000
s-ul potential 2		
2	5,0218	61,513721
2	2,5109	9,021493
p-ul potential 2		
2	4,2814	53,875864
2	2,1407	4,629402
d-ul potential 2		
2	2,8800	20,849677
2	1,4400	2,965444
f-ul potential 1		
2	2,7207	-8,161493

APÊNDICE E

Tabelas com Valores Calculados das Propriedades

Neste apêndice se encontram todos os resultados calculados neste trabalho. As primeiras quatro tabelas merecem um comentário a respeito da notação utilizada:

- **Tipo 1, Tipo 2:** corresponde ao nível de polarização da função de base. Tipo 1 corresponde a um nível de polarização inferior ao tipo 2, onde foram utilizadas as respectivas funções identificadas no capítulo 6;
- **A, B:** corresponde ao cálculo com a função de base de Ahlrichs como encontrada na literatura, sem a adição de outras funções. Em A a função foi utilizada em todos os átomos e B a função de pseudopotencial (encontrada no capítulo 6) foi utilizada para o átomo de bromo.
- **H, O, Br:** corresponde à adição de funções de polarização ao átomo correspondente. A polarização de um átomo não implica na despolarização do átomo anterior. A ordem de adição de funções aos átomos é respectivamente H, O e Br;
- **+, ++:** corresponde à adição de funções difusas à todas as funções de todos os átomos. + significa que apenas uma função foi adicionada e duas funções para ++.

Tabela E.1 – Resultado calculados para o conjunto de funções de base sem pseudopotencial e respectivos aprimoramentos em cada átomo com o método de Hartree – Forck.

HOBr	A	Tipo 1					Tipo 2				
		H	O	Br	+	++	H	O	Br	+	++
E (Hartree)	-2647,78	-2647,82	-2647,82	-2647,83	-2647,84	-2647,84	-2647,82	-2647,83	-2647,84	-2647,84	-2647,84
$r_{H-O}(\text{Å})$	0,957	0,945	0,942	0,942	0,943	0,943	0,944	0,942	0,943	0,943	0,943
$r_{O-Br}(\text{Å})$	1,833	1,781	1,782	1,785	1,784	1,784	1,787	1,787	1,786	1,786	1,786
$\angle HOB_r(^{\circ})$	110,6	106,8	106,5	106,4	106,6	106,6	105,9	106,4	106,6	106,6	106,6
A (GHz)	682,008	664,942	667,226	665,420	666,789	666,787	659,982	665,853	666,487	666,489	666,473
B (GHz)	10,486	11,150	11,152	11,113	11,127	11,127	11,092	11,090	11,096	11,102	11,101
C (GHz)	10,327	10,966	10,969	10,930	10,944	10,944	10,909	10,908	10,914	10,920	10,920
k_1 H-O (cm^{-1})	3966	4132	4155	4146	4143	4143	4140	4148	4143	4142	4142
k_2 ang (cm^{-1})	1259	1345	1298	1298	1296	1296	1349	1315	1292	1292	1292
k_3 Br-O (cm^{-1})	669	733	733	741	745	745	725	725	743	745	745
μ (D)	2,17	1,8	1,7	1,58	1,49	1,49	1,61	1,60	1,53	1,48	1,48
$\alpha_{xx}(a_0^3)$	29,34	28,61	29,00	30,47	35,30	35,47	30,18	30,70	32,13	35,34	35,44
$\alpha_{xy}(a_0^3)$	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
$\alpha_{yy}(a_0^3)$	6,75	8,14	8,57	13,74	23,35	23,61	13,62	14,54	18,32	23,40	23,58
$\alpha_{xz}(a_0^3)$	-5,95	-5,46	-5,41	-4,63	-3,50	-3,50	-4,77	-4,92	-4,22	-3,54	-3,51
$\alpha_{yz}(a_0^3)$	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
$\alpha_{zz}(a_0^3)$	11,57	11,96	12,77	17,21	25,38	25,63	15,77	16,77	20,34	25,43	25,62
$\bar{\alpha}(a_0^3)$	15,89	16,23	16,78	20,47	28,01	28,24	19,86	20,67	23,60	28,05	28,21
$\Delta\alpha(a_0^6)$	530,48	444,67	436,92	298,02	159,52	157,45	311,20	302,98	220,45	160,01	157,46
$\beta_{xxx}(a_0^5)$	102,75	81,27	75,72	68,91	92,07	102,03	60,99	56,10	54,73	91,80	101,51
$\beta_{xxy}(a_0^5)$	0,04	-0,03	-0,01	0,00	-0,02	-0,10	-0,01	-0,01	-0,01	-0,10	-0,09
$\beta_{xyy}(a_0^5)$	-0,72	-1,47	-2,55	1,57	34,62	41,37	3,81	3,18	5,53	36,17	41,73
$\beta_{yyy}(a_0^5)$	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
$\beta_{xxz}(a_0^5)$	-23,80	-21,22	-20,68	-15,77	-3,13	-2,59	-16,45	-15,91	-12,57	-3,76	-2,28
$\beta_{xyz}(a_0^5)$	-0,01	-0,02	0,02	0,03	0,01	0,02	-0,01	-0,02	0,01	0,02	0,01
$\beta_{yyz}(a_0^5)$	0,88	0,70	2,17	0,75	-7,32	-9,01	0,62	2,87	1,49	-7,51	-8,95
$\beta_{xzz}(a_0^5)$	-1,14	-1,06	-2,33	0,02	29,79	35,53	4,96	0,26	1,27	30,90	35,93
$\beta_{yzz}(a_0^5)$	-0,01	0,01	-0,02	0,01	-0,02	-0,02	-0,02	-0,01	0,00	-0,02	-0,02
$\beta_{zzz}(a_0^5)$	28,13	22,29	23,11	17,31	-15,12	-19,60	5,13	13,17	8,60	-12,51	-19,00

Tabela E.2 – Resultados calculados para o conjunto de funções sem pseudopotencial e respectivos aprimorados em cada átomo com o método de *coupled cluster*.

HOBr	A	Tipo 1					Tipo 2				
		H	O	Br	+	++	H	O	Br	+	++
E (Hartree)	-2648,11	-2648,25	-2648,26	-2648,36	-2648,37	-2648,37	-2648,26	-2648,27	-2648,37	-2648,37	-2648,37
$r_{\text{H-O}}(\text{Å})$	0,991	0,967	0,962	0,964	0,966	0,966	0,967	0,963	0,965	0,965	0,965
$r_{\text{O-Br}}(\text{Å})$	1,936	1,819	1,820	1,844	1,844	1,843	1,826	1,826	1,847	1,846	1,847
$\angle\text{HOBr}(\text{°})$	106,4	105,6	103,6	102,3	102,6	102,6	104,1	103,2	102,7	102,8	102,8
A (GHz)	601,993	625,989	620,614	609,644	609,504	609,805	616,816	616,789	610,957	611,292	611,148
B (GHz)	9,454	10,712	10,727	10,462	10,461	10,467	10,648	10,656	10,421	10,434	10,425
C (GHz)	9,308	10,532	10,545	10,285	10,284	10,290	10,467	10,475	10,246	10,259	10,250
$k_1 \text{ H-O } (cm^{-1})$	3483	3790	3843	3814	3794	3796	3784	3831	3804	3801	3800
$k_2 \text{ ang } (cm^{-1})$	1150	1260	1138	1196	1183	1183	1253	1211	1177	1178	1179
$k_3 \text{ Br-O } (cm^{-1})$	506	633	633	628	630	631	632	633	626	628	626
$\mu(\text{D})$	2,20	1,84	1,74	1,63	1,52	1,52	1,66	1,64	1,57	1,52	1,52
$\alpha_{xx}(a_0^3)$	27,16	26,57	27,04	29,07	34,86	35,08	28,95	29,58	31,15	34,93	35,06
$\alpha_{xy}(a_0^3)$	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
$\alpha_{yy}(a_0^3)$	7,25	8,52	9,00	14,02	24,69	25,03	14,96	16,04	19,15	24,78	25,00
$\alpha_{xz}(a_0^3)$	-5,01	-4,68	-4,69	-4,12	-3,02	-3,01	-4,00	-4,22	-3,71	-3,05	-3,02
$\alpha_{yz}(a_0^3)$	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00
$\alpha_{zz}(a_0^3)$	11,81	12,13	13,16	17,42	26,34	26,64	16,54	17,89	20,93	26,41	26,64
$\bar{\alpha}(a_0^3)$	15,41	15,74	16,40	20,17	28,63	28,92	20,15	21,17	23,74	28,71	28,90
$\Delta\alpha(a_0^6)$	401,62	339,42	333,78	237,82	116,73	114,61	224,17	215,15	167,11	117,08	114,67
$\beta_{xxx}(a_0^5)$	40,31	34,83	30,19	33,53	61,54	72,26	15,63	11,07	16,10	60,50	71,64
$\beta_{xxy}(a_0^5)$	-0,01	-0,07	-0,02	-0,07	-0,03	-0,11	-0,07	-0,02	0,04	-0,12	-0,08
$\beta_{xyy}(a_0^5)$	-1,13	-2,06	-3,05	0,86	32,69	40,00	-1,37	-1,88	0,66	33,86	40,28
$\beta_{yyy}(a_0^5)$	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
$\beta_{xxz}(a_0^5)$	-6,04	-8,87	-8,88	-7,14	4,23	4,91	-6,71	-6,60	-4,67	3,60	5,20
$\beta_{xyz}(a_0^5)$	-0,03	-0,03	0,02	0,03	0,02	0,02	-0,03	-0,02	0,01	0,02	0,01
$\beta_{yyz}(a_0^5)$	2,36	1,79	3,26	1,77	-5,72	-7,58	2,72	5,41	3,46	-5,82	-7,50
$\beta_{xzz}(a_0^5)$	-4,57	-4,27	-6,14	-2,76	27,10	33,21	0,40	-6,11	-3,51	27,98	33,64
$\beta_{yzz}(a_0^5)$	-0,01	0,01	-0,01	0,01	0,00	-0,03	-0,02	-0,01	0,00	-0,03	-0,03
$\beta_{zzz}(a_0^5)$	32,05	25,94	27,82	20,61	-12,15	-17,13	7,46	19,12	13,01	-9,35	-16,51

Tabela E.3 – Resultado calculados para o conjunto de funções de base com pseudopotencial e respectivos aprimoramentos em cada átomo com o método de Hartree – Fock.

HOB _r	B	Tipo 1				Tipo 2			
		H	0	+	++	H	0	+	++
E (Hartree)	-88,51	-88,54	-88,55	-88,55	-88,55	-88,55	-88,55	-88,55	-88,55
r_{H-O} (Å)	0,958	0,946	0,942	0,942	0,942	0,944	0,943	0,943	0,943
r_{O-Br} (Å)	1,860	1,809	1,809	1,807	1,807	1,816	1,815	1,815	1,814
$\angle HOB_r$ (°)	109,4	105,9	105,5	105,8	105,8	104,8	105,4	105,4	105,5
A (GHz)	669,043	657,208	659,622	660,625	660,807	651,454	657,776	657,815	657,970
B (GHz)	10,200	10,827	10,835	10,853	10,856	10,758	10,761	10,766	10,770
C (GHz)	10,047	10,651	10,660	10,678	10,680	10,583	10,588	10,592	10,596
k_1 H-O (cm^{-1})	3956	4129	4155	4145	4145	4137	4144	4144	4145
k_2 ang (cm^{-1})	1259	1331	1291	1308	1308	1338	1301	1300	1302
k_3 Br-O (cm^{-1})	670	695	694	694	694	704	704	704	704
μ (D)	2,24	1,87	1,77	1,58	1,57	1,64	1,62	1,57	1,58
α_{xx} (a_0^3)	29,58	28,76	29,15	33,07	33,64	30,72	31,24	33,45	33,59
α_{xy} (a_0^3)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
α_{yy} (a_0^3)	3,49	4,99	5,46	13,74	15,86	12,25	13,25	15,90	16,12
α_{xz} (a_0^3)	-6,78	-6,30	-6,18	-5,41	-5,18	-5,24	-5,33	-5,08	-5,05
α_{yz} (a_0^3)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
α_{zz} (a_0^3)	9,14	9,48	10,52	16,07	17,78	14,38	15,45	17,97	18,15
$\bar{\alpha}$ (a_0^3)	14,07	14,41	15,04	20,96	22,43	19,11	19,98	22,44	22,62
$\Delta\alpha$ (a_0^6)	702,73	597,69	581,40	421,74	366,46	388,78	374,18	353,10	350,32
β_{xxx} (a_0^5)	114,75	90,94	85,92	72,16	77,73	83,95	80,07	78,16	80,84
β_{xxy} (a_0^5)	0,00	-0,01	0,00	0,00	0,11	0,01	0,11	0,04	0,01
β_{xyy} (a_0^5)	-1,14	-2,59	-3,26	6,25	14,05	17,04	15,27	11,20	11,90
β_{yyy} (a_0^5)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
β_{xxz} (a_0^5)	-29,59	-26,34	-25,31	-10,99	-10,89	-12,91	-11,64	-13,63	-13,38
β_{xyz} (a_0^5)	0,00	0,00	-0,02	-0,02	0,04	0,01	0,00	0,03	0,01
β_{yyz} (a_0^5)	1,05	0,88	2,31	-1,51	-4,40	-2,70	-1,73	-2,11	-3,29
β_{xzz} (a_0^5)	2,95	2,59	2,17	8,28	10,98	15,97	12,67	9,87	9,39
β_{yzz} (a_0^5)	0,00	0,01	0,02	0,01	-0,01	0,00	-0,02	0,01	0,01
β_{zzz} (a_0^5)	25,96	19,54	19,20	12,68	-0,69	1,77	12,80	7,49	2,51

Tabela E.4 – Resultados calculados para o conjunto de funções de base com pseudopotencial e respectivos em cada átomo com o método de *coupled cluster*

HObR	B	Tipo 1				Tipo 2			
		H	O	+	++	H	O	+	++
E (Hartree)	-88,70	-88,84	-88,85	-88,86	-88,87	-88,85	-88,87	-88,87	-88,87
$r_{\text{H-O}}(\text{Å})$	0,992	0,968	0,962	0,964	0,964	0,968	0,963	0,963	0,963
$r_{\text{O-Br}}(\text{Å})$	1,974	1,864	1,864	1,854	1,853	1,863	1,860	1,858	1,858
$\angle\text{HObR}(\text{°})$	105,2	104,4	102,6	104,1	104,2	103,1	102,6	103,3	103,3
A (GHz)	592,099	617,413	613,849	620,167	621,036	609,700	612,538	616,225	616,690
B (GHz)	9,112	10,217	10,245	10,337	10,346	10,248	10,286	10,296	10,302
C (GHz)	8,974	10,050	10,076	10,167	10,176	10,079	10,116	10,127	10,133
$k_1 \text{ H-O } (cm^{-1})$	3470	3783	3837	3814	3815	3778	3826	3825	3826
$k_2 \text{ ang } (cm^{-1})$	1135	1234	1124	1198	1200	1244	1179	1161	1158
$k_3 \text{ Br-O } (cm^{-1})$	499	574	576	593	594	606	609	611	612
$\mu(\text{D})$	2,27	1,91	1,81	1,62	1,61	1,69	1,67	1,61	1,62
$\alpha_{xx}(a_0^3)$	27,34	26,63	27,10	32,33	33,17	29,52	30,15	32,94	33,12
$\alpha_{xy}(a_0^3)$	0,00	0,00	0,00	-0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
$\alpha_{yy}(a_0^3)$	4,04	5,42	5,95	15,73	18,26	13,87	15,04	18,24	18,53
$\alpha_{xz}(a_0^3)$	-5,82	-5,50	-5,43	-4,68	-4,45	-4,39	-4,55	-4,33	-4,30
$\alpha_{yz}(a_0^3)$	0,00	0,00	0,00	-0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
$\alpha_{zz}(a_0^3)$	9,42	9,70	10,99	17,53	19,57	15,31	16,77	19,74	19,97
$\bar{\alpha}(a_0^3)$	13,60	13,92	14,68	21,86	23,67	19,56	20,66	23,64	23,88
$\Delta\alpha(a_0^6)$	548,15	467,97	454,30	314,73	264,08	282,28	267,24	252,63	249,49
$\beta_{xxx}(a_0^5)$	46,14	41,44	37,01	30,42	38,27	40,57	36,49	37,55	40,44
$\beta_{xxy}(a_0^5)$	0,00	-0,02	0,02	0,00	0,08	0,00	0,09	0,04	0,01
$\beta_{xyy}(a_0^5)$	-0,50	-1,90	-2,46	4,64	13,06	19,18	16,39	10,92	11,34
$\beta_{yyy}(a_0^5)$	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
$\beta_{xxz}(a_0^5)$	-9,88	-12,87	-12,39	-0,63	-0,52	-0,02	0,64	-3,96	-3,48
$\beta_{xyz}(a_0^5)$	0,00	0,00	-0,01	-0,03	0,04	0,00	0,00	0,03	0,01
$\beta_{yyz}(a_0^5)$	2,29	1,60	3,04	0,37	-3,29	-2,25	-0,76	-0,44	-1,71
$\beta_{xzz}(a_0^5)$	0,20	0,36	-0,59	4,20	7,13	15,94	10,18	5,96	5,04
$\beta_{yzz}(a_0^5)$	0,00	0,01	0,02	0,00	-0,01	0,00	-0,03	0,01	0,01
$\beta_{zzz}(a_0^5)$	28,46	21,67	22,32	19,57	3,40	2,11	17,99	13,84	7,02

Tabela E.5 – Valores experimentais e de outras referências

	Exp (ref. [48])	Lee (ref. [44])	Palmieri (ref. [45])	Fusti-Molnar (ref. [46])	cc-PVQZ (calc. CCSD(T))
$r_{\text{H-O}}(\text{Å})$	0,961	0,964	0,967	0,965	0,964
$r_{\text{O-Br}}(\text{Å})$	1,834	1,853	1,850	1,833	1,829
$\angle\text{HOBr}(\text{°})$	102,3	102,3	101,0	101,1	102,8
A (GHz)	613,677	609,990			612,892
B (GHz)	10,577	10,364			10,630
C (GHz)	10,383	10,191			10,448
$k_1 \text{ H-O } (cm^{-1})$	3610	3807	3787	3807	3809
$k_2 \text{ ang } (cm^{-1})$	1163	1197	1224,5	1209	1197
$k_3 \text{ Br-O } (cm^{-1})$	620	608	616,300	604	640
$\mu(\text{D})$	1,38	1,49	1,433		1,65
$\alpha_{xx}(a_0^3)$					32,32
$\alpha_{xy}(a_0^3)$					0,00
$\alpha_{yy}(a_0^3)$					20,53
$\alpha_{xz}(a_0^3)$					-3,38
$\alpha_{yz}(a_0^3)$					0,00
$\alpha_{zz}(a_0^3)$					23,07
$\bar{\alpha}(a_0^3)$					25,31
$\Delta\alpha(a_0^6)$					149,88
$\beta_{xxx}(a_0^5)$					50,72
$\beta_{xxy}(a_0^5)$					-0,20
$\beta_{xyy}(a_0^5)$					20,08
$\beta_{yyy}(a_0^5)$					0,00
$\beta_{xxz}(a_0^5)$					-2,43
$\beta_{xyz}(a_0^5)$					-0,04
$\beta_{yyz}(a_0^5)$					-3,04
$\beta_{xzz}(a_0^5)$					11,67
$\beta_{yzz}(a_0^5)$					0,07
$\beta_{zzz}(a_0^5)$					-0,16

Tabela E.6 – Tempo de calculo para cada propriedade em relação aos devidos aprimoramentos da função de base sem pseudopotencial através do método *coupled cluster*.

		Estrutural	Vibracional	Polarizabilidade	Hiperpolarizabilidade
	A	8'22,3"	20'46,5"	4'56,9"	10'47,5"
Tipo 1	H	20'23,8"	1h16'32,3"	19'0,6"	39'9,6"
	O	1h15'11,1"	2h35'5,5"	38'17,9"	1h21'29,1"
	Br	1h35'27,2"	4h46'5,1"	1h10'56,4"	2h43'7,0"
	+	3h9'8,8"	14h14'55,8"	3h42'26,5"	8h17'30,6"
	++	6h30'13,7"	39h15'43,1"	9h35'20,9"	23h2'40,4"
Tipo 2	H	44'20,8"	2h51'4,5"	42'15,6"	1h33'8,4"
	O	1h10'25,9"	5h46'36,5"	1h26'17,6"	3h17'56,5"
	Br	2h31'48,5"	10h39'14,2"	2h36'36,5"	6h19'34,7"
	+	5h9'12,7"	31h39'33,1"	7h24'26,9"	18h25'52,8"
	++	9h59'25,7"	39h27'33,7"	9h42'45,2"	28h1'15,7"

Tabela E.7 – Tempo de calculo para cada propriedade em relação aos devidos aprimoramentos da função de base com pseudopotencial através do método *coupled cluster*.

		Estrutural	Vibracional	Polarizabilidade	Hiperpolarizabilidade
	A	3'8,5"	5'7,1"	1'17,0"	2'32,1"
Tipo 1	H	5'12,9"	15'21,1"	3'49,8"	9'27,7"
	O	9'45,3"	30'21,9"	7'33,5"	19'13,6"
	+	17'21,3"	1h14'6,2"	17'58,9"	45'53,3"
	++	32'10,6"	2h18'31,0"	8'50,0"	1h37'24,4"
Tipo 2	H	10'43,2"	35'33,7"	8'50,0"	22'3,2"
	O	27'42,1"	1h36'12,4"	23'30,9"	1h3'41,4"
	+	47'19,1"	2h51'52,9"	41'59,0"	2h5'0,4"
	++	1h17'3,9"	6h38'1,5"	1h47'9,1"	4h54'45,7"

REFERÊNCIA

- [1] I. Newton, *Philosophiæ Naturalis Principia Mathematica* (1627)
- [2] E. Schrödinger, *Annalen der Physik*, **81**, 109 (1926)
- [3] J. C. Slater, *Quantum Theory of Matter*, McGraw-Hill (1968)
- [4] J. J. Sakurai, *Modern quantum mechanics revised edition*, Addison-Wesley (1994)
- [5] L. D. Landau, E. M. Lifshitz, *Quantum mechanics: non-relativistic theory*, ed. 3, Pergamon Press (1991)
- [6] F. Jensen, *Introduction to Computational Chemistry*, ed. 2, John Wiley and Sons (2007)
- [7] M. Haussmann, U. Platt, *J. Geophys.*, **99**, 25399 (1992)
- [8] D. Paschoal, M. F. da Costa, H. F. dos Santos, G. M. A. Junqueira, *J. Mol. Structure*, **913**, 2000 (2009)
- [9] S. Gasiorowicz, *Física quântica*, Guanabara Dois (1979)
- [10] D.R. Hartree, *Proc. Cambridge Phil. Soc.*, **24**, 89 (1928)
- [11] D.R. Hartree, *Proc. Cambridge Phil. Soc.*, **24**, 111 (1928)
- [12] H. Bethe, R. W. Jackiw, *Intermediate quantum mechanics*, ed. 3, Benjamin Cummings (1986)
- [13] A. Szabo, N. S. Ostlund, *Modern quantum chemistry*
- [14] F. Coester, *Nucl. Phys.*, **421** (1958)
- [15] J. Cizek, *J. Chem. Phys.*, **4256** (1969)
- [16] J. Cizek, *Adv. Chem. Phys.*, **35** (1969)
- [17] R. McWeeny, *Methods of Molecular Quantum Mechanics*, ed. 2, Academic Press (1992)
- [18] R. J. Bartlett, *J. Phys. Chem.*, **93**, 1697 (1989)
- [19] C. C. J. Roothaan, *Rev. Mod. Phys.*, **23**, 69 (1951)

- [20] J. C. Slater, *Phys. Rev.*, **36**, 57 (1930)
- [21] C. Zener, *Phys. Rev.*, **36**, 51 (1930)
- [22] V. Guillemin, C. Zener, *Zeits. f. Physik*, **61**, 199 (1930)
- [23] I. Levine, **Quantum Chemistry**, ed. 4, Prentice Hall (1991)
- [24] S. F. Boys, *Proc. R. Soc. Lond. A*, **200**, 542 (1950)
- [25] M. Schubert, B. Wilhelmi, **Non-linear optics and quantum electronics**, John Wiley and Sons (1986)
- [26] M. Born, **Principles of optics**, ed. 5, Pergamon Press (1975)
- [27] R. D. Guenther, **Modern optics**, John Wiley and Sons (1990)
- [28] R. P. Smith, E. M. Mortensen, *J. Chem. Phys.*, **32**, 502 (1960)
- [29] D. A. Long, M. J. French, T. J. Dines, R. J. B. Hall, *J. Phys. Chem.*, **88**, 547 (1984)
- [30] <http://www.cfs.dl.ac.uk/>, último acesso 12/04/2010
- [31] T. J. Lee, A. P. Rendall, P. R. Taylor, *J. Phys. Chem.*, **94**, 5463 (1990)
- [32] R. Krishnan, J. S. Binkley, R. Seeger and J.A. Pople, *J. Chem. Phys.*, **72**, 650 (1980)
- [33] A.D. McLean and G. S. Chandler, *J. Chem. Phys.*, **72**, 5639, (1980)
- [34] L. A. Curtiss, M. P. McGrath, J-P. Blandeau, N. E. Davis, R. C. Binning, Jr. L. Radom, *J. Chem. Phys.*, **103**, 6104 (1995)
- [35] A. Schafer, H. Horn and R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.*, **97**, 2571 (1992)
- [36] A. Schafer, C. Huber and R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.*, **100**, 5829 (1994)
- [37] A. Bergner, M. Dolg, W. Kuechle, H. Stoll, H. Preuss, *Mol. Phys.*, **80**, 1431 (1993)
- [38] P. J. Hay and W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.* **82**, 270 (1985)
- [39] M.M. Hurley et al. *J. Chem. Phys.* **84**, 6840 (1986)
- [40] W. J. Stevens, M. Krauss, H. Basch, P. G. Jasien, *Can. J. Chem.* **70**, 612 (1992)
- [41] <https://bse.pnl.gov/bse/portal>, último acesso 18/11/2009
- [42] M. J. Frisch, J.A. Pople and J.S. Binkley, *J. Chem. Phys.*, **80**, 3265 (1984)
- [43] R. C. Binning, L. A. Curtiss, *J. Comp. Chem.*, **11**, 1206 (1990)
- [44] T. Lee *J. Phys. Chem.*, **99**, 41 (1995)
- [45] P. Palmieri, C. Puzzarini, R. Tarroni, *Chem. Phys. Let.*, **256**, 409 (1996)
- [46] L. Fusti-Molnar, P. G. Szalay, G. G. Balint-Kurti, *J. Chem. Phys.*, **110**, 8448 (1999)

- [47] K. A. Peterson, *Spectrochim. Acta A*, **53**, 1051 (1997)
- [48] Y. Koga, H. Takeo, S. Kondo, M. Sugie, C. Matsumura, G. A. McRae, E. A. Cohen, *J. Mol. Spectrosc.* **138**, 467 (1989)
- [49] T. H. Dunning, Jr. *J. Chem. Phys.*, **90**, 1007 (1989)
- [50] A.K.Wilson, D. E. Woon, K. A. Peterson, T.H. Dunning, Jr. *J. Chem. Phys.*, **110**, 7667 (1999)
- [51] M. J. Frisch, J.A. Pople and J.S. Binkley, *J. Chem. Phys.*, **80**, 3265 (1984)