

# QFL-5608 e QFL-1515: Resumindo....

## Introdução à Química Quântica Computacional

**Antonio Carlos Borin**

Universidade de São Paulo - Instituto de Química  
Av. Prof. Lineu Prestes, 748. 05508-900, São Paulo, SP, Brasil  
[ancborin@iq.usp.br](mailto:ancborin@iq.usp.br)

São Paulo, 16/05/2018

- 1 Alguns aspectos práticos sobre o SCF
- 2 Um pouco mais sobre conjuntos de bases atômicas
  - Tipos de contração
  - Bases atômicas mais modernas
  - Limite HF e erro de superposição de bases
  - Algumas sugestões práticas

- Primeiro passo: obter a matriz densidade para construir o operador de Fock.
  - *H-core*: usar uma matriz densidade nula na primeira iteração.
  - Empregar um conjunto de orbitais obtidos a partir de um cálculo anterior, como por exemplo através do método de Hückel.
  - Métodos semi-empíricos também podem ser empregados para fornecer um conjunto inicial de orbitais moleculares.
- *SCF oscillation*: final da primeira iteração teremos um novo conjunto de orbitais, com os quais construiremos uma nova matriz densidade e, conseqüentemente, um novo operador de Fock. A diagonalização da matriz de Fock gerada com a matriz densidade de uma determinada iteração (i.e.,  $N + 1$ ) gera uma matriz densidade muito semelhante a obtida na iteração anterior ( $N$ ). O processo iterativo oscilará entre os dois valores e não atingirá a convergência.
  - analise os valores de energia a cada etapa, que ficarão oscilando entre dois valores.
  - programas fornecem algumas opções para acelerar a convergência. Inicie pelo método padrão definido pelo programa.
- Convergência pode estar relacionado à base atômica empregada.
  - funções iniciais geradas pelo método de Hückel ou outro semi-empírico: bases atômicas pequenas.

- Extrapolar para base atômica do SCF: mais eficiente se o conjunto de bases atômicas escolhido para o cálculo for um conjunto de base mínimo (p. ex. STO-3G).
- Contornar os problemas de convergência é realizar um cálculo inicial com um conjunto mínimo de bases atômicas e utilizar os orbitais gerados nessa etapa como conjunto inicial para um novo cálculo com uma base atômica maior.
- Geometria inicial. Se a geometria for muito ruim, o espaçamento energético entre os orbitais HOMO e LUMO poderá ser muito pequeno.
  - Difícil escolher uma única configuração eletrônica (ocupação de orbitais moleculares) para descrever a molécula, devido a variações bruscas nos coeficientes que geram os orbitais moleculares
  - Empregar um método mais simples para otimizar a geometria. Em seguida, utilizamos a geometria previamente utilizada no cálculo LCAO-SCF.
  - É sempre importante analisar a geometria molecular antes de iniciar um cálculos SCF.
- *Level shifting*: separação energética entre os orbitais ocupados e virtuais.
  - se for pequena: mistura dos orbitais será grande.
  - pode ser diminuir artificialmente a mistura dos orbitais ocupados e virtuais, aumentando a energia dos orbitais virtuais.

- Cuidado: a convergência poderá ser mais lenta para valores de *level shifting* maiores. Aumente gradativamente o valor do *level shifting*.
  - Os orbitais HF em vários casos são bons orbitais de partida para métodos correlacionados; p.ex., são adaptados à simetria. Por outro lado, são ruins devido à energia dos orbitais (pares isolados, virtuais, etc.). Em algumas situações, vale a pena testar outros orbitais de partida para cálculos correlacionados.
- 1 Cálculo de integrais:
- 1 *Método Convencional*, apropriada quando se dispõe de CPUs lentas e pouca memória: todas as integrais são calculadas no início do ciclo e armazenadas no disco rígido.
  - 2 *SCF Direto (Direct SCF)*, apropriado quando a CPU for rápida e a transferência de informações entre o disco rígido e a memória for lenta. No SCF direto as integrais são calculadas em todos os ciclos (*on the fly*).

- ③ *SCF semi-direto* (Semidirect SCF). No método semi-direto, as integrais são parcialmente armazenadas na memória, no disco e algumas calculadas em todos os ciclos. As integrais que demoram mais tempo para serem calculadas, são obtidas inicialmente e armazenadas no disco; as mais fáceis são calculadas *on the fly*. Portanto, também é necessário empregar técnicas avançadas para calcular as integrais. O método fornece bons resultados quando se tem bastante memória, cpu rápida e taxa de transferência de dados entre a memória e o disco rígido alta.
- ④ A maioria dos softwares é capaz de decidir qual método deve ser empregado em uma determinada situação; no entanto, às vezes, nem sempre a escolha é a mais apropriada.

## Alguns Pontos Refletir

### Aspectos favoráveis

- Cálculo HF pode ser bom quando não houver nenhuma mudança drástica entre o sistema inicial e o final: pares eletrônicos (ligações químicas) não são criados nem destruídos e os orbitais moleculares são ligeiramente modificados

## Aspectos Desfavoráveis

- Cálculos de energias de ionização
- Cálculos de energias de excitação (estados excitados); Reações químicas envolvendo quebra e formação de ligações químicas;
- Problemas envolvendo diferenças de energia muito pequenas:  
 $N_2 = -108.99$  Hartree (99,5% da energia total não relativística).  
 $N = -54.40$  Hartree. Energia de ligação do  $N_2 = 5.17$  eV (exp. 9.9 eV)!
- Ligações são curtas, ligações são fracas, ligações são muito polares

Método HF falha, principalmente, quando houver mudança drástica entre o sistema inicial e o final: pares eletrônicos (ligações químicas) não são criados nem destruídos e os orbitais moleculares são ligeiramente modificados

## UHF: Contaminação de Spin

- Determinantes de Slater não-restritos são autofunções do operador  $\hat{S}_z$ , mas não de  $\hat{S}^2$
- Eles podem ser *contaminados por spin*: estados eletrônicos com spin maior são misturados artificialmente ao estado fundamental.  
Problemas:
  - A energia torna-se mais baixa artificialmente
  - UHF pode não ser bom ponto de partida para métodos correlacionados
  - Propriedades dependente de spin (e.g. acoplamento hiperfino em EPR) não são bem descritos
- Observar o autovalor de  $\hat{S}^2$  calculado pelo programa. Desvio do valor exato de  $\hat{S}^2$ :

$$\Delta = N^\beta - \sum_i^{M^\alpha} \sum_j^{M^\beta} | \langle \phi_i^\alpha | \phi_j^\beta \rangle |^2$$

## Conjuntos de bases contraídos

Conjuntos de bases contraídos: um pouco mais sobre bases atômicas.

- A parte espacial de um orbital molecular  $\phi$  é descrita por uma combinação linear de funções ( $\psi$ ) de um conjunto base:

$$\phi(r) = \sum_a^M c_a \psi(r)$$

- As funções do conjunto base pode ser:
  - Centradas no núcleo: funções de Slater, funções Gaussianas, dentre outras.
  - Não centradas no núcleo: *floating* Gaussianas, ondas planas (*plane wave* periódicos) e outras.
- Tipos de funções:

- Funções de Slater: soluções para o átomo de H; escolha natural e bem fundamentada para funções centradas no núcleo. Integração é difícil.

$$\psi = Y_l^m(\phi, \theta) r^{n-1} \exp\left(\frac{-\zeta|r|}{n}\right)$$

- Funções gaussianas (harmônico esféricas): funções Gaussianas são computacionalmente mais baratas (Teorema do Produto de Gaussianas) e as integrais podem ser resolvidas analiticamente. Problema está no comportamento em curta e longa distância.

$$\psi = Y_l^m(\phi, \theta) \exp(-\zeta r^2)$$

- Funções gaussianas cartesianas:  $i + j + k = l$

$$\psi = x^i y^j z^k \exp(-\zeta r^2)$$

- d-shell: 6 funções cartesianas ( $xx, yy, zz, xy, xz, yz$ )  $\xrightarrow{\text{Comb.Linear}}$  5 funções  $d$  esféricas ( $xy, yz, xz, z^2, x^2 - y^2$ ) + 1s
- f-shell: 10 funções cartesianas  $\xrightarrow{\text{LC}}$  7 esféricas + 1p
- *contaminantes* são descartados

- É preferível utilizar esférico-harmônicos GTO ( $5d, 7f, 9g, \dots$ ) ao invés das cartesianas, para evitar problemas de *near-degeneracies* no conjunto base. Alguns programas fazem isso automaticamente.
- Funções de polarização são funções base com momento angular não ocupado no átomo:  $p$  para H e  $d$  para oxigênio.
- Funções otimizadas para energia precisam ser muito grandes para descrever essas propriedades.
- Exemplo: usando 10 funções no conjunto base para o átomo de carbono; 6 descrevem o *core* (orbital  $1s$ ) e 2 das 4 restantes representam o orbital  $2s$ .
- **Contração**. Podemos agrupar as 6 que descrevem o orbital  $1s$  numa única função e agrupar as outras 4 em dois grupos
  - $6 \rightarrow 1; 4 \rightarrow 2$ : no início temos 10 funções; no final, teremos 3!
  - custo computacional:  $N^4$  (número de funções bases).
- Filosofia para contração: como determinar os expoentes e contrações
  - Diferentes ajustes para STOs (e.g. STO-3G)
  - Minimizando variacionalmente a energia HF
  - Minimizado a energia com um método pós-HF
  - Ajustando propriedades: conjuntos de bases atômicas de Sadlej para propriedades elétricas (dipolo, polarisabilidade), conjuntos base IGLO para deslocamento químico em NMR

- Conjunto total de funções base: conjunto de primitivas GTOs (PGTOs)
- Conjunto formado pela contração: GTOs contraído (CGTO).

$$\chi(\text{CGTO}) = \sum_i^k a_i \chi_i(\text{PGTO})$$

- DZP, TZ2P: refere-se ao número de funções contraídas (não primitivas)!
- A base split-valence (SV) é uma base simples para os orbitais mais internos e valência desdobrada para a camada de valência
- A notação  $(6s3p/3s) / [2s1p/1s]$  é válida. Atenção: não indica como a contração foi feita!



## Tipos de Contração

- Bases com contração segmentada
- Bases com contração geral

## Conjuntos de bases contraídos

### Conjuntos com contração segmentada.

	Segmented contraction		
	CGTO-1	CGTO-2	CGTO-3
PGTO-1			
PGTO-2			
PGTO-3			
PGTO-4			
PGTO-5			
PGTO-6			
PGTO-7			
PGTO-8			
PGTO-9			
PGTO-10			

$$\chi_1(CGTO) = \sum_{i=1}^6 a_i \chi_i(PGTO)$$

$$\chi_2(CGTO) = \sum_{i=7}^9 a_i \chi_i(PGTO)$$

$$\chi_{10}(CGTO) = \chi_{10}(PGTO)$$

- Cada primitiva é utilizada em uma única função contraída
- Pode haver necessidade de duplicar uma ou mais PGTO em CGTO vizinhas
- Coeficientes da contração: otimização variacional, HF atômico p.ex..
- **Bases de Pople: segmentadas**

- STO-3G: orbitais do tipo Slater composto de  $n$  PGTO; base mínima, com os expoentes das PGTO ajustados para determinado ajuste de STO; não são otimizados variacionalmente.
- **k-nlmG**: são chamadas de *split-valence*
  - $k$ : número de PGTO usadas para representar o *core*
  - $nlm$ : indica o número de funções de valência e quantas PGTO foram usadas em cada uma
  - dois números ( $nl$ , p.ex.): split valence; três: tripla split valência
  - G: indica funções  $s$  e  $p$  na base
  - Difusas: + antes do G; um + difusa em átomos pesados; ++ difusas em todos os átomos (incluindo H):  $k - lmn + G$
  - Polarização: parênteses após o G;  $k - lmnG(d)$ . Átomos pesados e H são indicados separadamente.
  - Se uma polarização for utilizada: \*;  $k - lmnG(d, p) = k - lmnG^*$ ;  $k - lmnG^{**}$
  - 3 - 21G; 6 - 31G; 6 - 31G\*; 6 - 311G; 6 - 311 ++G(2df, 2pd)

**Table 5.1** Composition in terms of contracted and primitive basis functions for some Pople style basis sets

Basis	Hydrogen		First row elements		Second row elements	
	Contracted	Primitive	Contracted	Primitive	Contracted	Primitive
STO-3G	1s	3s	2s1p	6s3p	3s2p	9s6p
3-21G	2s	3s	3s2p	6s3p	4s3p	9s6p
6-31G(d,p)	2s1p	4s	3s2p1d	10s4p	4s3p1d	16s10p
6-311G(2df,2pd)	3s2p1d	5s	4s3p2d1f	11s5p	6s4p2d1f <sup>a</sup>	13s9p <sup>a</sup>

<sup>a</sup>McLean–Chandler basis set

- Exemplos de bases de Pople para o oxigênio:

```

! 6-31G EMSL Basis Set Exchange Library 2/21/12 3:38 AM
! Elements References
! -----
! H - He: W.J. Hehre, R. Ditchfield and J.A. Pople, J. Chem. Phys. 56,
! Li - Ne: 2257 (1972). Note: Li and B come from J.D. Dill and J.A.
! Pople, J. Chem. Phys. 62, 2921 (1975).
! Na - Ar: M.M. Francl, W.J. Petro, W.J. Hehre, J.S. Binkley, M.S. Gordon,
! D.J. DeFrees and J.A. Pople, J. Chem. Phys. 77, 3654 (1982)
! K - Zn: V. Rassolov, J.A. Pople, M. Ratner and T.L. Windus, J. Chem. Phys.
! 109, 1223 (1998)
! Note: He and Ne are unpublished basis sets taken from the Gaussian
! program
!

```

```

****
O 0
S 6 1.00
5484.6717000 0.0018311
825.2349500 0.0139501
188.0469600 0.0684451
52.9645000 0.2327143
16.8975700 0.4701930
5.7996353 0.3585209
SP 3 1.00
15.5396160 -0.1107775 0.0708743
3.5999336 -0.1480263 0.3397528
1.0137618 1.1307670 0.7271586
SP 1 1.00
0.2700058 1.0000000 1.0000000
****

```

```

! 6-31G* EMSL Basis Set Exchange Library 2/21/12 3:42 AM
! Elements References
! -----
! H - He: W.J. Hehre, R. Ditchfield and J.A. Pople, J. Chem. Phys. 56,
! Li - Ne: 2257 (1972). Note: Li and B come from J.D. Dill and J.A.
! Pople, J. Chem. Phys. 62, 2921 (1975).
! Na - Ar: M.M. Francl, W.J. Petro, W.J. Hehre, J.S. Binkley, M.S. Gordon,
! D.J. DeFrees and J.A. Pople, J. Chem. Phys. 77, 3654 (1982)
! K - Zn: V. Rassolov, J.A. Pople, M. Ratner and T.L. Windus, J. Chem. Phys.
! 109, 1223 (1998)
! Note: He and Ne are unpublished basis sets taken from the Gaussian
! program
! Elements References
! -----
! Li - Ne: P.C. Hariharan and J.A. Pople, Theoret. Chimica Acta 28, 213 (1973).
! Na - Ar: M.M. Francl, W.J. Petro, W.J. Hehre, J.S. Binkley, M.S. Gordon, D.J.
! DeFrees and J.A. Pople, J. Chem. Phys. 77, 3654 (1982).
! K - Zn: V. Rassolov, J.A. Pople, M. Ratner and T.L. Windus, J. Chem. Phys.
! 109, 1223 (1998)
!
! Note: He and Ne are unpublished basis sets taken from Gaussian.
!
****
O 0
S 6 1.00
5484.6717000 0.0018311
825.2349500 0.0139501
188.0469600 0.0684451
52.9645000 0.2327143
16.8975700 0.4701930
5.7996353 0.3585209
SP 3 1.00
15.5396160 -0.1107775 0.0708743
3.5999336 -0.1480263 0.3397528
1.0137618 1.1307670 0.7271586
SP 1 1.00
0.2700058 1.0000000 1.0000000
D 1 1.00
0.8000000 1.0000000
****

```

## Conjuntos de bases contraídos

### Conjuntos com contração geral.

	Segmented contraction			General contraction		
	CGTO-1	CGTO-2	CGTO-3	CGTO-1	CGTO-2	CGTO-3
PGTO-1						
PGTO-2						
PGTO-3						
PGTO-4						
PGTO-5						
PGTO-6						
PGTO-7						
PGTO-8						
PGTO-9						
PGTO-10						

$$\chi_1(CGTO) = \sum_{i=1}^{10} a_i \chi_i(PGTO);$$

$$\chi_2(CGTO) = \sum_{i=1}^{10} a_i \chi_i(PGTO); \quad \chi_3(CGTO) = \sum_{i=1}^{10} a_i \chi_i(PGTO)$$

- Todas primitivas de um mesmo momento angular participam das funções contraídas com o mesmo momento angular, com coeficientes diferentes.

## Conjuntos de bases contraídos

### Algumas bases atômicas mais modernas

- Grande esforço tem sido dedicado ao desenvolvimento de conjuntos de bases atômicas: *benchmarks* Full CI apontam que o conjunto base de 1 partícula é a principal fonte de erro dos melhores cálculos correlacionados.
- Tentam incluir efeitos de correlação desde o início, ao invés de usar resultados SCF. Emprega, pelo menos, cálculos atômicos correlacionados.
- Tenta estabelecer uma hierarquia de conjuntos bases, de tal modo que um conjunto maior contenha o conjunto base menor como subconjunto. Isso não ocorre quando usamos os conjuntos base tradicionais, especialmente quando diferentes regars podem ser usadas para as funções de polarização, bem como o uso de diferentes conjunto de primitivas sp.
- Tenta manter o conjunto base compacto, com o menor número de CGTOs possível consistente com a precisão desejada, pois em todos os passos do cálculo da função de onda dependem do número de CGTOs.

## Conjuntos de bases com contração geral:

### Atomic Natural Orbitals (ANO)

- Inicia um com conjunto base grande (idealmente, saturado) incluindo funções com momento angular altos.
- É realizado um cálculo atômico em nível correlacionado como essa base (p.ex, CISD ou MRCI); obtém-se um conjunto de orbitais naturais (autofunções da matriz densidade reduzida de 1a. ordem).
- Seleciona-se os ANOs para incluir no conjunto base de CGTO usando o critério de número de ocupação; p. ex., todos os ANOs que possuírem número de ocupação maior de que  $10^{-4}$ .
- Número grande de PGTO são contraídas usando *orbitais naturais* e cálculos correlacionados atômicos.
- Em alguns casos: ânions, cátions e campo elétrico.
- *Orbitais naturais*: diagonalizam a matrix densidade e os autovalores são os *números de ocupação*, número de elétrons no orbital: 0 – 2 (inclusive fracionário).

- As ANOs são melhores balanceadas.
- Sequência de conjuntos ( $[2s1p]$ ,  $[3s2p1d]$ ,  $[4s3p2d1f]$ ,  $[5s4p3d2f1g]$ ), o menor será sempre um sub-conjunto verdadeiro do conjunto maior.
- Desvantagem: um grande número de primitivas.

## Conjuntos de bases com contração geral:

### Correlation consistent (cc-pVXZ)

- *Correlation consistent* (cc): desenvolvidas visando recuperar a energia de correlação dos elétrons de valência.
- Dunning: otimiza os expoentes, em nível correlacionado (CI, p.ex.), em átomos para obter função de polarização molecular. Também acrescenta funções a uma base grande, base sp com contração geral, para auxiliar na descrição de efeitos de correlação radial.
- Tem início com um conjunto sp e a solução Hartree-Fock; requer contração geral (restringe o uso a alguns códigos).

- Funções que contribuem com valores semelhantes de energia de correlação são incluídas na mesma etapa, independentemente do tipo de função.
- Ex: 2a.  $d$  abaixa energia, mas a 1a.  $f$  apresenta contribuição semelhante:  $2d1f$ .
- Erro na energia de uma determinado conjunto  $sp$  é comparável (ao menos não excede) ao erro de correlação proveniente do espaço de polarização incompleto: espaço  $sp$  aumenta conforme o espaço de polarização aumenta.
- Podem ser aumentadas incluindo funções difusas:  $aug\text{-}cc\text{-}pVXZ$ : um conjunto extra de funções com expoente menor para cada momento angular.
- Podem ser corrigidas para recuperar correlação eletrônica envolvendo  $core\text{-}core$  e  $core\text{-}valence$ :  $cc\text{-}pCVXZ$
- Exemplos de bases *relation consistent*

**Table 5.3** Composition in terms of contracted and primitive basis functions for the correlation consistent basis sets

Basis	Hydrogen		First row elements		Second row elements	
	Contracted	Primitive	Contracted	Primitive	Contracted	Primitive
cc-pVDZ	2s1p	4s	3s2p1d	9s4p	4s3p2d	12s8p
cc-pVTZ	3s2p1d	5s	4s3p2d1f	10s5p	5s4p3d1f	15s9p
cc-pVQZ	4s3p2d1f	6s	5s4p3d2f1g	12s6p	6s5p4d2f1g	16s11p
cc-pV5Z	5s4p3d2f1g	8s	6s5p4d3f2g1h	14s8p	7s6p5d3f2g1h	20s12p
cc-pV6Z	6s5p4d3f2g1h	10s	7s6p5d4f3g2h1i	16s10p	8s7p6d4f3g2h1i	21s14p

## Conjuntos de bases com contração segmentada:

### Conjunto base de Ahrich

- funções sp são otimizadas com HF; funções de polarização são obtidas a partir das bases cc-pVxZ
- Dupla- $\zeta$  de valência: SVP, outras: TZVP, TZVPP, QZVP. "P": representa funções de polarização. "D" representa funções difusas.
- Ausência do "def2" no início (def2-SVP, p.ex.) indica conjuntos mais antigos que não devem ser utilizados

## Conjuntos de bases com contração geral:

### Correlation consistent e ANO

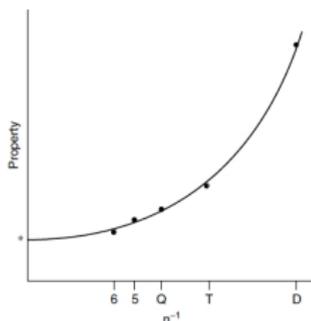
- Base grande típica  $[5s4p3d2f1g]$  para átomos do 1o. período (ANO número de ocupação  $10^{-4}$ ).

- Necessário contração geral: cada GTO primitiva contribui para todas as CGTOs.
- Pode-se usar os ANOs para definir diferentes conjuntos que são subconjuntos verdadeiros uns dos outros: estudo da convergência do erro na contração.
- Em relação aos ANOs, em cálculos em que efeitos relativísticos são necessários, utilizar as ANO-RCC.
- Pode-se desenvolver esquemas de extrapolação para compensar incompletude da base.
- No caso das *correlation-consistent*, funções difusas (aug-cc-pVXZ) e funções para correlacionar as camadas internas (aug-cc-pCVXZ, aug-cc-pwCVXZ) podem ser adicionadas.

## O limite Hartree–Fock

### Métodos de extrapolação

- Limit HF: solução das equações de HF com um conjunto base infinito (*complete basis set*).
- Base infinita não é possível, mas podemos fazer extrapolações.
- Bases atômicas cc-pVXY e cc-pCVXY foram desenvolvidas para extrapolações.
- Bases atômicas do tipo ANO também podem ser empregadas.



- Energia de correlação total (valência): cc-pVDZ  $\sim 65$ ; cc-pVTZ  $\sim 85$ ; cc-pVQZ  $\sim 93$ ; cc-pV5Z  $\sim 96$ ; cc-pV6Z  $\sim 98$  (redução equivalente no erro HF)
- Esquemas de extrapolação para o limite de base infinito, nível HF:

$$E_n = E_{\text{CBS}} + B \exp\{-Cn\}$$

$$E_n = E_{\text{CBS}} + B \exp\{-(n-1)\} + C \exp\{-(n-1)^2\}$$

$$E_n = E_{\text{CBS}} + B \left(n + \frac{1}{2}\right)^{-4} + C \left(n + \frac{1}{2}\right)^{-6}$$

$$E_n = E_{\text{CBS}} + B \left(n + \frac{1}{2}\right)^{-C}$$

- $n$  representa o tipo de função: cc-pVDZ ( $n = 2$ ), cc-pVTZ ( $n = 3$ ), cc-pV4Z ( $n = 4$ ), ...
- São necessários 3 pontos: cc-pVTZ ( $n = 3$ ), cc-pV4Z ( $n = 4$ ) e cc-pV5Z ( $n = 5$ ).
- O conjunto cc-pVDZ ( $n = 2$ ) é pequeno para ser empregado nesta finalidade.

- Dificuldade: número de funções cresce como  $M \propto n^3$ .
- Outras questões:
  - se a propriedade for sensível à geometria, devemos otimizar a geometria a cada etapa?
  - Quais os princípios fundamentais das equações?
- A aproximação HF não é boa e o limite HF é mais interessante do ponto de vista formal do que químico.
- Outros comentários: métodos correlacionados.
- Outros métodos para serem empregados com as bases de Pople: Gaussian-1 (G1), Gaussian-2 (G2), CBS.

**Table 5.5** Computational levels in the G1/G2/G3 models

Method	Geometry	HF and MP2	Higher order correlation	Thermo [scale factor]	MAD (kJ/mol)
G1	MP2/6-31G(d)	6-311G(2df,p)	MP4/6-311G(d,p) MP4/6-311+G(d,p) MP4/6-311G(2df,p) QCISD(T)/6-311G(d,p)	HF/6-31G(d) [0.893]	6.3
G2	MP2/6-31G(d)	6-311+G(3df,2p)	MP4/6-311G(d,p) MP4/6-311+G(d,p) MP4/6-311G(2df,p) QCISD(T)/6-311G(d,p)	HF/6-31G(d) [0.893]	6.2
G2(MP2)	MP2/6-31G(d)	6-311+G(3df,2p)	QCISD(T)/6-311G(d,p)	HF/6-31G(d) [0.893]	6.3
G3	MP2/6-31G(d)	6-311++G(2df,2p)	QCISD(T)/6-31G(d) MP4/6-31G(d) MP4/6-31+G(d) MP4/6-31G(2df,p)	HF/6-31G(d) [0.893]	4.3

Geometry = level at which the structure is optimized

Higher order correlation = method(s) for estimating higher order correlation effects

Thermo = level at which the thermodynamic corrections are calculated [vibrational scale factor]

MAD = mean absolute deviation relative to the reference data set

**Table 5.6** Computational levels in the CBS models

Method	Geometry	HF	MP2	Higher order correlation	Thermo [scale factor]	MAD (kJ/mol)
CBS-4	HF/3-21G(*)	6-311++G(2df,p)	6-31+G(d')	MP4(SDQ)/6-31G	HF/3-21G [0.917]	8.8
CBS-q	HF/3-21G(*)	6-311++G(2df,p)	6-31+G(d')	MP4(SDQ)/6-31G(d') QCISD(T)/6-31G	HF/3-21G [0.917]	6.7
CBS-Q	MP2/6-31G(d')	6-311++G(2df,2p)	6-311++G(2df,2p)	MP4(SDQ)/6-31+G(d,p) QCISD(T)/6-31+G(d')	HF/6-31G(d') [0.918]	4.2
CBS-APNO	QCISD/6-311G(d,p)	6s6p3d2f/4s2p1d	6s6p3d2f/4s2p1d	QCISD(T)/6-311+G(2df,p)	HF/6-311G(d,p) [0.925]	2.1

Geometry = level at which the structure is optimized

Higher order correlation = method(s) for estimating higher order correlation effects

Thermo = level at which the thermodynamic corrections are calculated [vibrational scale factor]

MAD = mean absolute deviation relative to the reference data set

## Erro de superposição de bases atômicas: Basis set superposition error (BSSE)

### Counterpoise correction (CP)

- O objetivo principal: energias relativas.
- Bases atômicas são centradas nos núcleos.
- É importante manter os erros constantes: bases balanceadas.
- Geometrias diferentes: qualidade das bases não é a mesma, porque a densidade eletrônica ao redor de um núcleo pode ser influenciada pela base do átomo vizinho.
- Problema maior: quando as diferenças de energia são pequenas.
- Exemplo:

$$\Delta E_{AB} = E_{AB} - E_A - E_B$$

- $\Delta E_{AB}$  energia de interação;  $E_{AB}$  energia do complexo;  $E_A$  e  $E_B$  energias dos fragmentos A e B.

- A distribuição eletrônica no complexo AB é muito diferente daquela dos fragmentos A e B.
- A base atômica de A influencia a descrição de B e vice-versa.
- As bases atômicas em A, B e AB não são as *mesmas*.
- Em outras palavras: esse efeito irá baixar a energia, gerando uma interação (ligação) extra entre A e B. Pode sugerir a presença de uma ligação onde não há!
- *Basis set superposition error (BSSE)*.
- *Counterpoise correction (CP)*: é necessário
  - $E_{AB}$ : energia do complexo AB
  - $E_i$ : ( $i = A, B$ ) energia dos fragmentos A e B calculadas com suas bases atômicas específicas.
  - $E_i^*$ : ( $i = A, B$ ) energia dos fragmentos A e B na geometria do complexo empregando as bases atômicas de A e B. Para cada fragmento, usar *ghost atom* (átomos com carga zero) no fragmento vizinho.
- $\Delta E_{AB}^{CP}$ : energia *Counterpoise correction (CP)* para o complexo:

$$\Delta E_{AB}^{CP} = E_{AB} - E_A^* - E_B^*$$

- $\Delta E_{corr}^{CP}$  : *counterpoise correction (CP)* para a energia de interação:

$$\begin{aligned}\Delta E_{corr}^{CP} &= \Delta E_{AB}^{CP} - \Delta E_{AB} \\ &= (E_A - E_A^*) + (E_B - E_B^*)\end{aligned}$$

- Função de onda variacional:  $E_i - E_i^* > 0$ ; CP será sempre positivo.
- Curvas de energia potencial: é necessário fazer a correção em cada geometria.
- Exemplo: BSSE para  $N_2$  com a base atômica  $[6s5p4d3f2g1h]$  é de 0,3 kcal/mol. Com uma base maior, é razoável supor que o BSSE seja menor, mas ainda será substancial perante a precisão química desejada (1 kcal/mol).
- Pode ter efeitos drásticos nas frequências de moléculas poliatômicas como, por exemplo, constantes de forças negativas.

## Dicas sobre a escolha de bases atômicas

Apenas dicas...não leis...

- A precisão do cálculo depende muito da escolha da base atômica
- A escolha da base atômica depende muito do tipo de cálculo que se pretende fazer
- Qualquer trabalho (ou tese) envolvendo métodos químico-quânticos deve conter uma investigação sobre os efeitos da base atômica, ou fornecer referências adequadas
- Use conjuntos de bases atômicas balanceados
- Cálculos SCF e correlacionados apresentam convergência diferente em relação ao conjunto base
- Algumas propriedade moleculares apresentam necessidades distintas de outras
- Os efeitos de bases atômicas referentes à energia são mais notórios para processos de fragmentação.
- Use bases dupla- $\zeta$  para cálculos realizar testes

- Para publicações, use pelo menos bases tripla- $\zeta$  (sempre que possível)
- Cálculos quantitativos SCF/DFT necessitam de ao menos dois conjuntos de funções de polarização de valência para átomos pesados
- A adição de funções difusas torna o cálculo mais dispendioso e pode gerar problemas de dependência linear. É preciso ter cuidado
- Funções difusas são necessárias para descrever ânions (densidade eletrônica do ânion se estende à regiões distantes do núcleo). É necessário usar funções com expoentes pequenos (*funções difusas*)
- Para algumas propriedades (gradiente de campo elétrico no núcleo, termo de contato de Fermi) é necessário descrever muito bem a região próxima ao núcleo. É necessário utilizar funções com expoentes grandes (*tight functions*).
- Adicione funções difusas para poder descrever estados de Rydberg
- Para descrever interações intermoleculares do tipo Van der Waals é necessário funções difusas e são diferentes das moléculas ligadas fortemente por covalência.

## O problema da correlação eletrônica

Função de onda descrita por um produto de Hartree não é correlacionada.

- 1 Dois elétrons com spins diferentes:

$$|\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)\rangle = |\chi_i(\mathbf{x}_1)\chi_j(\mathbf{x}_2)\rangle$$

$$|\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)\rangle = |\phi_1(\mathbf{r}_1)\alpha_1(\omega_1)\phi_2(\mathbf{r}_2)\beta_2(\omega_2)\rangle.$$

- 2 A probabilidade de encontrarmos o elétron 1 em  $\mathbf{r}_1$  e o elétron 2 em  $\mathbf{r}_2$  é:

$$\begin{aligned} P(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) &= d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \int |\Psi|^2 d\omega_1 d\omega_2 \\ &= \frac{1}{2} \left[ |\phi_1(\mathbf{r}_1)|^2 |\phi_2(\mathbf{r}_2)|^2 + |\phi_2(\mathbf{r}_1)|^2 |\phi_1(\mathbf{r}_2)|^2 \right] \\ &= |\phi_1|^2 |\phi_2|^2. \end{aligned}$$

- 3 Os elétrons são indistinguíveis! Portanto, no caso de termos dois elétrons com spins diferentes a função de onda representada por um único determinante de Slater não incorpora nenhum tipo de correlação eletrônica. Em outras palavras, no caso de dois elétrons com spins diferentes (opostos), existe uma probabilidade finita destes dois elétrons serem encontrados no mesmo ponto do espaço.
- 4 Dois elétrons com spins iguais:

$$|\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)\rangle = |\chi_i(\mathbf{x}_1)\chi_j(\mathbf{x}_2)\rangle$$

$$|\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)\rangle = |\phi_1(\mathbf{r}_1)\alpha_1(\omega_1)\phi_2(\mathbf{r}_2)\alpha_2(\omega_2)\rangle.$$

- 5 A probabilidade de encontramos o elétron 1 em  $\mathbf{r}_1$  e o elétron 2 em  $\mathbf{r}_2$  é:

$$\begin{aligned}
 P(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) &= d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \int |\Psi|^2 d\omega_1 d\omega_2 \\
 &= \frac{1}{2} \left\{ |\phi_1|^2 |\phi_2|^2 + |\phi_2|^2 |\phi_1|^2 \right. \\
 &\quad \left. - \left[ \begin{array}{l} \phi_1^*(\mathbf{r}_1)\phi_2(\mathbf{r}_1)\phi_2^*(\mathbf{r}_2)\phi_1(\mathbf{r}_2) \\ + \phi_1(\mathbf{r}_1)\phi_2^*(\mathbf{r}_1)\phi_2(\mathbf{r}_2)\phi_1^*(\mathbf{r}_2) \end{array} \right] \right\} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2
 \end{aligned}$$

- 6 O termo entre colchetes correlaciona as probabilidades e é conhecido como termo de correlação de troca entre elétrons com spins paralelos. No que  $P(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_1) = 0$ ; ou seja, não há probabilidade de encontramos dois elétrons com o mesmo spin num mesma região do espaço. Ou seja, nesse caso, dois spins iguais, o determinante de Slater introduz um tipo de correlação eletrônica conhecida como *Fermi hole*.
- 7 Um único determinante de Slater: elétrons com o mesmo spin são correlacionados, enquanto os que tiverem spins diferentes não são.
- 8 Elétrons com mesmo spin estão correlacionados: *Fermi correlation*.
- 9 Elétrons com spin opostos não são correlacionados: *Coulomb hole*.

## O problema da correlação eletrônica

### Alguns fatos relevantes.

- Hartree–Fock: cada elétron se ajusta ao movimento médio dos outros.
- **Correlação eletrônica:** ajuste instantâneo do movimento eletrônico à posição de todos os elétrons.
- Correlação do movimento é necessário para manter as restrições impostas pelo princípio de exclusão de Pauli e repulsão eletrônica (Coulomb).
  - $\uparrow\uparrow$ : elétrons com spins paralelos não podem ocupar o mesmo lugar no espaço. Determinante de Slater garante este princípio. Tendem a ficar distantes para minimizar a energia de troca (*exchange energy*)
  - $\uparrow\downarrow$ : elétrons com spins antiparalelos devem permanecer distantes, pela repulsão de Coulomb. No HF eles podem se aproximar muito mais do que deveriam. Tendem a ficar distantes para minimizar a energia de correlação (*correlation energy*)
- Método Hartree–Fock: 99% da energia total.

- Energia de correlação por par de elétrons:  $10 - 25 \text{ kcal.mol}^{-1}$ ; quebra/formação de ligação química.
- **Energia de correlação:**

$$E_C = E_{tot}^{Exata} - E_{tot}^{HF}$$

- $E_{tot}^{Exata}$  corresponde, rigorosamente, à energia não relativística (conjunto completo de bases atômicas) do sistema no estado fundamental. Não é uma quantidade disponível experimentalmente; pode ser estimada subtraindo valores calculados para correções relativísticas a partir da energia de ionização total do sistema.
- A energia de correlação é definida para o caso de orbitais moleculares duplamente ocupados, método HF. A definição não é muito clara quando a função de onda contiver mais do que um determinante.
- *Exchange–correlation hole*: movimento do elétron cria ao seu redor uma *região* que deve ser evitada pelos outros, devido ao princípio de Pauli e repulsão de Coulomb.
- Energia associada ao *exchange–correlation hole*: *exchange–correlation energy*.

- *Divisão* da correlação eletrônica (classificação fenomenológica): (i) *long-range*, não dinâmica (*non-dynamic*) ou estática (*static*), *left-right*; (ii) *short-range*, dinâmica (*dynamic*), *in-out*. Exemplos:
  - correlação estática: entre elétrons em átomos distantes
  - correlação dinâmica: entre elétrons localizados em orbitais espaciais próximos (*close lying*)
  - *Left-right correlation*: molécula de  $H_2$
  - *in-out correlation*:  $1s - 2s$  átomo de Be
- Não dinâmica (*non-dynamic*):
  - origem: grande separação dos elétrons de um par.
  - interações a longa distância: dissociação molecular correta (distribuição eletrônica em distâncias infinitas).
  - não local: multicentro, aparece em moléculas.
  - *long-range* faz do HF muito desfavorável para quebra de ligações e superestima as ligações (ligações são mais curtas e frequências vibracionais são muito grandes).
  - necessário empregar funções de onda com várias referências: UHF, Configuration Interaction (CI), Multiconfigurational Self-Consistent-Field (MCSCF; CASSCF) e Valence Bond (VB), por exemplo.
- Dinâmica (*dynamic*):
  - pequena distância dos elétrons em um par.

- ausência do *cusp* intereletrônico no HF: elétrons com spin anti-paralelos podem estar muito próximos.
- local: monocentrado.
- faz com que o método HF superestime as distâncias de ligação (ligações mais longas) e subestima a energia de ligação.
- métodos: MP2, CI, HF (de certa forma), Coupled-Cluster (CC); Teoria do Funcional Densidade (DFT), por exemplo.
- $E_{corr} < 0$ , tipicamente  $-0.04 E_h$  por par de elétron;  $\sim 1.5 E_h$  para benzeno

## O problema da correlação eletrônica

### Algumas consequências.

- Alguns consequências da correlação eletrônica:
  - sem incluir correlação eletrônica, átomos de gases nobres não formam dímeros (experimental: liquefação).
  - molécula de  $F_2$  não existe (energia de ligação experimental:  $38 \text{ kcal.mol}^{-1}$ ).
  - Energia de dissociação da molécula de  $N_2$ , a partir dos valores de energia do átomo de N ( $-54,59 \text{ a.u.}$ ) e do  $N_2$  obtidos com HF:  $-108,99 \text{ u.a.}$ . Energia de ligação do  $N_2$  :  $5,17 \text{ eV}$ ; experimental:  $9,9 \text{ eV}$ !
- aproximadamente metade da energia de interação de moléculas biológicas, na geometria internuclear de equilíbrio, tem origem nos efeitos de correlação eletrônica.

## O problema da correlação eletrônica

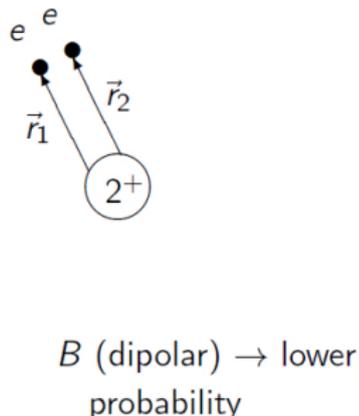
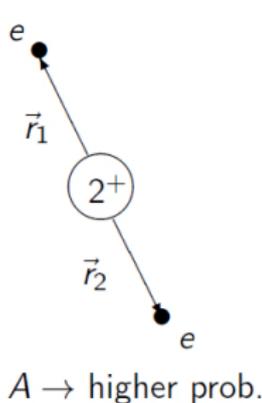
### Casos nos quais a correlação é importante

- Mudança no número de pares de elétrons (dissociação, ionização, ...)
- Estados de transição, quebra e formação de ligações químicas, biradicais, ...
- Interações de van der Waals
- Estados excitados
- Sistemas metálicos
- sempre que a precisão for importante

## O problema da correlação eletrônica

### Movimento correlacionado

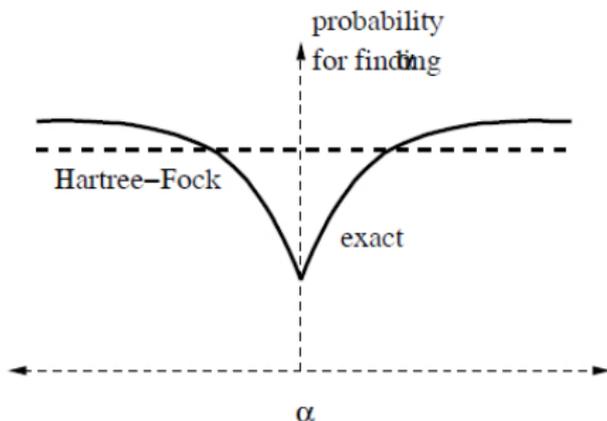
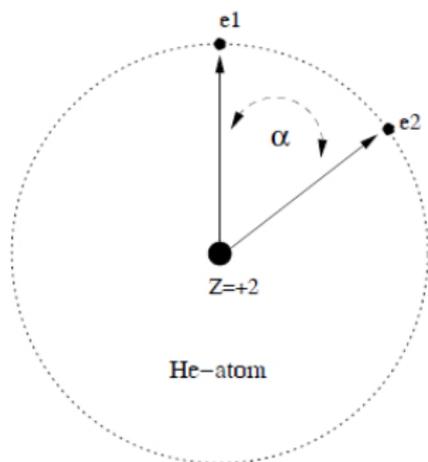
- HF não considera a correlação dos elétrons, as interações mútuas
- Exemplo: átomo de He  $|1s(\vec{r}_1)\alpha 1s(\vec{r}_2)\beta|$
- A configuração eletrônica espacial tem distâncias inter-eletrônicas maiores e menores, e correspondentes interações de Coulomb ( $r_1 = r_2 = r$ )



- O orbital 1s depende apenas da distância ao núcleo:

$$|1s(\vec{r}_1)\alpha 1s(\vec{r}_2)\beta|(A) = |1s(\vec{r}_1)\alpha 1s(\vec{r}_2)\beta|(B)$$

- Os determinantes de Slater para a configuração menos energética (A) e mais energética (dipolar, B) tem o mesmo valor (probabilidade)
- Elétrons preferem distâncias inter-eletrônicas grandes



$E_{\text{corr}}(\text{He}) \sim 25 \text{ kcal/mol}$

## O problema da correlação eletrônica

### A dissociação da molécula de $H_2$ .

- Determinante HF normalizado para o  $H_2$  :

$$\psi_{HF}(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \phi_1(1) & \phi_2(1) \\ \phi_1(2) & \phi_2(2) \end{vmatrix}$$

$$\phi_1 = \phi\alpha; \phi_2 = \phi\beta$$

- Qual o valor de  $|\psi_{HF}(1, 2)|^2$  :

$$|\psi_{HF}(1, 2)|^2 = [\phi_1(\sigma_1)\phi_2(\sigma_2) \{\alpha(\sigma_1)\beta(\sigma_2) - \beta(\sigma_1)\alpha(\sigma_2)\}]^2$$

- Se elétron 1 ( $\sigma_1 = 1/2$ ) se move no espaço ocupando posições diferentes em  $\phi_1 = cte$  e o 2, com  $\sigma = -1/2$ , está em  $x_2, y_2, z_2$  :

$$|\psi_{HF}(1, 2)|^2 = [cte \cdot \phi_2(x_2, y_2, z_2) \{1 \cdot 1 - 0 \cdot 0\}]^2$$

$$= cte \cdot \phi_2^2(x_2, y_2, z_2)$$

- O  $e_1$  altera sua posição em  $\phi_1 = cte$ ; a de densidade de probabilidade  $e_2$  (spin oposto) não se altera, enquanto o  $e_2$  deveria se mover para longe do  $e_1$ , pois os elétrons se repelem.  
 $e_1$  pode até tocar  $e_2$ . Isso se deve à opção de tratar a interação de um elétron com o campo médio dos outros. A situação não é a correta.
- Qual a densidade de probabilidade de:  $e_1$  ( $\sigma_1 = +1/2$ ) se move no espaço ocupando posições diferentes em  $\phi_1 = cte$ ;  $e_2$  com  $\sigma = +1/2$ , está em  $x_2, y_2, z_2$ : (spins paralelos)

$$\begin{aligned}
 |\psi_{HF}(1, 2)|^2 &= [\phi_1(\sigma_1)\phi_2(\sigma_2) \{\alpha(\sigma_1)\beta(\sigma_2) - \beta(\sigma_1)\alpha(\sigma_2)\}]^2 \\
 &= [cte \cdot \phi_2(x_2, y_2, z_2) \{1 \cdot 0 - 1 \cdot 0\}]^2 \\
 &= 0
 \end{aligned}$$

- Distribuição eletrônica de  $|\psi_{HF}(1, 2)|$  ( $\phi(\sigma)$ ; spins orbitais com a mesma função espacial) com dois elétrons com spins paralelos é nula em qualquer região do espaço: movimento eletrônico correlacionado.

- **Dissociação do  $H_2$**  estado fundamental ( $X^1\Sigma_g^+$ ) e função de onda HF restrita com conjunto de base mínimo:

$$\psi_{RHF}(1, 2) = |1\sigma_g\alpha 1\sigma_g\beta| = \sigma_g(1) \sigma_g(2) \Theta_{2,0}$$

$$\sigma_g = (1s_A + 1s_B)$$

- Outra forma:

$$\psi_{RHF}(1, 2) = \underbrace{\{1s_A(1)1s_B(2) + 1s_B(1)1s_A(2)\}}_{\text{termos covalentes}} + \underbrace{\{1s_A(1)1s_A(2) + 1s_B(1)1s_B(2)\}}_{\text{termos iônicos}} \Theta_{2,0}$$

$$(H \uparrow \cdots H \downarrow) + (H \downarrow \cdots H \uparrow)$$

$$+ (H^- \uparrow \downarrow \cdots H^+) (H^+ \cdots H^- \uparrow \downarrow)$$

- Dissociação da molécula de  $H_2$  em seu estado fundamental ( $X^1\Sigma_g^+$ ), teremos

$$\psi_{Diss,RHF}(1, 2) \propto \psi(H + H) + \phi(H^+ + H^-)$$

- $\psi(H + H)$  : termos covalentes;  $\phi(H^+ + H^-)$  iônicos
- Energia de dissociação:

$$E_{\text{diss}} = \frac{1}{2}(2E(H) + E(H^+) + E(H^-)) \approx 2E(H) + 6,66 \text{ eV}$$

- $H_2$  em seu estado fundamental: dois átomos de hidrogênio!
- A função de onda correta:

$$\Psi_{\text{diss}}(1, 2) = \{1s_A(1)1s_B(2) + 1s_A(2)1s_B(1)\} \Theta_{2,0}$$

- RHF não descreve a dissociação correta do  $H_2$ .

