

CONJUNTO DE FUNÇÕES DE BASE

Funções de base de Slater e gaussianas

Veremos, adiante, que na formulação de Roothan, os orbitais monoelétrônicos são representados como combinações lineares de funções de base. Na prática, as funções de bases mais usadas são funções de bases do tipo Slater, gaussianas ou ondas planas. As funções de base do tipo Slater são inspiradas na solução da equação de Schrödinger para o átomo de hidrogênio. Essas funções apresentam o aspecto geral

$$\phi_{pqs}^{STO}(\zeta, x, y, z) = Nx^p y^q z^s e^{-\zeta r},$$

onde ϕ representa a função de base; N é a constante de normalização; as letras p , q e s representam o momento angular. Por exemplo: se $p = q = s = 0$, então ϕ representa um orbital do tipo s . Se $p = 1$ e $q = s = 0$, então ϕ representa um orbital do tipo p_x . Se $p = s = 0$ e $q = 1$, então ϕ representa um orbital do tipo p_y , e assim por diante. O expoente ζ (letra grega zeta) controla a largura do orbital. Valor grande de ζ produz um orbital estreito. Enquanto um valor pequeno de ζ produz um orbital difuso, ou seja, um orbital com decaimento exponencial lento. A Tabela 1 mostra algumas funções de base do tipo Slater.

Tabela 1 Funções de base do tipo Slater representando alguns orbitais atômicos. O expoente ζ (zeta) é otimizado previamente com a intenção de obter a menor energia do sistema. r representa a distância do elétron ao núcleo. N representa a constante de normalização.

Orbital	p	q	s	$\phi_{pqs}(\zeta, r)$
s	0	0	0	$Ne^{-\zeta r}$
p_x	1	0	0	$Nxe^{-\zeta r}$
p_y	0	1	0	$Nye^{-\zeta r}$
p_z	0	0	1	$Nze^{-\zeta r}$
d_{xy}	1	1	0	$Nxye^{-\zeta r}$
d_{xz}	1	0	1	$Nxze^{-\zeta r}$
d_{yz}	0	1	1	$Nyze^{-\zeta r}$
d_{x^2}	2	0	0	$Nx^2e^{-\zeta r}$
d_{y^2}	0	2	0	$Ny^2e^{-\zeta r}$
d_{z^2}	0	0	2	$Nz^2e^{-\zeta r}$

Sabemos que existe apenas 5 orbitais d que, geralmente, são denotados por d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} , d_{z^2} e $d_{x^2-y^2}$. Estes orbitais são conhecidos como orbitais de momento angular puro. Embora, na verdade, não sejam. Mas, em termos práticos de programação, é melhor trabalhar com 6 orbitais do tipo d , isto é, d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} , d_{x^2} , d_{y^2} e d_{z^2} . Os resultados obtidos usando 5 ou 6

orbitais do tipo d são bastantes similares. Os orbitais do tipo Slater fornecem excelentes resultados nos cálculos. No entanto, as integrais que aparecem nos cálculos moleculares são difíceis de serem implementadas computacionalmente. Por este motivo, F. S. Boys propôs, nos anos 50, as funções de base gaussiana, no formato cartesiano, tal como a conhecemos atualmente. As funções de base gaussianas são muito mais simples de serem integradas, mas não são tão eficientes quanto as do tipo Slater. A Tabel 2. mostra algumas funções de base do tipo gaussiana.

Tabel 2 Funções de base do tipo gaussianas representando alguns orbitais atômicos. O expoente α é otimizado previamente com a intenção de obter a menor energia para o sistema. r representa a distância do elétron ao núcleo. N representa a constante de normalização.

Orbital	l	m	n	$\phi_{lmn}(\alpha, r)$
s	0	0	0	$Ne^{-\alpha r^2}$
p_x	1	0	0	$Nxe^{-\alpha r^2}$
p_y	0	1	0	$Nye^{-\alpha r^2}$
p_z	0	0	1	$Nze^{-\alpha r^2}$
d_{xy}	1	1	0	$Nxye^{-\alpha r^2}$
d_{xz}	1	0	1	$Nxze^{-\alpha r^2}$
d_{yz}	0	1	1	$Nyze^{-\alpha r^2}$
d_{x^2}	2	0	0	$Nx^2e^{-\alpha r^2}$
d_{y^2}	0	2	0	$Ny^2e^{-\alpha r^2}$
d_{z^2}	0	0	2	$Nz^2e^{-\alpha r^2}$

Para sistemas moleculares, as funções gaussianas estão centradas em diferentes átomos. Neste caso, a função gaussiana, centrada no átomo A , por exemplo, assume o seguinte formato geral:

$$\phi_{pqs}^{GTO}(\alpha, x, y, z) = N(x - x_A)^p(y - y_A)^q(z - z_A)^s e^{-\alpha(r - r_A)^2}, \quad (1)$$

onde N representa a constante de normalização e \mathbf{r}_A denota a posição do átomo A .

Como as funções de base do tipo gaussianas são menos eficientes do que as funções do tipo Slater, então devemos fazer combinações lineares de gaussianas para representar uma função do tipo Slater. Quando usamos n gaussianas para imitar uma Slater, denotamos esse arranjo por

$$STO - nG.$$

Por exemplo: se usarmos 3 gaussianas para representar uma Slater, então denotaremos a $STO - 3G$ por

$$\phi_{pqs}^{STO}(\zeta, \mathbf{r}) = c_1\phi_{pqs}^{GTO}(\alpha, \mathbf{r}) + c_2\phi_{pqs}^{GTO}(\alpha, \mathbf{r}) + c_3\phi_{pqs}^{GTO}(\alpha, \mathbf{r}),$$

ou seja, usamos três gaussianas para representar uma STO . Se usarmos 6 gaussianas para imitar uma Slater, então a denotaremos por $STO - 6G$, ou seja,

$$\phi_{pqS}^{STO}(\zeta, \mathbf{r}) = c_1 \phi_{pqS}^{GTO}(\alpha, \mathbf{r}) + c_2 \phi_{pqS}^{GTO}(\alpha, \mathbf{r}) + c_3 \phi_{pqS}^{GTO}(\alpha, \mathbf{r}) + c_4 \phi_{pqS}^{GTO}(\alpha, \mathbf{r}) + c_5 \phi_{pqS}^{GTO}(\alpha, \mathbf{r}) + c_6 \phi_{pqS}^{GTO}(\alpha, \mathbf{r}),$$

Usaremos esta notação mesmo que a gaussiana seja formada por gaussianas contraídas, isto é,

$$\phi_{pqS}^{CGTO}(\alpha, x, y, z) = N \sum_{i=1}^k c_i (x - x_A)^p (y - y_A)^q (z - z_A)^s e^{-\alpha(r-r_A)^2},$$

onde a função $\phi_{pqS}^{CGTO}(\alpha, \mathbf{r})$ é, na verdade, formada pela combinação linear de k gaussianas. O acrônimo *CGTO* significa “*Contracted Gaussian Type Orbital*”. Essa combinação linear é chamada de gaussianas contraídas. *CGTO* significa orbitais do tipo gaussiano contraídos.

Tipos de conjuntos de funções de base

Em química quântica, encontramos vários tipos de conjuntos de bases de uso rotineiro.

- 1) **Conjunto mínimo de funções de base**: usa-se apenas uma função de base (*STO*, *GTO*, *CGTO*) para representar o orbital atômico.
- 2) **Double-zeta**: quando usamos duas funções de base para representar um orbital atômico.
- 3) **Triplo-zeta**: quando usamos três funções de base para representar um orbital atômico.
- 4) **Quádruplo-zeta (QZ)**: quando usamos 4 funções de base para representar um orbital atômico.
- 5) **Quíntuplo-zeta (5Z)**: quando usamos 5 funções de base para representar um orbital atômico. E assim por diante...
- 6) **Split-valence**: quando usamos 1 função de base para representar os elétrons do core e conjunto de base maiores para representar os elétrons de valência.

Exemplos:

- 1) Conjunto mínimo de funções de base para o átomo de 1_1H .



$$1s^1 \quad \varphi = \phi_{1s}$$

Neste caso, usamos apenas uma função de base ϕ_{1s} para representar a função de onda.

- 2) Átomo de *C*. O átomo de *C* carbono apresenta a configuração atômica $1s, 2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z$.

A função de onda para o átomo de carbono usando o conjunto mínimo de funções de base será dada por

$$\varphi = c_1 \phi_{1s} + c_2 \phi_{2s} + c_3 \phi_{2p_x} + c_4 \phi_{2p_y} + c_5 \phi_{2p_z},$$

ou seja, usamos uma função de base para cada orbital atômico na construção da função de onda.

- 3) Átomo de C usando a base double-zeta. Neste caso, vamos usar duas funções de base para cada orbital atômico, ou seja,

$$\begin{aligned} \varphi = & c_1\phi_{1s} + c_2\phi'_{1s} + c_3\phi_{2s} + c_4\phi'_{2s} + c_5\phi_{2p_x} + c_6\phi'_{2p_x} + c_7\phi_{2p_y} + c_8\phi'_{2p_y} \\ & + c_9\phi_{2p_z} + c_{10}\phi'_{2p_z}. \end{aligned}$$

- 4) Átomo de C usando o conjunto de base **double-zeta split-valence**. Para este conjunto de funções de base, usamos uma função de base para os elétrons do core e duas funções de base para os orbitais atômicos de valência, ou seja, a função de onda será dada por

$$\begin{aligned} \varphi = & c_1\phi_{1s} + c_2\phi_{2s} + c_3\phi'_{2s} + c_4\phi_{2p_x} + c_5\phi'_{2p_x} + c_6\phi_{2p_y} + c_7\phi'_{2p_y} + c_8\phi_{2p_z} \\ & + c_9\phi'_{2p_z}. \end{aligned}$$

Portanto, neste caso, usamos 9 funções de base.

Conjuntos de funções de base split-valence de Pople

A nomenclatura adotada por John Pople para denotar o conjunto de funções de base **double-zeta** do tipo **split-valence** segue o padrão dado pela fórmula

$$N - n_1n_2G,$$

onde N denota o número de funções gaussianas contraídas usadas para representar cada função de base dos orbitais atômicos do core eletrônico. Usa-se **double-zeta** para os orbitais atômicos da camada de valência. Neste caso, n_1 representa o número de gaussianas contraídas para a primeira zeta e n_2 representa o número de gaussianas contraídas para a segunda zeta. Portanto, um orbital atômico do core eletrônico poderia ser descrito como

$$\phi_{core}^{CGTO} = \sum_{i=1}^N d_i \phi_{pqs}^{GTO}(\alpha_i, \mathbf{r}).$$

Enquanto que os orbitais de valência poderiam ser descritos por, digamos,

$$\phi_{valence}^{CGTO} = c_1 \sum_{i=1}^{n_1} a_i \phi_{pqs}^{GTO}(\alpha_i, \mathbf{r}) + c_2 \sum_{i=1}^{n_2} b_i \phi_{pqs}^{GTO}(\alpha'_i, \mathbf{r}).$$

Aqui, $\phi_{pqs}^{GTO}(\alpha_i, \mathbf{r})$ representa a função de base do tipo gaussianiana e as constantes a_i e b_i são os coeficientes das combinações lineares. Por exemplo, suponhamos que desejássemos escrever a

função de onda φ para o átomo de C usando o conjunto de base de Pople 6 – 31G. O primeiro passo seria escrever a função de onda φ em termos das funções de base do tipo Slater, ou seja,

$$\begin{aligned}\varphi_C(\mathbf{r}) = & c_1\phi_{1s}^{STO}(\zeta, \mathbf{r}) + c_2\phi_{2s}^{STO}(\zeta, \mathbf{r}) + c_3\phi_{2s}^{STO}(\zeta', \mathbf{r}) + c_4\phi_{2p_x}^{STO}(\zeta, \mathbf{r}) + c_5\phi_{2p_x}^{STO}(\zeta', \mathbf{r}) \\ & + c_6\phi_{2p_y}^{STO}(\zeta, \mathbf{r}) + c_7\phi_{2p_y}^{STO}(\zeta', \mathbf{r}) + c_8\phi_{2p_z}^{STO}(\zeta, \mathbf{r}) + c_9\phi_{2p_z}^{STO}(\zeta', \mathbf{r})\end{aligned}$$

Em seguida, substitui-se cada função do tipo Slater pelas respectivas combinações lineares de gaussianas:

$$\begin{aligned}\varphi_C(\mathbf{r}) = & c_1\left(\sum_{i=1}^6 d_i\phi_{1s}^{GTO}(\alpha_i, \mathbf{r}^2)\right) + c_2\left(\sum_{i=1}^3 d_i\phi_{2s}^{GTO}(\alpha_i, \mathbf{r}^2)\right) + c_3\phi_{2s}^{GTO}(\alpha'_i, \mathbf{r}^2) \\ & + c_4\left(\sum_{i=1}^3 d_i\phi_{2p_x}^{GTO}(\alpha_i, \mathbf{r}^2)\right) + c_5\phi_{2p_x}^{GTO}(\alpha'_i, \mathbf{r}^2) + c_6\left(\sum_{i=1}^3 d_i\phi_{2p_y}^{GTO}(\alpha_i, \mathbf{r}^2)\right) \\ & + c_7\phi_{2p_y}^{GTO}(\alpha'_i, \mathbf{r}^2) + c_8\left(\sum_{i=1}^3 d_i\phi_{2p_z}^{GTO}(\alpha_i, \mathbf{r}^2)\right) + c_9\phi_{2p_z}^{GTO}(\alpha'_i, \mathbf{r}^2).\end{aligned}$$

Portanto, teríamos, para o C , 9 funções de base e 22 funções gaussianas primitivas. Se usássemos o conjunto de funções de base 6 – 311G para o átomo de C , em termos de STO 's, teríamos

$$\begin{aligned}\varphi_C(\mathbf{r}) = & c_1\phi_{1s}^{STO}(\zeta, \mathbf{r}) + c_2\phi_{2s}^{STO}(\zeta, \mathbf{r}) + c_3\phi_{2s}^{STO}(\zeta', \mathbf{r}) + c_4\phi_{2s}^{STO}(\zeta'', \mathbf{r}) + c_4\phi_{2p_x}^{STO}(\zeta, \mathbf{r}) \\ & + c_5\phi_{2p_x}^{STO}(\zeta', \mathbf{r}) + c_6\phi_{2p_x}^{STO}(\zeta'', \mathbf{r}) + c_7\phi_{2p_y}^{STO}(\zeta, \mathbf{r}) + c_8\phi_{2p_y}^{STO}(\zeta', \mathbf{r}) \\ & + c_9\phi_{2p_y}^{STO}(\zeta'', \mathbf{r}) + c_{10}\phi_{2p_z}^{STO}(\zeta, \mathbf{r}) + c_{11}\phi_{2p_z}^{STO}(\zeta', \mathbf{r}) + c_{12}\phi_{2p_z}^{STO}(\zeta'', \mathbf{r}).\end{aligned}$$

Em seguida, substituímos cada função de base do tipo STO por combinações lineares de funções de base do tipo GTO , ou seja,

$$\begin{aligned}
\varphi_C(\mathbf{r}) = & c_1 \left(\sum_{i=1}^6 d_i \phi_{1s}^{GTO}(\alpha_i, \mathbf{r}^2) \right) + c_2 \left(\sum_{i=1}^3 d_i \phi_{2s}^{GTO}(\alpha_i, \mathbf{r}^2) \right) + c_3 \phi_{2s}^{GTO}(\alpha', \mathbf{r}^2) \\
& + c_4 \phi_{2s}^{GTO}(\alpha'', \mathbf{r}^2) + c_5 \left(\sum_{i=1}^3 d_i \phi_{2p_x}^{GTO}(\alpha_i, \mathbf{r}^2) \right) + c_6 \phi_{2p_x}^{GTO}(\alpha', \mathbf{r}^2) \\
& + c_7 \phi_{2p_x}^{GTO}(\alpha'', \mathbf{r}^2) + c_8 \left(\sum_{i=1}^3 d_i \phi_{2p_y}^{GTO}(\alpha_i, \mathbf{r}^2) \right) + c_9 \phi_{2p_y}^{GTO}(\alpha', \mathbf{r}^2) \\
& + c_{10} \phi_{2p_y}^{GTO}(\alpha'', \mathbf{r}^2) + c_{10} \left(\sum_{i=1}^3 d_i \phi_{2p_z}^{GTO}(\alpha_i, \mathbf{r}^2) \right) + c_{11} \phi_{2p_z}^{GTO}(\alpha', \mathbf{r}^2) \\
& + c_{12} \phi_{2p_z}^{GTO}(\alpha'', \mathbf{r}^2).
\end{aligned}$$

Para melhor descrever o direcionamento e o fluxo eletrônico nas ligações entre átomos com diferentes eletronegatividades é necessário adicionar ao conjunto de base, funções polarizadas. Funções polarizadas são funções de base com momento angular maior do que aqueles dos orbitais atômicos preenchidos. Por exemplo, no caso do átomo de hidrogênio, o maior momento angular é $l = 0$, que corresponde ao orbital atômico $1s$. Neste caso, adicionamos uma função de base com momento angular $l = 1$, ou seja, um orbital p . No caso do carbono, o maior momento angular observado é $l = 1$, que corresponde ao orbital atômico p . Neste caso, adicionamos uma função de base com $l = 2$, que corresponde ao orbital atômico d .

No caso de sistemas que possuem elétrons fracamente ligados, como no caso dos ânions e átomos muito grandes como, por exemplo, Br e I, a descrição do sistema melhora com a adição de funções de base que possuem expoentes α pequenos. Isto permite o alargamento da função de base, o que permite a descrição de elétrons que estejam distantes dos núcleos. Seguindo a notação de Pople, podemos escrever

$$N - n_1 n_2 + G(x) \text{ ou } N - n_1 n_2 + ++G(x, x).$$

Quando usamos só um sinal de + significa que adicionamos funções difusas somente nos átomos pesados. Se usamos ++ significa que adicionamos funções difusas também nos hidrogênios. Quando usamos só um (x) significa que usamos funções polarizadas somente nos átomos pesados. Quando usamos (x,x) significa que usamos funções polarizadas também nos átomos de hidrogênios. Como exemplo, vamos colocar funções polarizadas e difusas no átomo de carbono.

Sabemos que a configuração eletrônica do carbono é $1s, 2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z$. A função de onda do carbono usando o conjunto de funções de base $6 - 31 + G(d)$ seria dada por

$$\begin{aligned}\varphi_C(\mathbf{r}) = & c_1\phi_{1s}^{STO}(\zeta, \mathbf{r}) + c_2\phi_{2s}^{STO}(\zeta, \mathbf{r}) + c_3\phi_{2s}^{STO}(\zeta', \mathbf{r}) + c_4\phi_{2s}^{STO}(\zeta^d, \mathbf{r}) + c_5\phi_{2p_x}^{STO}(\zeta, \mathbf{r}) \\ & + c_6\phi_{2p_x}^{STO}(\zeta', \mathbf{r}) + c_7\phi_{2p_x}^{STO}(\zeta^d, \mathbf{r}) + c_8\phi_{2p_y}^{STO}(\zeta, \mathbf{r}) + c_9\phi_{2p_y}^{STO}(\zeta', \mathbf{r}) \\ & + c_{10}\phi_{2p_y}^{STO}(\zeta^d, \mathbf{r}) + c_{11}\phi_{2p_z}^{STO}(\zeta, \mathbf{r}) + c_{12}\phi_{2p_z}^{STO}(\zeta', \mathbf{r}) + c_{13}\phi_{2p_z}^{STO}(\zeta^d, \mathbf{r}) \\ & + c_{14}\phi_{d_{xy}}^{STO}(\zeta, \mathbf{r}) + c_{15}\phi_{d_{xz}}^{STO}(\zeta, \mathbf{r}) + c_{16}\phi_{d_{yz}}^{STO}(\zeta, \mathbf{r}) + c_{17}\phi_{d_{x^2}}^{STO}(\zeta, \mathbf{r}) \\ & + c_{18}\phi_{d_{y^2}}^{STO}(\zeta, \mathbf{r}) + c_{19}\phi_{d_{z^2}}^{STO}(\zeta, \mathbf{r}).\end{aligned}$$

O sobrescrito d em ζ^d significa que o expoente ζ é bem pequeno para permitir que a função de base possa descrever elétrons distantes dos núcleos, ou seja, representa aqui funções difusas. O passo seguinte é substituir as funções do tipo ϕ_{pq}^{STO} por combinações lineares de funções gaussianas, ou seja,

$$\begin{aligned}\varphi_C(\mathbf{r}) = & c_1 \left(\sum_{i=1}^6 d_i \phi_{1s}^{GTO}(\alpha_i, \mathbf{r}^2) \right) + c_2 \left(\sum_{i=1}^3 d_i \phi_{2s}^{GTO}(\alpha_i, \mathbf{r}^2) \right) + c_3 \phi_{2s}^{GTO}(\alpha', \mathbf{r}^2) \\ & + c_4 \phi_{2s}^{GTO}(\alpha^d, \mathbf{r}^2) + c_5 \left(\sum_{i=1}^3 d_i \phi_{2p_x}^{GTO}(\alpha_i, \mathbf{r}^2) \right) + c_6 \phi_{2p_x}^{GTO}(\alpha', \mathbf{r}^2) \\ & + c_7 \phi_{2p_x}^{GTO}(\alpha^d, \mathbf{r}^2) + c_8 \left(\sum_{i=1}^3 d_i \phi_{2p_y}^{GTO}(\alpha_i, \mathbf{r}^2) \right) + c_9 \phi_{2p_y}^{GTO}(\alpha', \mathbf{r}^2) \\ & + c_{10} \phi_{2p_y}^{GTO}(\alpha^d, \mathbf{r}^2) + c_{11} \left(\sum_{i=1}^3 d_i \phi_{2p_z}^{GTO}(\alpha_i, \mathbf{r}^2) \right) + c_{12} \phi_{2p_z}^{GTO}(\alpha', \mathbf{r}^2) \\ & + c_{13} \phi_{2p_z}^{GTO}(\alpha^d, \mathbf{r}^2) + c_{14} \phi_{d_{xy}}^{GTO}(\alpha^d, \mathbf{r}^2) + c_{15} \phi_{d_{xz}}^{GTO}(\alpha^d, \mathbf{r}^2) + c_{16} \phi_{d_{yz}}^{GTO}(\alpha^d, \mathbf{r}^2) \\ & + c_{17} \phi_{d_{x^2}}^{GTO}(\alpha^d, \mathbf{r}^2) + c_{18} \phi_{d_{y^2}}^{GTO}(\alpha^d, \mathbf{r}^2) + c_{19} \phi_{d_{z^2}}^{STO}(\zeta, \mathbf{r}).\end{aligned}$$

Portanto, a função de onda para o átomo de carbono usando o conjunto de funções de base $6-31+G(d)$ tem um total de 19 funções de base (funções do tipo Slater) e 32 funções primitivas (funções do tipo gaussianas).