

# DOUGLAS HENRIQUE PEREIRA

## MODIFICAÇÃO E APLICAÇÃO DA TEORIA GAUSSIAN 3 PARA ESTUDOS DE PROPRIEDADES ELETRÔNICAS E ESTRUTURAIS DE ÁTOMOS E MOLÉCULAS.

CAMPINAS 2013



# UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS INSTITUTO DE QUÍMICA

## DOUGLAS HENRIQUE PEREIRA

## MODIFICAÇÃO E APLICAÇÃO DA TEORIA GAUSSIAN 3 PARA ESTUDOS DE PROPRIEDADES ELETRÔNICAS E ESTRUTURAIS DE ÁTOMOS E MOLÉCULAS.

ORIENTADOR: PROF. DR. ROGÉRIO CUSTODIO

TESE SUBMETIDA AO INSTITUTO DE QUÍMICA DA UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE DOUTOR EM CIÊNCIAS.

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO FINAL DA TESE DEFENDIDA POR DOUGLAS HENRIQUE PEREIRA, E ORIENTADA PELO PROF.DR. ROGÉRIO CUSTODIO.

Assinatura do Orientador

CAMPINAS 2013

#### Ficha catalográfica Universidade Estadual de Campinas Biblioteca do Instituto de Química Danielle Dantas de Sousa - CRB 8/6490

 Pereira, Douglas Henrique, 1984-Modificação e aplicação da teoria Gaussian 3 para estudos de propriedades eletrônicas e estruturais de átomos e moléculas / Douglas Henrique Pereira . -- Campinas, SP: [s.n.], 2013.
 Orientador: Rogério Custodio. Tese (doutorado) – Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química.
 1. Teoria G3. 2. Teoria G3CEP. 3. Pseudopotencial. 4. Barreiras Rotacionais.
 5. Teoria G3(MP2). I. Custodio, Rogério. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química. III. Título.

#### Informações para Biblioteca Digital

Título em outro idioma: Modification and application of Gaussian 3 theory to study of electronic and structural properties of atoms and molecules Palavras-chave em inglês: G3 theory G3CEP theory Pseudopotential Rotational Barriers G3(MP2) theory Área de concentração: Físico-Química Titulação: Doutor em Ciências Banca examinadora: Rogério Custodio [Orientador] Fabrício Ronil Sensato Paolo Roberto Livotto Pedro Antônio Muniz Vazquez Adalberto Bono Maurízio Sacchi Bassi Data de defesa: 05-12-2013 Programa de Pós-Graduação: Química

Uma verdade científica não se impõe por convencer os que a ela se opõem e por levá-los a ver com clareza, mas sim, porque os opositores acabam morrendo e surge uma nova geração que aceita a verdade nova.

Max Planck

Os problemas significativos que enfrentamos não podem ser resolvidos no mesmo nível de pensamento em que estávamos quando os criámos.

Albert Einstein

Qualquer um que não se choque com a Mecânica Quântica é porque não a entendeu.

Niels Bohr

A tarefa é, não tanto para ver o que ninguém viu ainda, mas pensar o que ninguém ainda pensou, sobre o que todo mundo vê.

Erwin Schrödinger

Na ciência tentamos informar as pessoas, de um modo que seja entendido por todos, alguma coisa que ninguém sabia até então. Na poesia fazemos exatamente o oposto.

Paul Dirac

### Dedicatória

Dedico este trabalho à minha mãe Maria Helena, as minhas irmãs Alessandra, Dreide e Adriana e ao meu pai José Carlos (*em Memória*).

### Agradecimentos.

Agradeço à minha família, em especial minha mãe, Maria Helena, e minhas irmãs, Alessandra, Dreide e Adriana, pelo amor, carinho, paciência e força nas horas mais difíceis.

Agradeço ao meu orientador, prof. Dr. Rogério Custodio, pelos ensinamentos, paciência, humildade e amizade. Sempre lhe serei grato pela sua amizade e por ter me compartilhado suas histórias e experiência que de uma de forma ou de outra transmitia conhecimento os quais levarei para toda minha vida.

Agradeço ao professor Nelson Henrique Morgon pela ajuda e ensinamentos nesses anos.

Aos amigos de laboratório, Mauricio, Cleuton, Regis, Livia, Livinha, Leandro, Lucas e em especial ao Marmota (Carlos Murilo) que durante esses anos me ajudaram no que foi preciso.

Aos amigos do corredor pelas discussões, em especial ao Gabriel Heerdt pela ajuda e amizade.

Aos amigos de Lavras, S.S. do Paraíso e Ribeirão Preto que apesar da minha ausência sempre torcerão por mim.

Ao meu amigo prof. Paulo Vitor pela amizade e ajuda nessa nova fase da minha vida junto à docência na Universidade Federal do Tocantins. Também agradeço aos professores da UFT Lucas Samuel e Edcarlos que tem me apoiado.

A Anna Karla pelo carinho, compreensão, paciência e apoio.

Ao meu amigo Rossi Allan que sempre me apoiou.

## Súmula Curricular.

### Lattes.

### http://buscatextual.cnpq.br/buscatextual/visualizacv.do?id=K4204307Y5

### Formação Acadêmica.

Licenciado em Química pela Universidade Federal de Lavras;

Mestrado em Química pela Universidade de São Paulo;

Doutorado em Química pela Universidade Estadual de Campinas.

### Artigos Publicados.

ROCHA, C. M. R.; PEREIRA, D. H.; MORGON, N. H.; CUSTODIO, R. Assessment of The G3(MP2)//B3 Theory Including Pseudopotential for molecules Containing First-, Second- and Third-Row Representative Elements. Aceito no The Journal of Chemical Physics, 2013.

PEREIRA, D. H.; CUSTODIO, R.; RAMOS, A. F.; MORGON, N. H.. Implementation of pseudopotential in the G3 theory for molecules containing first-, second-, and non-transition third-row atoms. The Journal of Chemical Physics, v. 135, p. 034106-034106-14, 2011.

PEREIRA, D. H.; RAMOS, A. F.; MORGON, N. H.;CUSTODIO, R. Implementation of pseudopotential in the G3 theory for molecules containing first-, second-, and non-transition third-row atoms (vol 135, 034106, 2011). The Journal of Chemical Physics, v. 135, p. 219901-219901, 2011.

PEREIRA, D. H.; RAMALHO, T. C. ; WALTER, T. . Thermal and Solvent Effects on NMR Indirect Spin-Spin Coupling Constants of a Prototypical Chagas Disease Drug. The Journal of Physical Chemistry. A, v. 115, p. 13504-13512, 2011.

PEREIRA, D. H.; RAMALHO, T. C. . Understanding the substituent effect on the acidity of alcohols and para-substituted phenols. Molecular Simulation (Print), v. 35, p. 1269-1278, 2009

### Capítulos de livros publicados.

RAMALHO, T. C. ;PEREIRA, D. H.; SILVA, R. R. ; CUNHA,E.F.F. . ORBITAL SIGNATURES AS A DESCRIPTOR OF CHEMICAL REACTIVITY: A NEW LOOK AT THE ORIGIN OF THE HIGHEST-OCCUPIED MOLECULAR ORBITAL DRIVEN REACTIONS. In: C. T. Collett, C. D. Robson. (Org.). (Org.). Handbook of Computational Chemistry Research. 9 ed. : , 2009, v. , ISBN: 978-1-60741-047-8

### Artigos Submetidos.

PEREIRA, D. H.; DUCATI, L.C.; RITTNER,R.;CUSTODIO, R.; A Study of Rotational Barriers for Some Organic Compounds Using the G3 and G3CEP Theories, submetido ao Journal of the Brazilian Chemical Society.

### Aprovação em Concursos.

Aprovado em 1º Lugar no concurso para professor de Físico – química da Universidade Federal do Tocantins –UFT.

#### Resumo.

Este trabalho desenvolveu e aplicou métodos de química quântica, mais especificamente a teoria Gaussian 3, nos estudos de propriedades eletrônicas e estruturais de átomos e moléculas e encontra-se dividido em 5 capítulos.

No capítulo 1 são apresentados os resultados da implementação de pseudopotencial na teoria G3 para 446 moléculas contendo átomos do 1º, 2º e 3° período representativo da tabela periódica, teoria denominada G3CEP. A teoria G3CEP foi aplicada para cálculos de entalpias de formação, energias de atomização e ionização, afinidade eletrônica e de prótons. A implementação final apresentou um desvio absoluto médio total de 1,29 kcal mol<sup>-1</sup> para a G3CEP e 1,16 kcal mol<sup>-1</sup> para a G3. Outro aspecto importante associado ao uso da teoria G3CEP é a redução do tempo de CPU. Em geral, a redução no tempo de CPU varia entre 7-60%, dependendo do tamanho da molécula e dos tipos de átomos presentes na estrutura.

O capítulo 2 mostra a aplicação da teoria G3CEP juntamente com a teoria original G3, no estudo de 43 barreiras rotacionais internas. Neste estudo procurouse analisar a precisão das teorias, bem como entender os efeitos estereoeletrônicos responsáveis pelas conformações mais estáveis. A comparação dos resultados demonstra que os cálculos G3 e G3CEP são mais precisos do que os cálculos MP4 ou cálculos incluindo a energia do ponto zero em relação aos dados experimentais. Considerando o tamanho das moléculas estudadas, uma redução de 32 % no tempo de CPU foi obtida com a utilização da teoria G3CEP.

No capítulo 3 foram aplicados três métodos de alta precisão, os quais são: teoria Gaussian-3 (G3), Monte Carlo Quântico de Difusão (MCQD) e Coupled Cluster (CCSD(T)/aug-cc-pVQZ) para os cálculos de potenciais de ionização sucessivos e os conjuntos testes estudados foram os três primeiros períodos da tabela periódica [H-Ar]. O método CCSD(T) apresentou melhor precisão nos resultados para as ionizações do 1° e 2° período, seguido da G3 e por fim o MCQD. Para o 3º período o método MCQD é o mais preciso, seguido da teoria G3 e do método CCSD(T). Analisando-se os três períodos juntos, o método MCQD juntamente com a teoria G3 mostraram resultados similares para o potencial de ionização com um desvio absoluto médio de 1,44 eV.

O capítulo 4 mostra os resultados da implementação de pseudopotencial na teoria G3(MP2). Este trabalho vem dando continuidade a teoria desenvolvida no capítulo 1, embora agora, utilizando uma versão de ordem reduzida a qual elimina os cálculos em nível MP4 reduzindo assim a demanda computacional. Os resultados mostram um desvio absoluto médio total de 1,67 kcal mol<sup>-1</sup> para a teoria G3CEP(MP2) e 1,47 kcal mol<sup>-1</sup> para a G3(MP2) com uma redução computacional de 10-40 %.

Por final, o capítulo 5 traz a aplicação das teorias G3CEP(MP2) e G3(MP2) no estudo da preferência endo/exo de reações de Diels-Alder. A reação do anidrido maleico e ciclopentadieno apresentou uma menor energia de ativação para o aduto endo em relação ao aduto exo para ambas as metodologias empregadas. Os parâmetros de avaliação termodinâmicos apontam para o produto exo com a teoria G3(MP2) e para o produto endo utilizando a teoria G3CEP(MP2).

A reação de acrilonitrila com o ciclo-hexadieno mostrou que a preferencia exo é observado tanto pelo controle cinético como pelo termodinâmico para as metodologias empregadas.

### Abstract

This study developed and applied methods of quantum chemistry, specifically the Gaussian 3 theory in studies of electronic and structural properties of atoms and molecule and is divided into five chapters:

In Chapter 1, related to the development of methods, the results of the implementation of pseudopotential in the G3 theory for 446 molecules containing atoms of 1st, 2nd and 3rd representative period of the periodic table, theory referred to as G3CEP are presented. The G3CEP theory was applied to calculations of enthalpies of formation, atomization and ionization energy, electron and protons affinity. The final implementation presented a total mean absolute deviation of 1.29 kcal mol<sup>-1</sup> for G3CEP and 1.16 kcal mol<sup>-1</sup> for G3 theory. Another important aspect associated with the use of G3CEP is the reduction of CPU time. In general CPU time has been reduced from 7% to 60% depending on the size of the molecule and type of atom present in the structure.

Chapter 2 shows the application of the G3CEP theory together with the original G3, in the study of 43 internal rotational barriers. This study sought to analyze the accuracy of the theories as well as to understand the stereoelectronic effects responsible for the most stable conformations. The comparison of the results shows that the G3 calculations and G3CEP are more accurate than MP4 calculations or calculations including zero point energy in relation to the experimental data. Considering the size of the molecules studied, a 32% reduction in CPU time was obtained using the G3CEP theory.

In Chapter 3, three methods of high accuracy were applied. They are: Gaussian-3 theory (G3), Diffusion Quantum Monte Carlo (DQMC) and Coupled Cluster (CCSD(T)/aug-cc-pVQZ) for calculations of successive ionization potentials and test sets studied were the first three periods of the periodic table [H-Ar]. The CCSD(T) method showed better accuracy in the results for the ionization of the 1st and 2nd period, followed by G3 and finally DQMC. For the 3rd period the DQMC method is the most accurate, followed by G3 theory and CCSD(T) method. Analyzing the three periods together, the DQMC with the G3 theory showed similar results for the ionization potential with a mean absolute deviation of 1.44 eV.

Chapter 4 shows the results of the implementation of pseudopotential in the G3(MP2) theory. This work is continuing the theory developed in Chapter 1, although now using a reduced-order version which eliminates the calculations at MP4, thereby, reducing the computational demand. The results show a total mean absolute deviation of 1.67 kcal mo<sup>1-1</sup> for G3CEP(MP2) and 1.47 kcal mol<sup>-1</sup> for G3(MP2) with a reduced computational of 9-40%.

By the end, chapter 5 brings the application of theories G3CEP(MP2) and G3(MP2) in the study of preference endo/exo of Diels-Alder reaction. The reaction of maleic anhydride and cyclopentadiene showed lower activation energy for the endo adduct compared to the exo adduct for both methodologies. The evaluation of the thermodynamic parameters indicate the exo product for the G3(MP2) theory, and for the endo product using the G3CEP(MP2) theory.

The reaction of acrylonitrile with cyclohexadiene showed that the exo preference is observed by both the thermodynamic and kinetic controls to the methodologiesapplied.

Sumário Lista de Figuras Lista de Tabelas	xxii xxv
Capítulo1: Implementação de pseudopotencial na teoria G3 para moléculas contendo átomos do 1º, 2º e representativos do terceiro período da tabela periódica.	1
1.1 - Introdução.	1
1.2 – Objetivo. 1.3 - Metodologia - Adaptação da Teoria G3 para a Teoria G3CEP.	2 3
a) 1° e 2° Períodos.	3
b) Átomos alcalinos, alcalinos terrosos e representativos do 3º período.	6
c) Cálculos das propriedades termoquímicas.	7
1.4 - Resultados e Discussão.	8
1.4.1 - Resultados para propriedades específicas	8
a) Entalpias de formação	20
<ul> <li>b) Energia de Ionização, Afinidade eletrônica e afinidade prôtonica.</li> </ul>	22
c) Propriedades de elementos representaivos do 3º período.	23
d) Performance Geral e tempo de CPU.	27
1.5 – Conclusão.	30
1.6 – Referências.	31
Capítulo 2. Estudo de Barreiras Rotacionais de alguns Compostos Orgânicos Usando as Teorias G3 e G3CEP.	33
	00 24
2.2 - Objetivo.	35
2.5 - Metodos computacionais.	35
2.4 - Resultados Gerais	35
2.4.7 Bosultados Gerais.	13
a) Haletos de Diboros	
h) Álconis	47
c) Éteres	50
	00

d) Aldeídos.	50
e) Etil nitrato.	52
f) Rotor Metila.	53
g) H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> S <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> , P <sub>2</sub> H <sub>4</sub> , NH <sub>2</sub> OH.	56
h) OHCNH <sub>2</sub> , HCOOH.	56
2.5 – Conclusão.	57
2.6 – Referências.	59
Capítulo 3. Avaliação dos métodos Monte Carlo Quântico (MCQ), Guassian-	65
3 (G3) e Coupled Cluster CCSD(T) nos cálculos de potenciais de ionização	
sucessivos para átomos do 1°, 2° e 3° período [H-Ar].	
3.1 - Introdução	65
3.2 – Objetivo.	66
3.3 – Metodologia.	66
3.4 - Resultados e discussão.	69
3.5 - Conclusão.	77
3.6 – Referências.	78
Capítulo 4. Implementação de pseudopotencial na teoria de ordem reduzida	81
G3(MP2) para moléculas contendo átomos do 1º, 2º e representativos do	
terceiro período da tabela periódica.	
4.1- Introdução.	81
4.2 – Objetivo.	82
4.3 – Metodologia.	83
4.3.1 - Descrição da teoria G3(MP2).	80
4.3.2 - Adaptação da Teoria G3(MP2) a pseudopotencial.	84
4.3.3 - Otimização da base G3MP2large com a utilização da teoria	85
G3(MP2)B3.	
4.3.4 - Metodologia G3CEP(MP2).	87
4.4 - Resultados e Discussão.	89

4.4.1 - Propriedades dos elementos do 1° e 2° períodos.	89
a) Entalpias de formação.	90
4.4.2 - Propriedades de elementos não transitivos do 3° período.	91
4.4.3 - Performance Geral e tempo de CPU.	93
4.4.4 – Comparação das metodologias G3CEP e G3CEP(MP2).	93
4.5 – Conclusão.	97
4.6 – Referências.	98
Capítulo 5. Preferência Endo/Exo de reações de Diels-Alder.	101
5.1 –Introdução.	101
5.2 - Objetivo.	103
5.3 – Metodologia.	104
5.4- Resultados e Discussão.	104
5.4.1- Reação 1: Reação entre anidrido maleico e ciclopentadieno.	108
5.4.2 -Reação2 : Reação entre - Acrilonitrila e ciclo-hexadieno.	112
5.5 - Conclusão.	116
5.6 – Referências.	117

### Apêndices:

Apêndice A: Gráficos das barreirais rotacionais para todos as moleculas 121 estudadas no Capítulo 2.

Apêndice B: Tabelas dos desvios experimentais e calculados para o 145 conjunto teste G3/95 utilizando os métodos G3CEP(MP2) e G3(MP2).

## Lista de Figuras

- Desvios Absolutos Médios (DAM), em kcal mol<sup>-1</sup>, para as 20 propriedades estudadas do 1º e 2º períodos.
- 1.2 Histogramas dos desvios das entalpias de formação, em kcal mol<sup>-</sup> 22 <sup>1</sup>,obtidos dos resultados calculados com a) Todos os elétrons, método G3, b) G3CEP não incluindo a otimização do termo HLC (G3CEP-nor) e c) G3CEP com a inclusão do termo HLC otimizado( G3CEP-opt).
- Desvios Absolutos Médios (DAM) para todas as propriedades em 28 kcal mol<sup>-1</sup>
- 2.1 Moléculas estudadas e seus respectivos ângulos de rotação. 37
- 2.1 Histogramas dos desvios das barreiras rotacionais internas em 42 kcal mol<sup>-1</sup>, obtidos dos resultados calculados com a) G3CEP b) Todos os elétrons Teoria G3, c) MP4CEP, d) MP4, e) G3CEP incluindo ZPE e f) G3 incluindo ZPE.
- 2.3 Componentes e energia relativas para o G3 e G3CEP e gráfico 46 comparativo das energias relativas G3, G3CEP e experimentais para: a) tetraclororeto de diboro b) tetrafluoreto de diboro.
- 2.4 Energias relativas calculas e experimentais em função do angulo 49 diedro para a)  $CH_3CHOHCH_3$  e b)  $C_6H_5OH$ ; Componentes relativas do G3 para: c)  $CH_3CHOHCH_3$  e d)  $C_6H_5OH$ ; e Componentes relativas do G3CEP para: e)  $CH_3CHOHCH_3$  e f)  $C_6H_5OH$ .
- 2.5 Energias relativas calculadas e experimentais em função do 55 ângulo diedro para: a) CH<sub>3</sub>CCl<sub>3</sub> e b) CH<sub>3</sub>COOH; componentes relativas do G3 para: c) CH<sub>3</sub>CCl<sub>3</sub> e d) CH<sub>3</sub>COOH; e componentes relativas do G3CEP para: e) CH<sub>3</sub>CCl<sub>3</sub> e f) CH<sub>3</sub>COOH.
- 4.1 Desvios Absolutos Médios (DAM) para as propriedades do 1º e 2º 90 períodos, em kcal mol<sup>-1</sup>.
- 4.2 Histogramas dos desvios das entalpias de formação, em kcal mol<sup>-</sup> 91

<sup>1</sup>,obtidos dos resultados calculados com a) Todos os elétrons, teoria G3(MP2), b) G3CEP(MP2) não incluindo a otimização do termo HLC (G3CEP(MP2)-nor) e c) G3CEP(MP2) com a inclusão do termo HLC otimizado( G3CEP(MP2)-opt).

- 4.3 Desvios Absolutos Médios (DAM) para todas as propriedades do 92
   3° período em kcal mol<sup>-1</sup>
- 4.4 Desvios Absolutos Médios (DAM) para todas as propriedades em 94 kcal mol<sup>-1</sup>
- 4.5 Comparativo do coeficiente de confiabilidade (r<sup>2</sup>) entre os dados 95 experimentais e teóricos para as teorias: a) G3(MP2) e b) G3CEP(MP2).
- 5.1 Reação de Diels-Alder entre o Eteno e o Buteno. 102
- 5.2 Reação de Diels-Alder entre anidrido maleico e ciclopentadieno. 103
- 5.3 Reação de Diels-Alder entre acrilonitrila e ciclo-hexadieno 104
- 5.4 Gráficos de IRC para os adutos endo e exo da reação entre o 109 anidrido maleico e ciclopentadieno, utilizando as teorias: a)
   G3(MP2) e G3CEP(MP2)
- 5.5 Perfis de energia obtidos para a reação 1, referente à formação 111 dos adutos endo e exo, utilizando as teorias: a) G3(MP2) e b) G3CEP(MP2).
- 5.6 Gráficos de IRC para os adutos endo e exo da reação entre o 113 acrilonitrila e ciclo-hexadieno, utilizando as teorias: a) G3(MP2) e G3CEP(MP2).
- 5.7 Perfis de energia obtidos para a reação 2, referente à formação 115 dos adutos endo e exo, utilizando as teorias: a) G3(MP2) e b) G3CEP(MP2).

### Lista de tabelas

- 1.1 Entalpia de formação experimental e calculada ( $\Delta_f H^0$ (298 K)) 9 em kcal mol<sup>-1</sup>, para o conjunto teste do G3.  $\Delta$ G3CEP e  $\Delta$ G3 são diferenças entre dados experimentais e calculados. Opt e nor referem-se aos cálculos usando otimização ou não do termo HLC.
- Potenciais de Ionização experimentais e calculados (PI) em kcal 15 mol<sup>-1</sup>, para o conjunto teste do G3. ∆G3CEP e ∆G3 são diferenças entre dados experimentais e calculados.
- Afinidades eletrônicas experimentais e calculadas (AE) em kcal 17 mol<sup>-1</sup>, para o conjunto teste do G3. ∆G3CEP e ∆G3 são diferenças entre dados experimentais e calculados.
- Afinidades protônicas experimentais e calculadas (AP) em kcal 19 mol<sup>-1</sup>, para o conjunto teste do G3. ∆G3CEP e ∆G3 são diferenças entre dados experimentais e calculados.
- 1.5 Energias de atomização experimentais e calculadas (D<sub>0</sub> (0K)), 24 entalpia de formação (Δ<sub>f</sub>Hº (298 K)), potencial de ionização (PI), afinidade eletrônica (AE) e afinidade protônica (AP) para moléculas contendo átomos não transitivos do 3° período, usando o conjunto de teste da teoria G3. ( Resultado em kcal mol<sup>-1</sup>). Dois conjuntos de bases foram utilizados na teoria G3CEP: Rassolov et al.[20] e Binning and Curtiss [22].
- 1.6 Tempo de CPU para cada passo da teoria G3 e G3CEP, 29 calculados para algumas moléculas.
- 2.1 Valores experimentais e teóricos relativos das barreiras de 39 rotação calculados com as teorias G3, G3CEP, com os métodos MP4/6-31G(d), MP4/CEP-31G(d) e com as teorias G3 e G3CEP incluindo energia do ponto zero (ZPE). Dados em kcal mol<sup>-1</sup>.
- 2.2 Valor experimental e calculadosda barreira rotacional do 52 benzaldeído em kcal mol<sup>-1</sup>.

XXV

- 3.1 Energias de ionização sucessivas experimentais (em eV),  $\Delta$ G3, 70  $\Delta$ CCSD(T) e  $\Delta$ MCQD para átomos do 1° e 2° períodos.
- 3.2 Energias de ionização sucessivas experimentais (em eV),  $\Delta$ G3, 72  $\Delta$ CCSD(T) e  $\Delta$ MCQD para átomos do 3° período.
- 3.3 Desvios absolutos médios (DAM) calculados para 1° e 2º 76 períodos (conjunto-1), 3° período(conjunto-2)e o Total utilizando a teoria G3 e os métodos CCSD(T) e DQMC, em eV.
- 4.1 Parâmetros de escala ζ ótimos obtidos para as teorias 87
   G3CEP.e G3(MP2)//B3-CEP.
- 4.2 Parâmetros da correção de alto nível otimizados para as teorias 88 G3CEP(MP2), G3(MP2)//B3-CEP e G3CEP, bem como os parâmetros originais (entre parêntesis) para ambas as teorias (em mili-hartrees).
- 5.1 Valores de energias para a reações 1, em Hartree, frequência 106 imaginaria do estado de transição, em cm<sup>-1</sup>, para as teorias G3(MP2) e G3CEP(MP2).
- 5.2 Valores de energias para a reações 2, em Hartree, frequência 107 imaginaria do estado de transição, em cm<sup>-1</sup>, para as teorias G3MP2 e G3CEPMP2.

Capítulo 1 - Implementação de pseudopotencial na teoria G3 para moléculas contendo átomos do 1º, 2º e representativos do terceiro período da tabela periódica.

#### 1.1 - Introdução.

Combinações de métodos ab initio em diferentes níveis de teoria e com conjuntos de função de base específicos têm sido muito utilizados na obtenção de resultados com alta precisão. Estes métodos são conhecidos como métodos compostos e atuam de maneira a reproduzir a energia eletrônica de átomos ou moléculas de forma aditiva [1]. A principal ideia por trás destes métodos é obter através de diferentes conjuntos de bases e efeitos de correlação eletrônica energias "exatas" [1].

Entre os métodos denominados compostos a teoria Gaussian n (n= 1, 2, 3 e 4) [2-10] tem seu destaque, pois é um dos métodos mais precisos para calcular dados termodinâmicos, como afinidade eletrônica (AE), potencial de ionização (PI), entalpia de formação ( $\Delta_i H^{\circ}$ ) e afinidade protônica (AP), com uma diferença de energia inferior a 2 kcal mol<sup>-1</sup>. Uma das versões mais recentes da teoria Gn é a Gaussian-3 (G3) [2] introduzida por Curtiss el al. e que se origina de algumas modificações na teoria G1[9] e G2[10].

Na teoria G3 a energia final é alcançada através das combinações das diferentes contribuições ab initio e o resultado é comparável com um cálculo no nível QCISD(T,full)/G3large apresentando uma redução significativa no tempo de computação e espaço em disco. O método foi testado em um conjunto de átomos e moléculas [11], que tem aumentado desde a versão inicial G1. O método G1 foi testado em 125 espécies [9]. O conjunto de teste do G2 foi aumentado em 176 novas espécies chegando a um total de 301 e é referido como G2/97 [12], que contém essencialmente os átomos do primeiro e segundo período da tabela periódica. A primeira versão G3 foi testada com as mesmas moléculas do G2/97 e depois ampliada para 376 espécies e assim chamada de G3/99 [13]. A versão mais recente do G3 foi testada com 454 compostos, incluindo moléculas com

elementos do terceiro período [11]. Esse último conjunto de cálculos apresenta um desvio médio absoluto de 1,1 kcal mol<sup>-1</sup> levando-se em consideração todas as propriedades [11], o que demostra a precisão do método.

Mesmo considerando o ganho em qualidade dos cálculos com métodos compostos como o G3, para sistemas grandes com muitos elétrons, esses métodos não são praticáveis. O uso de pseudopotenciais tem sido evitado por considerar-se na literatura que os efeitos de correlação envolvendo elétrons de caroço sejam significativos e insubstituíveis. Embora o uso de pseudopotencias tenha sido evitado, Glukhotsev et. col. [14] combinaram pseudopotencias para estudar moléculas contendo o átomo de bromo e iodo em cálculos G2. Já Burda et. col. [15] em um de seus artigos implementa o pseudopotencial na teoria G3 para estudar a hidratação de alguns complexos de platina. O objetivo era desenvolver o uso de pseudopotencial na teoria G3, mas este apenas explorou o pseudopotencial para o átomo de platina.

Uma das razões possíveis para evitar pseudopotenciais em métodos compostos é o melhoramento dos efeitos de polarização do caroço e a inclusão do termo de correlação incorporado na teoria G3 e negligenciado na teoria G1 e G2. Tendo em vista a redução no tempo computacional que o pseudopotencial origina, juntamente com a grande precisão nos cálculos gerados pela teoria G3 podemos traçar o objetivo deste trabalho.

#### 1.2 – Objetivo.

O objetivo deste trabalho é implementar e testar o pseudopotencial desenvolvido por Steves, Krauss e Basch [16-18] (*Compact Effective Pseudopotential (CEP)*) na teoria G3, para moléculas contendo átomos do primeiro, segundo e terceiro período. No intuito de simplificar a implementação, as características principais da teoria G3 foram preservadas e as mudanças foram realizadas apenas nas contribuições onde os cálculos com pseudopotencial apresentaram um grande desvio em relação aos dados experimentais.

A adaptação do CEP na teoria G3 será designada G3CEP. Os resultados comparando o desempenho das teorias G3 e G3CEP para cálculos de potenciais de ionização, energias de atomização, afinidades eletrônica, afinidades por próton e entalpias de formação serão apresentados nos resultados. Neste trabalho considera-se como sendo apenas três períodos todos os átomos do hidrogênio até o Kriptônio, em que o terceiro período abrange apenas os átomos representativos, seguindo o conjunto de sistemas testados no desenvolvimento da teoria G3 [11]. Vale ressaltar que a metodogia de cálculos G3 é considerada como teoria pelos autores e de maneira similar a metodologia G3CEP será considerada como teoria.

#### 1.3 - Metodologia - Adaptação da Teoria G3 para a Teoria G3CEP.

### a) 1° e 2° Períodos.

A teoria G3 se caracteriza por uma sequência de cálculos ab initio bem definidos onde se busca encontrar o valor de energia exata. A energia final G3 é:  $E_{G3} = E[MP4/6-31G(d)] + \Delta E_{+} + \Delta E_{2d,p} + \Delta E_{QCI} + \Delta E_{G3Large} + \Delta E_{SO} + \Delta E_{HLC} + \Delta E_{ZPE}$  (1.1) Os passos da teoria G3 apresentados na equação 1.1 podem assim ser resumidos: *Passo 1-* Uma estrutura inicial de equilíbrio é obtida em nível Hartree-Fock (HF) e função de base 6-31G(d).

*Passo 2* - A estrutura obtida no cálculo HF/6-31G(d) é utilizada para calcular as frequências vibracionais harmônicas, que são escalonadas por um fator de 0,8929 para corrigir o erro do método. A energia do ponto zero  $E_{ZPE}$  escalonada é utilizada no passo 7 para obter a energia G3,  $E_{G3}$ .

*Passo 3*- As geometrias de equilíbrio são refinadas através da otimização com o método MP2(full)/6-31G(d) onde se leva em consideração a interação entre todos os elétrons. A geometria obtida por essa etapa é utilizada nos cálculos das etapas conseguintes.

*Passo 4* - As energias são calculadas usando-se correções de quarta ordem, sendo nessa etapa adicionada algumas correções.

(a) Correção para funções difusa,  $\Delta E_+$ :

$$\Delta E_{+} = E[MP4/6-31+G(d)] - E[MP4/6-31G(d)]$$
(1.2)

(b) Correção de polarização,  $\Delta E_{2df,p}$ :

$$\Delta E_{2df,p} = E[MP4/6-31G(2df,p)] - E[MP4/6-31G(d)]$$
(1.3)

(c) Correção para efeitos de correlação,  $\Delta E_{QCI}$ :

 $\Delta E_{QCI} = E[QCISD(T)/6-31G(d)] - E[MP4/6-31G(d)]]$ (1.4)

Esta correção é introduzida para minimizar os efeitos de correlações superiores à quarta ordem.

(d) Correção da energia devido aos efeitos do uso de grandes conjuntos de bases e da não aditividade causada pela diferença entre as bases.

$$\Delta E_{G3large} = E[MP2(full)/G3large] - E[MP2/6-31G(2df,p)] - E[MP2/6-31+G(d)] + E[MP2/6-31G(d)]]$$
(1.5)

*Passo 5* – A quinta etapa consiste da adição de efeitos de spin-órbita,  $\Delta E_{SO}$ , onde temos:

 $E_{comb} = E[MP4/6-31G(d)] + \Delta E_{+} + \Delta E_{2df,p} + \Delta E_{QCI} + \Delta E_{G3large} + \Delta E_{SO} \quad (1.6)$  *Passo 6* - É somado uma correção empírica,  $\Delta E_{HLC}$  (HLC – Higher Level Correction, ou em português Correção de Alto Nível ) para corrigir qualquer outra deficiência nos cálculos. Em todo o trabalho a sigla utilizada será HLC .

$$E_{e} = E_{comb} + \Delta E_{HLC}$$
(1.7)

Sendo  $\Delta E_{HLC} = -An_{\beta} - B(n_{\alpha} - n_{\beta})$  para moléculas e  $\Delta E_{HLC} = -Cn_{\beta} - D(n_{\alpha} - n_{\beta})$  para átomos, em que  $n_{\alpha}$  e  $n_{\beta}$  são os número de elétrons de valência  $\alpha$  e  $\beta$ , respectivamente, com  $n_{\alpha} \ge n_{\beta}$ . Os valores de *A*, *B*, *C* e *D* são: *A*= 6,386 mE<sub>H</sub>, *B* = 2,977 mE<sub>H</sub> para moléculas e *C* = 6,219 mE<sub>H</sub>, *D*= 1,185 mE<sub>H</sub> para átomos [11,13]. *Passo 7* - Estabelece que a energia total, a 0 K, é obtida adicionando a energia do ponto zero, assim temos.

$$\mathsf{E}_{\mathsf{G3}} = \mathsf{E}_{\mathsf{e}} + \Delta \mathsf{E}_{\mathsf{ZPE}} \tag{1.8}$$

Assim podemos resumir os passos usados da teoria G3 a partir da Eq.1.1.

A teoria G3 consiste dos cálculos com as seguintes bases: 6-31G(d), 6-31+G(d), 6-31G(2df,p) e o conjunto de base desenvolvido para a teoria G3 denominada de base *G3large*. Para a metodologia adaptada a pseudopotencial, teoria G3CEP, o truncamento das funções de bases foi realizado de maneira a separar os elétrons internos dos elétrons de valência, removendo as funções internas (31G(d), 31+G(d), 31G(2df,p)). Para a base *G3large* o mesmo foi utilizado em que as primeiras funções de base internas *s* foram retiradas.

Foram testadas diferentes formas de truncar as funções de base especiais G3large. A melhor opção foi obtida com a manutenção apenas das funções de valência e posterior ajuste dos expoentes de alguns átomos através de parâmetros de escalonamento. Esta alternativa do ajuste dos expoentes foi necessária uma vez que os cálculos para a entalpia de formação apresentaram altos desvios em relação aos dados experimentais, diferente dos demais cálculos que apresentaram frequentemente resultados excelentes. Essa adaptação da base G3large foi aplicada nos expoentes s e sp da base G3large e os átomos com os expoentes modificados foram: flúor, fósforo, oxigênio nitrogênio, cloro e carbono, sendo os fatores de escala: 0,9222, 0,8146, 0,9349, 0,9639, 1,1015 e 0,9839 respectivamente. Para todos os átomos, os parâmetros foram otimizados simultaneamente e as moléculas usadas no escalonamento foram: F2, CF4, C2F4, CH<sub>2</sub>F<sub>2</sub>, SiF<sub>4</sub>, AIF, CH<sub>2</sub>=CHF, H<sub>2</sub>O, O<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, HCOOH, HCOOCH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. P<sub>4</sub>, PCI<sub>3</sub>, PCL<sub>5</sub>, BCl<sub>3</sub>, Cl<sub>2</sub>, SCl<sub>2</sub>, CHCl<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>Cl, HCN, CH<sub>3</sub>CN, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>N. Todas as moléculas utilizadas no processo de otimização foram selecionadas aleatoriamente. A otimização foi realizada com o método simplex de Nelder e Mead[19].

Assim como na teoria G3, na G3CEP também foram incluídas as funções de polarização 6d e 7f para todos os cálculos com exceção do cálculo MP2/G3large, que utiliza polarização 5d e 7f, este procedimento segue a mesma descrição da G3.

Um ajuste final na G3CEP foi à otimização da "correção de alto nível -HLC". Para a teoria G3 todos os quatro parâmetros foram otimizados com relação a todas as entalpias de formação, energias de atomização, energias de ionização, elétron e próton afinidades. Na tentativa de melhorar os resultados para a teoria G3CEP reotimizamos esses quatros parâmetros, utilizando todas as propriedades. Os parâmetros foram otimizados para o menor desvio absoluto médio frente ao experimental e os seguintes resultados foram obtidos: A= 6,31445 mE<sub>H</sub> , B = 2,2763 mE<sub>H</sub>, C = 6,5194 mE<sub>H</sub> , D= 0,9424mE<sub>H</sub>. Durante a apresentação dos

resultados os efeitos de ambos os conjuntos, com HLC otimizado e não otimizado serão discutidos.

#### b) Átomos alcalinos, alcalinos terrosos e representativos do 3° período.

Os átomos alcalinos, alcalinos terrosos e representativos do 3° período da tabela periódica, K, Ca, Ga, Ge, As, Se, Br e Kr, apresentam mais que uma alternativa para o conjunto de bases 6-31G. Existem as bases desenvolvidas por Rassolov et. al. [20] e a opção usada no programa Gaussian [21] as quais foram desenvolvidas por Binning e Curtiss [22].

A principal diferença entre as bases é que a base de Rassolov apresenta a forma de contração [66631,6631,31], onde a notação corresponde as funções de contração gaussianas [s,p,d]. As bases desenvolvidas por Binning e Curtiss apresentam um número diferente de primitivas contraídas sendo [821111,6311,51] para o As, Br, Ga, Ge, Kr e Se. K e Ca apresentam a forma de contração [66631,6631,1]. Outra importante diferença entre ambas as bases é que as bases de Binning e Curtiss são mais flexíveis e os expoentes das funções Gaussianas *s* e *p* são otimizados independentemente.

Neste trabalho ambas as bases foram adaptadas e usadas na teoria G3CEP para o terceiro período. As bases desenvolvidas por Rassolov apresentam o mesmo corte realizado para o conjunto de base 6-31. Para as bases desenvolvidas por Binning e Curtiss apenas as funções *s* e *p* dos elétrons internos foram retiradas, modificando a base original de [821111,6311,51] para [21111,311,51]. Para o K e Ca apenas a contração [31,31,1] foi preservada.

As bases G3large são as mesmas para ambas as versões da teoria G3CEP. K e Ca apresentam a contração [631111111,63111111,3111111,111] e do Ga ao Kr a base é [631111111,43211111,3111111,111], em que as contrações envolvem as funções Gaussianas [s,p,d,f]. A base G3large foi truncada de forma semelhante às bases do 1° e 2° período removendo apenas a contração s da parte interna. resultando base final G3large truncada na Κ [3111111,6311111,3111111,111] Ca para 0 е е

[31111111,43211111,3111111,111] para o Ga até o Kr. É importante ressaltar que o átomo de Gálio apresenta duas alternativas de representação com CEP, 10 ou 28 elétrons de caroço. Em nosso estudo foi utilizado o CEP para o Ga com 28 elétrons de caroço.

Em ordem de minimizar os desvios maiores que 2 kcal mol<sup>-1</sup> entre os valores experimentais e calculados para moléculas contendo átomos do 3° período, os expoentes *s* e *p* foram escalonados utilizando o mesmo procedimento descrito para os átomos do 1° e 2° período. Os átomos selecionados que tiveram seus expoentes escalonados foram o Arsênio, Bromo e Selênio. Os três parâmetros de escalonamento foram determinados simultaneamente para as seguintes moléculas As<sub>2</sub>, AsH<sub>2</sub>, AsH<sub>3</sub>, Br<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>Br, BrCl, NaBr, KBr, SeH<sub>2</sub> e SeH. Dois parâmetros foram obtidos para esses átomos de escalonamento da base utilizada, Rassolov ou Binning e Curtiss. Os parâmetros ótimos de escalonamento da base G3large para os átomos As, Se e Br usando a base de Rassolov são 0,8282, 0,8133 e 0,8330. Os parâmetros para os mesmos elementos para a base truncada G3large usando as bases de Binning e Curtiss são 0,8673, 0,8295, e 0,8462, respectivamente. Os parâmetros são muito similares com a máxima diferença de 0,0391 unidades, que ocorre para o As.

O termo HLC foi reotimizado levando em consideração os compostos do primeiro, segundo e terceiro período da tabela como citado anteriormente. O termo de spin-órbita foi preservado como na metodologia G3.

#### c) Cálculos das propriedades termoquímicas.

As propriedades termoquímicas potencial de ionização, afinidade por próton e afinidade eletrônica foram calculadas com as equações 1.9 - 1.11, respectivamente.

$$\mathsf{PI} = \mathsf{A}^+ - \mathsf{A} \tag{1.9}$$

$$AE = A - A^{-}$$
(1.10)

$$AP = HA^+ - A \tag{1.11}$$

Os potenciais de ionização calculados com a Eq.1.9 são potenciais adiabáticos.

As entalpias de formação a 0K são calculadas pela subtração da energia de atomização,  $\Sigma D_0$ , das entalpias dos átomos isolados e o calor de formação a 0K é dado por:

$$\Delta_f H(M, 0K) = \sum_i^n n_i \Delta_f H^0(X_i, 0K) - \sum D_0$$
(1.12)

E para a temperatura a 298K, são usados correções dos calores de formação a 0K,  $\Delta_f H^0$  como mostra a equação 1.13 abaixo:

$$\Delta_{f}H^{0}(M,298K) = \Delta_{f}H(M,0K) + [H^{0}(M,298K) - H^{0}(M,0K)] - \sum_{i}^{n} n_{i}[H^{0}(X_{i},298K) - H^{0}(X_{i},0K)]_{st}$$
(1.13)

#### 1.4 - Resultados e Discussão.

### Resultados para propriedades específicas.

A teoria G3CEP foi aplicada no estudo de 236 entalpias de formação, 87 potenciais de ionização, 58 afinidades eletrônicas e 8 afinidades protônicas, resultando num conjunto teste de 389 espécies químicas para átomos do 1° e 2° períodos. Os resultados estão representados nas Tabelas 1.1, 1.2, 1.3 e 1.4 respectivamente. Na Tabela 1.1, para a entalpia de formação estão representados os valores dos desvios calculados sem a otimização do parâmetro Higher-Level Correction (HLC) designada de G3CEP-nor e com a otimização do parâmetro HLC, designada G3CEP-opt, bem como também os desvios para a teoria G3. Vale ressaltar que os resultados com os parâmetros HLC otimizados, G3CEP-opt, são melhores como será mostrado no decorrer do trabalho, sendo assim a teoria G3CEP-opt denominada de G3CEP.

**Tabela 1.1:** Entalpia de formação experimental e calculada ( $\Delta_f H^0$  (298 K)) em kcal mol<sup>-1</sup>, para o conjunto teste do G3.  $\Delta$ G3CEP e  $\Delta$ G3 são diferenças entre dados experimentais e calculados. Opt e nor referem-se aos cálculos usando otimização ou não do termo HLC.

$\begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $	$\begin{array}{c} C_2H_6\\ CH_2CHCHCH_2\\ C_3H_8 \mbox{(propano)}\\ C_4H_6 \mbox{(2-butino)}\\ C_4H_6 \mbox{(ciclobuteno)}\\ C_4H_8 \mbox{(ciclobuteno)}\\ C_5H_8 \mbox{(spiropentano)}\\ CH_2 \mbox{(}^1A_1\mbox{)}\\ SO\\ Si_2\\ SiO\end{array}$	(exp) -20,1 26,3 -25,0 34,8 37,4 6,8 44,3 102,8 1,2	(nor) -0,5 -0,7 -0,8 2,2 -3,0 -0,6 -1,5 0,9	(opt) 0,4 0,2 0,3 -1,3 -2,1 0,5 -0,3	0,3 -0,4 0,3 -0,4 -2,1 0,0 -0,4
$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	$\begin{array}{c} C_2H_6\\ CH_2CHCHCH_2\\ C_3H_8(propano)\\ C_4H_6(2\text{-butino})\\ C_4H_6(ciclobuteno)\\ C_4H_8(ciclobutano)\\ C_5H_8(spiropentano)\\ CH_2(^1A_1)\\ SO\\ Si_2\\ SiO\end{array}$	-20,1 26,3 -25,0 34,8 37,4 6,8 44,3 102,8 1,2	-0,5 -0,7 -0,8 2,2 -3,0 -0,6 -1,5 0,9	0,4 0,2 0,3 -1,3 -2,1 0,5 -0,3	0,3 -0,4 0,3 -0,4 -2,1 0,0
$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	$\begin{array}{c} CH_2CHCHCH_2\\ C_3H_8(\text{propano})\\ C_4H_6(2\text{-butino})\\ C_4H_6(\text{ciclobuteno})\\ C_4H_8(\text{ciclobutano})\\ C_5H_8(\text{spiropentano})\\ C_5H_8(\text{spiropentano})\\ CH_2({}^1A_1)\\ SO\\ Si_2\\ SiO\end{array}$	26,3 -25,0 34,8 37,4 6,8 44,3 102,8 1,2	-0,7 -0,8 2,2 -3,0 -0,6 -1,5 0,9	0,2 0,3 -1,3 -2,1 0,5 -0,3	-0,4 0,3 -0,4 -2,1 0,0
$\begin{array}{ccccccc} C_3H_8(propano) & -25,0 & -0,8 & 0,3 & 0,3 \\ C_4H_6(2\text{-butino}) & 34,8 & 2,2 & -1,3 & -0,4 \\ C_4H_6(\text{ciclobuteno}) & 37,4 & -3,0 & -2,1 & -2,1 \\ C_4H_8(\text{ciclobutano}) & 6,8 & -0,6 & 0,5 & 0,0 \end{array}$	$\begin{array}{c} C_{3}H_{8}\left( propano\right) \\ C_{4}H_{6}\left( 2\text{-butino}\right) \\ C_{4}H_{6}\left( ciclobuteno\right) \\ C_{4}H_{8}(ciclobutano) \\ C_{5}H_{8}\left( spiropentano\right) \\ CH_{2}\left( {}^{1}A_{1}\right) \\ SO \\ Si_{2} \\ SiO \end{array}$	-25,0 34,8 37,4 6,8 44,3 102,8 1,2	-0,8 2,2 -3,0 -0,6 -1,5 0,9	0,3 -1,3 -2,1 0,5 -0,3	0,3 -0,4 -2,1 0,0 -0,4
$\begin{array}{ccccc} C_4 H_6 \mbox{ (2-butino)} & 34,8 & 2,2 & -1,3 & -0,4 \\ C_4 H_6 \mbox{ (ciclobuteno)} & 37,4 & -3,0 & -2,1 & -2,1 \\ C_4 H_8 \mbox{ (ciclobutano)} & 6,8 & -0,6 & 0,5 & 0,0 \end{array}$	$\begin{array}{c} C_4H_6 \ (2\mbox{-butino}) \\ C_4H_6 \ (ciclobuteno) \\ C_4H_8 \ (ciclobutano) \\ C_5H_8 \ (spiropentano) \\ CH_2 \ ({}^1A_1) \\ SO \\ Si_2 \\ SiO \end{array}$	34,8 37,4 6,8 44,3 102,8 1,2	2,2 -3,0 -0,6 -1,5 0,9	-1,3 -2,1 0,5 -0,3	-0,4 -2,1 0,0
$\begin{array}{cccc} C_4 H_6 \mbox{ (ciclobuteno)} & 37,4 & -3,0 & -2,1 & -2,1 \\ C_4 H_8 \mbox{ (ciclobutano)} & 6,8 & -0,6 & 0,5 & 0,0 \end{array}$	$\begin{array}{c} C_4H_6 \mbox{ (ciclobuteno)} \\ C_4H_8 \mbox{ (ciclobutano)} \\ C_5H_8 \mbox{ (spiropentano)} \\ CH_2 \mbox{ (}^1A_1 \mbox{)} \\ SO \\ Si_2 \\ SiO \end{array}$	37,4 6,8 44,3 102,8 1,2	-3,0 -0,6 -1,5 0,9	-2,1 0,5 -0,3	-2,1 0,0 -0.4
$C_4H_8$ (ciclobutano) 6,8 -0,6 0,5 0,0	$C_4H_8$ (ciclobutano) $C_5H_8$ (spiropentano) $CH_2$ ( <sup>1</sup> A <sub>1</sub> ) SO Si <sub>2</sub> SiO	6,8 44,3 102,8 1,2	-0,6 -1,5 0,9	0,5 -0,3	0,0 -0.4
	$C_5H_8$ (spiropentano) $CH_2$ ( $^1A_1$ ) SO $Si_2$ SiO	44,3 102,8 1,2	-1,5 0,9	-0,3	-0.4
$C_5H_8$ (spiropentano) 44,3 -1,5 -0,3 -0,4	CH <sub>2</sub> ( <sup>1</sup> A <sub>1</sub> ) SO Si <sub>2</sub> SiO	102,8 1,2	0.9		0,7
CH <sub>2</sub> ( <sup>1</sup> A <sub>1</sub> ) 102,8 0,9 1,1 0,9	SO Si₂ SiO	1,2	•,•	1,1	0,9
SO 1,2 0,6 0,2 -0,5	Si <sub>2</sub> SiO		0,6	0,2	-0,5
Si <sub>2</sub> 139,9 1,8 1,8 1,9	SiO	139,9	1,8	1,8	1,9
SiO -24,6 -0,5 -0,6 -0,7	00	-24,6	-0,5	-0,6	-0,7
NCCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CN 50,1 -0,3 0,6 -0,2	NCCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CN	50,1	-0,3	0,6	-0,2
CH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub> -5,5 -1,2 -0,4 -1,0	$CH_3NH_2$	-5,5	-1,2	-0,4	-1,0
H <sub>2</sub> CO -26,0 1,2 1,2 0,6	H <sub>2</sub> CO	-26,0	1,2	1,2	0,6
SO <sub>3</sub> -94,6 -1,8 -2,6 -5,2	$SO_3$	-94,6	-1,8	-2,6	-5,2
Li <sub>2</sub> 51,6 1,2 1,4 2,2	Li <sub>2</sub>	51,6	1,2	1,4	2,2
HCOOH -90,5 0,8 0,6 0,1	HCOOH	-90,5	0,8	0,6	0,1
$HCOOCH_3$ -85,0 2,2 2,4 1,6	HCOOCH <sub>3</sub>	-85,0	2,2	2,4	1,6
НСОСОН -50,7 1,4 1,3 0,9	HCOCOH	-50,7	1,4	1,3	0,9
HCN 31,5 0,0 0,3 0,2	HCN	31,5	0,0	0,3	0,2
$C_2H_4NH$ 30,2 -0,7 0,1 -1,2	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> NH	30,2	-0,7	0,1	-1,2
$CH_{3}CH_{2}CH_{2}CI$ -31,5 0,1 0,1 0,4	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CI	-31,5	0,1	0,1	0,4
$C_5H_5N$ 33,6 -0,9 0,0 -0,1	$C_5H_5N$	33,6	-0,9	0,0	-0,1
CH2=CHCI 8,9 3,6 3,5 3,6	CH2=CHCI	8,9	3,6	3,5	3,6
CH2=CHF -33,2 1,3 1,2 1,2	CH2=CHF	-33,2	1,3	1,2	1,2
$CH_3CN$ 18,0 0,1 0,7 0,2		18,0	0,1	0,7	0,2
$CH_3CH_2NH_2$ -11,3 -0,6 0,5 0,0		-11,3	-0,6	0,5	0,0
$CH_{2}CU$ -11,4 1,2 1,3 0,6 (CU) CUOU 65.2 0.2 1.1 0.5		-11,4	1,2	1,3	0,8
$(U_{13})_2 U_1 U_1 U_1 U_2 U_1 U_1 U_2 U_1 U_1 U_2 U_1 U_1 U_1 U_1 U_1 U_1 U_1 U_1 U_1 U_1$		-00,2	0,2	1,1	0,5
$N_2O_3$ 19,0 -0,0 -1,1 -2,7		19,0	-0,0	-1,1	-2,7
$10_{2}0_{4}$ 2,2 1,5 0,0 -1,3 $CU_{-}CU_{-}CU_{-}$ 48 0.6 0.3 0.0		2,2 1 8	1,3	0,0	-1,3
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$		102 /	-0,0	0,3	0,0
$CH_{0}COCH_{0} = -0.8 4$ 0.8 1.2 0.7		-103,4	-1,0	-0,0	-0,1
$C_{13} = 0.0000000000000000000000000000000000$	$C_{13}$ (is obut on a)	-30,4	-1.0	0.1	0,7
$CH_{0}CCH$ $44.2$ $-1.7$ $-1.1$ $-0.2$		-+,0 ⊿∆ २	-1,0 _1 7	_1 1	0,0 _0 2
$CH_0NO_0$ -17.8 0.4 0.6 0.0		-17 R	- , <i>i</i>	0.6	0,2
$cvc-C_5H_{10}NH$ -11.3 -2.5 -0.8 -0.9	cvc-C₅H₄∧NH	_11 3	-2 5	-0.8	-0.9

a. Dados da referência [2,11,13].

## Continuação da tabela 1.1

Ecnópios	∆H <sup>a</sup>	∆G3CEP	∆G3CEP	102
Especies	(exp)	(nor)	(opt)	<u> </u>
H <sub>3</sub> COH	-48,0	0,0	0,3	0,1
$CH_3$	35,0	1,2	1,2	1,0
H <sub>2</sub>	0,0	0,5	0,7	-0,5
SiF <sub>4</sub>	-386,0	2,2	0,0	-1,1
NH <sub>2</sub>	45,1	0,4	0,4	0,6
NH <sub>3</sub>	-11,0	-0,9	-0,3	-0,8
ОН	9,4	1,0	0,5	1,0
CINO	12,4	-0,6	-1,2	-1,0
PH <sub>2</sub>	33,1	1,5	1,5	0,5
$PH_3$	1,3	-0,2	0,3	-1,8
SiH₃	47,9	1,7	1,7	1,0
SiH <sub>4</sub>	8,2	1,2	1,8	0,9
SH <sub>2</sub>	-4,9	-1,3	-1,3	-0,4
O <sub>2</sub>	0,0	-1,5	-2,7	-1,1
$CH_{2}({}^{3}B_{1})$	93,7	1,8	1,2	1,3
HS	34,2	0,3	-0,2	0,5
$C_2H_2$	54,2	-1,7	-1,4	-0,7
$\overline{C_2H_4}$	12,5	-0,1	0,5	0,2
SO <sub>2</sub>	-71,0	0,7	-1,3	-3,8
FH	-65,1	0,5	0,0	0,2
CS	66,9	0,1	-0,1	1,1
COS	-33,0	3,0	2,6	2,8
LiH	33,3	0,5	0,8	0,3
BeH	81,7	1,0	0,5	-0,5
CH <sub>3</sub> OCH <sub>3</sub>	-44,0	0,1	0,8	0,4
$C_2H_4O$	-12,6	-0,4	0,0	0,0
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH	-56,2	-0,4	0,2	0,1
NO	21,6	-0,6	-1,1	-0,2
CN	104,9	-0,9	-1,2	-1,8
CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub>	-51,9	-0,5	0,1	0,0
$CH_3CO(^2A')$	-2,4	1,1	1,0	0,1
$CH_3CH_2O(^2A'')$	-3,7	-0,8	-0,8	-1,2
$\tilde{C}_{2}H_{3}(^{2}A_{1})$	71,6	1,6	1,7	1,1
ČČH 1	135,1	1.6	1,3	-1,2
$C_2H_5(^2A')$	28,9	-0,3	0,0	0,2
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NH	-4,4	2.6	3.7	-3.5
$(CH_3)_3C$	12,3	-2,1	-1.2	-0.7
$(CH_3)_2CH(^2A')$	21.5	-0.9	-0.4	0.0
C₄H₅N	25.9	-1.5	-0.6	-1.2
C₄H₄S	27.5	-2.2	-1.8	-0.2
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> S	19.6	2.1	2.5	0.8
CH <sub>3</sub> CONH <sub>2</sub>	-57,0	0,3	0,3	-1,1

a. Dados da referência [2,11,13].

## Continuação da tabela 1.1

Espásios	<b>ΔΗ</b> <sup>a</sup>	∆G3CEP	∆G3CEP	102
	(exp)	(nor)	(opt)	763
N <sub>2</sub> O	19,6	-2,2	-2,1	-1,7
CH <sub>3</sub> Cl	-19,5	0,0	-0,1	-0,1
CHCI <sub>3</sub>	-24,7	0,7	-0,9	0,0
CCl <sub>4</sub>	-22,9	3,5	1,3	1,7
$S_2Cl_2$	-4,0	2,0	0,4	0,1
SiCl <sub>4</sub>	-158,0	2,0	-0,2	0,0
SiCl <sub>2</sub>	-40,3	0,8	-0,3	0,4
HCI	-22,1	0,1	-0,6	-0,1
Cl <sub>2</sub>	0,0	-1,1	-2,3	-1,1
CIO	24,2	-1,2	-2,4	-1,7
CINO <sub>2</sub>	2,9	2,3	1,4	0,4
HOCI	-17,8	-0,3	-0,9	-0,4
Cl <sub>2</sub> CO	-52,4	2,3	1,0	0,9
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CI	-37,0	-1,3	-0,6	0,0
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> Cl	-26,8	-0,5	-0,4	-0,1
$CF_3$	-111,3	3,1	1,0	0,9
BeF <sub>2</sub>	-190,3	2,6	1,2	-2,3
$PF_5$	-381,1	2,4	-0,3	-7,1
PF <sub>3</sub>	-229,1	-1,7	-3,2	-4,8
POCI <sub>3</sub>	-133,8	2,6	0,8	-3,1
PCI <sub>3</sub>	-69,0	-0,8	-2,3	-3,2
PCI <sub>5</sub>	-86,1	8,8	6,1	2,4
P <sub>2</sub>	34,3	-1,5	-1,2	1,9
P <sub>4</sub>	14,1	0,0	0,6	-4,2
NO <sub>2</sub>	7,9	1,3	0,6	-0,2
H <sub>2</sub> COH	-4,1	-1,2	-1,0	-0,1
	73,3	0,1	0,5	-0,3
$C_3H_4$ (ciciopropeno)	66,2	-2,6	-2,0	-2,2
$C_4H_6$ (Diciciobutano)	51,9	-3,8	-2,9	-2,6
$C_4H_{10}$ (Isobulano)	-32,1	-1,3	0,1	0,2
$C_4H_{10}$ (transbutano)	-30,0	-1,1	0,3	0,4
	-51,7	0,4	1,3	1,1
$C_2 \Pi_5 S \Pi$	-11,1	1,9	2,5	-0,4
	-0,3	-1,1	-0,7	-0,5
$C \square$ (motilong giolographics)	-3,0 47.0	4,0	1,7	3,4 1 5
$C_4 \Pi_6$ (metheno ciclopropano)	47,9	0,0	1,7	1,5
	1207	-1,0	-0,7	-0,7
	-109,1 071 /	0,2	4,4 0.2	3,3 0 E
	-2/1,4	2,U	0,2	-U,O 0 1
	00,2 86.0	∠, I 1 ⊑	2,3 ۲ 0	2, I 1 ک
	_5 1	-1,5 _1 7	-2,0	1,0 Q 0
	-5,1	-4,/	-0,5	J,2

a. Dados da referência [2,11,13].
## Continuação da tabela 1.1

Ecnópios	ΔH <sup>a</sup>	∆G3CEP	∆G3CEP	102
Especies	(exp)	(nor)	(opt)	AGS
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	-22,8	0,0	-0,9	-0,5
CF₃CN	-118,4	4,0	2,5	1,8
CHF <sub>3</sub>	-166,6	2,3	0,8	0,5
CIF <sub>3</sub>	-38,0	0,2	-2,1	-1,9
COF <sub>2</sub>	-149,1	-1,7	-3,0	-3,4
FCI	-13,2	-0,1	-1,3	-0,7
LiF	-80,1	2,8	2,4	0,7
NF <sub>3</sub>	-31,6	0,2	-1,3	0,1
SF <sub>6</sub>	-291,7	-0,7	-4,3	-6,2
AIF	-63,5	3,3	2,6	2,4
AIF <sub>3</sub>	-289,0	5,7	3,8	1,1
$CH_2F_2$	-107,7	2,2	1,3	0,7
$F_2$	0,0	-0,5	-1,7	0,7
F <sub>2</sub> O	5,9	-0,7	-2,0	-0,6
$C_2F_4$	-157,4	7,0	4,8	4,9
CF4	-223,0	3,6	1,3	0,9
CH	142,5	1,4	0,3	1,4
CH <sub>4</sub>	-17,9	-0,1	0,4	0,3
N <sub>2</sub>	0,0	-3,1	-2,8	2,1
$S_2$	30,7	-1,9	-2,4	-0,9
$CS_2$	28,0	2,0	1,6	3,3
Si <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	19,1	1,5	2,3	1,4
$H_2NNH_2$	22,8	-2,1	-1,3	-2,1
NH	85,2	0,9	0,3	0,9
CH <sub>3</sub> O	4,1	-0,9	-1,2	-0,8
HCO	10,0	1,2	0,7	0,3
$CH_2=C=CH_2$	45,5	0,3	0,9	0,5
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	19,7	-1,9	-1,0	-0,6
CH <sub>2</sub> CHCN	43,2	-1,4	-0,7	-1,6
CH <sub>3</sub> CHO	-39,7	0,7	1,0	0,1
CH <sub>3</sub> COF	-105,7	0,7	0,3	0,1
CH <sub>3</sub> S ( <sup>2</sup> A')	29,8	0,2	0,0	0,8
CH <sub>3</sub> SCH <sub>3</sub>	-8,9	-1,5	-0,9	0,0
CH <sub>3</sub> SiH <sub>3</sub>	-7,0	-0,4	0,4	-0,2
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SO	-36,2	-3,2	-2,8	-1,5
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> N	-5,7	-0,6	0,8	0,2
NaCl	-43,8	1,6	1,1	1,3
Na <sub>2</sub>	34,0	1,7	2,0	4,0
BCl <sub>3</sub>	-96,3	0,6	-1,2	0,0
CH <sub>3</sub> SH	-5,5	-1,6	-1,3	-0,4
CH <sub>3</sub> ONO	-15,9	-0,7	-0,5	-0,2
CH <sub>3</sub> COCI	-58,0	0,5	0,2	0,2

a. Dados da referência [2,11,13].

Continuação da Tabela 1.1.

Espácios	∆H <sup>a</sup>	∆G3CEP	∆G3CEP	AG2
LSpecies	(exp)	(nor)	(opt)	<u> </u>
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> S (tetra-hidrotiofeno)	-8,2	-2,8	-1,8	-0,4
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHOCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (di-isopropil eter)	-76,3	-2,5	-0,8	1,6
$CH_3CH(OCH_3)_2$ (1,1 dimetoxy etano)	-93,1	0,1	1,1	1,7
CH <sub>3</sub> COCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> (metil etil acetona)	-57,1	-0,6	0,3	0,3
CH <sub>3</sub> -CH=C=CH <sub>2</sub> (metil aleno )	38,8	-0,3	0,5	0,2
$CH_3C=OOC=OCH_3$ (anidridi acetico)	-136,8	2,6	2,8	2,1
C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> S (2,5-di-hidrotiofeno)	20,8	-1,6	-0,9	0,2
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O (tetra-hidrofurano)	-44,0	-1,2	-0,3	-0,2
C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> S (tetra-hidrotiopirano)	-15,2	-2,9	-1,6	0,1
C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> S (2-metil tiofeno )	20,0	-2,0	1,3	0,3
$C_6H_4F_2$ (1,3-difluoro-benzeno)	-73,9	-0,9	-1,4	0,4
$C_6H_4F_2$ (1,4-difluoro-benzeno)	-73,3	-1,0	-1,4	0,4
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Cl	12,4	-0,9	-0,6	0,2
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHCHO (isobutanal)	-51,6	-1,4	-0,5	-0,6
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHCN (isobutanonitrila)	5,6	-1,7	-0,6	-1,1
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> CCI (cloreto de t-butila)	-43,5	-0,3	0,4	1,2
$(CH_3)_3CNH_2$ (t-butilamina)	-28,9	-1,4	0,2	-0,1
$(CH_3)_3COCH_3$ (t-butil-metil eter)	-67,8	-3,0	-1,6	1,4
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> (dietil eter)	-60,3	-0,2	1,0	0,8
$CH_3CH_2SSCH_2CH_3$ (sulfeto de dietila)	-17,9	-1,0	0,0	-0,8
$CH_3C=OOCH(CH_3)_2$ (acetate de isopropila)	-115,1	0,7	1,7	1,3
CH <sub>3</sub> C=OCCH	15,6	-3,7	-3,3	-2,5
$C_4H_6O$ (divinil eter)	-3,3	-0,3	0,4	-0,2
$CH_3CH_2COCH_2CH_3$	-61,6	-0,7	0,6	1,1
MgCl <sub>2</sub>	-93,8	3,3	2,1	0,5
$C_6F_5CI$	-194,1	-0,4	-3,6	3,2
Al <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub>	-309,7	12,6	8,7	9,9
	-228,4	6,0	2,7	4,1
$C_4H_4N_2$ (piridina)	46,8	-3,6	-2,7	-2,7
$C_6H_5NH_2$ (anilina)	20,8	-1,8	-0,5	-1,3
$C_6H_5OH$ (tenol)	-23 0	-2,3	-1,5	-1,6
C <sub>7</sub> H <sub>16</sub> (n-heptano)	-44,9	-2,0	0,3	0,8
$Cl_2O_2S$	-84,8	-2,5	-4,3	-4,4
OH <sub>2</sub>	-57,8	-0,4	-0,4	-0,3
НООН	-32,5	-1,6	-1,7	-1,2
O <sub>3</sub>	34,1	-0,8	-1,4	-0,8
CO <sub>2</sub>	-94,1	2,3	1,9	1,2
SCI <sub>2</sub>	-4,2	-2,8	-4,2	-2,0
CO	-26,4	1,0	0,9	0,3

a. Dados da referência [2,11,13].

## Continuação da Tabela 1.1.

Ecnópios	$\Delta H^{a}$	∆G3CEP	∆G3CEP	462
LSpecies	(exp)	(nor)	(opt)	ΔGS
$C_4H_4N_2$ (pirimidina)	46,9	1,6	2,5	1,7
$C_2H_6O_2S$	-89,7	-2,5	-2,2	-2,3
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CHCH <sub>3</sub> NO <sub>2</sub> (nitro-s-butano)	-39,1	0,4	1,4	1,1
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> (fenil radical)	81,2	-1,9	-1,5	-1,6
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> COH (t-butanol)	-74,7	-0,4	0,8	0,8
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> CSH (t-butanotiol)	-26,2	-1,9	-0,7	1,0
$C_6H_4O_2$ (benzoquinono)	-29,4	-1,7	-1,4	-1,1
$C_5H_8O$ (ciclopentanona)	-45,9	-0,3	0,6	0,7
C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O (tetra-hidropirano)	-53,4	-1,2	0,0	0,3
$C_4H_8O_2$ (1,4 dioxano)	-75,5	0,7	1,4	0,9
C₄H <sub>8</sub> NH (tetra-hidropirrol)	-0,8	-1,8	-0,4	-0,7
CH <sub>3</sub> CH=CHCHO (crotonaldeído)	-24,0	0,6	1,3	0,8
$C_{10}H_8$ (naftaleno)	35,9	-1,6	-0,3	0,5
$C_5H_{10}$ (ciclopentano)	-18,3	-2,2	-0,8	-0,5
$C_5H_{12}$ (neopentano)	-40,2	-1,5	0,2	0,5
$C_6H_{12}$ (ciclohexano)	-29,5	-2,3	-0,6	-0,2
$C_6H_{14}$ (metil pentano)	-41,1	-2,0	-0,1	0,2
C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> (1,4 ciclohedieno)	25,0	-2,8	-1,6	-1,4
C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> (1,3 ciclohedieno )	25,4	-2,2	-1,0	-0,9
C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> (ciclooctatetraeno)	70,7	-2,7	-1,5	-1,4
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> F	-27,7	-1,1	-0,9	-0,4
Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (tetrametil silano)	-55,7	-4,5	-2,8	-2,6
C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> (azuleno)	69,1	-2,0	-0,7	-1,6
CF <sub>3</sub> Cl	-169,5	3,8	1,5	1,2
NaF	-69,4	2,7	2,2	1,2
LiNa	43,4	2,3	2,5	3,3
$C_2F_6$	-321,3	6,3	2,9	2,8
C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> (n-hexano)	-39,9	-1,7	0,3	0,6
C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> (isopreno)	18,0	-1,0	0,2	-0,2
$C_5H_{12}$ (n-pentano)	-35,1	-1,5	0,1	0,3
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub> (tolueno)	12,0	-1,3	-0,1	-0,9
C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> (n-octano)	-49,9	-2,2	0,3	0,9
C <sub>5</sub> H <sub>7</sub> N	24,6	-1,3	-0,1	0,3

a. Dados da referência [2,11,13].

Ecnégico	PI <sup>a</sup>	∆G3CE	100	
Especies	(exp)	Р	ΔG3	
Н	313,6	-0,6	-0,6	
Li	124,3	1,7	-0,2	
В	191,4	1,3	1,5	
Ν	335,3	0,6	0,8	
F	401,7	0,8	0,7	
Na	118,5	4,1	0,6	
AI	138,0	0,8	0,6	
Р	241,9	-2,3	0,6	
CI	299,1	1,6	1.8	
CO <sub>2</sub>	317,6	0,3	1,7	
$OH_2$	291.0	0.3	0.6	
$C_2H_5(^2A')$	187.2	-0.6	-1.1	
CH <sub>3</sub>	227.0	-0.3	-0.6	
Cla	265.2	-1.1	-0.6	
$N_2$ ( <sup>2</sup> Scation)	359.3	1.2	0.4	
CIH	294.0	0,6	0.7	
CIF	291 1	-1.6	0.1	
CH <sub>2</sub> SH	173.8	1,1	0.8	
NHa	234.8	1.1	0.9	
$\Omega_{2}$	278.3	-4.9	-4 0	
	216.2	0,0	0.4	
S <sub>2</sub>	215.8	-1.3	-0.5	
$SH_{2}(^{2}B_{1})$	241.4	0.8	0,6	
SiH	187.6	0.4	-0.4	
SiaHa	175.3	-1 2	-2.3	
SiaHa	189 1	-1 4	_1 4	
CH <sub>2</sub> OH	250.4	-2.3	-16	
NaHa	175 5	0.1	-0.1	
HOF	293.1	-1.0	-0.2	
CN	2126	-3.6	-6.1	
CH-CCH-	223 5	-0.3	-0.2	
PH	234 1	-3.0	-0.8	
CO	204,1	-0,0	-0,0	
SC	261 3	-17	_1 /	
B-F-	278.3	6.8	7.0	
	258 7	-2.4	-17	
C H O (furano)	200,7	-2,4	-1,7	
	1977	-1,7	-1,5	
	17/ 2	-0,5	-0,5	
	174,2 222 1	0,1 _0 G	10	
оп ciu	200,1	-0,0	-0.5	
	200,1 017 2	0,4 _0 2	-0,5	
	247,0 170 0	-0,0	10,3	
$C \sqcup O \sqcup (4 \text{ and})$	106.0	-1,3	-ı,∠ 1 7	
$\Box_6\Pi_5$ OH (Tenol)	196,2	-1,8	-1,/	

**Tabela 1.2:** Potenciais de ionização experimentais e calculados (PI) em kcal mol<sup>-1</sup>, para o conjunto teste do G3.  $\Delta$ G3CEP e  $\Delta$ G3 são diferenças entre dados experimentais e calculados.

a. Dados da referência [2 e 13].

### Continuação da Tabela 1.2

Espécies	Pl <sup>a</sup>	∆G3CEP	∆G3
Ηο	<u> </u>	0.1	0.5
Be	214 9	-3.3	-3.2
C	259 7	1 1	1 1
Ő	313.4	1 1	1 4
Ne	497.2	-4 6	-0.4
Ma	176.3	-0.4	-3.2
Si	187.9	0.4	0,2
S	238.9	29	21
Ar	363.4	-0.2	1.6
CH <sub>2</sub> CHO	235.9	-2.0	-1.0
BCIa	267.5	-0.1	-1 1
NHo	256.9	-1 5	0.5
COS	257 7	-0.1	-0.2
P <sub>2</sub>	242.8	-1.8	-0.5
PH	226.5	-0.5	0,0
PH	227.6	0.7	-0.3
SicH4	186.6	0,3	-1.2
	263.3	0,6	-0.5
SiHa	211.0	0,0	-1.0
CH <sub>2</sub> SH	217.7	-1.8	-0.4
Sec-C <sub>2</sub> H <sub>7</sub>	170.0	-2 1	-22
	239 7	0,5	0,0
C₂H₄(ciclopropeno)	223.0	-2 1	-1.5
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	242.4	-1.4	-1.2
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	262.9	0.1	-0.2
B₂H₄	223.7	2.0	2,1
FH	-369.9	-0.3	-0.1
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> S	208.7	-0.6	-0.3
CS <sub>2</sub>	232.2	-2.3	-0.6
CH₂OF	261.5	-0.4	-1.4
NH	312.6	0.4	-0.1
Si <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	224,6	0,9	1.0
NCCŇ	308,3	-1,1	-0,6
CH₃F	287.6	-4,6	-5.0
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	241,4	-4,7	-3,4
N <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	221,1	-0,4	-2,0
ŌH	300,0	1,4	1,7
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	213,2	-1,8	-1,5
CH₄	291,0	-1,5	-0,8
C₄H₅N (pirrole)	189,3	0,2	0,6
$N_2$ ( <sup>2</sup> $\Pi$ cation)	385,1	-0,6	0,7
BF <sub>3</sub>	358,8	-1,6	-1,1
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub> (tolueno)	203,6	-2,1	-1,6

a. Dados da referência [2 e 13].

**Tabela 1.3:** Afinidades eletrônicas experimentais e calculadas (AE) em kcal mol<sup>-1</sup>, para o conjunto teste do G3.  $\Delta$ G3CEP e  $\Delta$ G3 são diferenças entre dados experimentais e calculados.

Espécies	AE <sup>a</sup>	∧G3CEP	∧G3
	(exp)	20001	
С	29,1	1,1	1,6
Al	10,2	0,9	1,2
В	6,4	1,0	1,7
CI	83,4	-0,9	0,2
F	78,4	-1,8	0,0
Li	14,3	-4,0	-2,8
0	33,7	1,3	2,9
Р	17,2	1,1	0,8
S	47,9	0,2	0,3
Si	31,9	-0,6	0,1
Na	12,6	-4,2	-3,6
SiH <sub>3</sub>	32,5	0,8	-0,4
SiH <sub>2</sub>	25,9	0,5	1,1
OH	42,2	-1,9	1,2
O <sub>2</sub>	10,1	-0,8	0,9
LiH	7,9	0,9	-1,2
$O_3$	48,5	-1,5	0,0
HS	54,4	0,7	0,9
Cl <sub>2</sub>	55,1	-2,5	-1,8
$CH_3$	1,8	0,8	2,7
CN	89	0,3	-1,6
$NH_2$	17,8	0,3	1,7
NH	8,8	2,9	4,3
NO <sub>2</sub>	52,4	0,3	-0,2
CH₃CO	9,8	-0,6	0,5
HCO	7,2	-0,6	0,1
$CH_2$	15,0	1,3	1,6
$PH_2$	29,3	0,0	0,0
CH <sub>2</sub> S	10,7	-0,3	0,0

a. Dados da referência [2].

Continuação	da	tabela	1.3.
-------------	----	--------	------

Eonópioo	AE <sup>a</sup>		402		
Especies	(exp)	AGSCEP	AGS		
SO <sub>2</sub>	25,5	1,2	-1,8		
C <sub>2</sub>	75,5	-0,3	2,7		
C <sub>2</sub> H	68,5	2,3	-0,6		
HO <sub>2</sub>	24,9	0,8	0,3		
NO	0,5	0,4	0,6		
C <sub>2</sub> H <sub>3</sub>	15,4	0,3	0,3		
S <sub>2</sub>	38,3	0,3	-0,2		
СН	28,6	0,4	1,4		
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> O	39,5	2,0	-0,9		
S <sub>2</sub> O	43,3	-0,7	-2,6		
CH <sub>3</sub> O	36,2	-0,5	0,4		
CF <sub>2</sub>	4,1	0,1	0,0		
CH <sub>2</sub> CC	41,4	-1,0	-0,6		
CH <sub>2</sub> CHCH <sub>2</sub>	10,9	0,1	0,7		
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> S	45,0	-0,3	-0,2		
CH <sub>2</sub> CHO	42,1	-1,5	-0,2		
CH <sub>3</sub> S	43,1	-0,3	0,2		
CHCO	54,2	-0,9	0,9		
NCO	83,2	1,2	0,7		
HNO	7,8	-2,6	1,0		
PH	23,8	1,2	1,2		
HCF	12,5	0,3	0,3		
PO	25,1	-0,9	-1,4		
OF	52,4	-1,2	0,4		
SiH	29,4	0,3	0,1		
CH <sub>2</sub> NC	24,4	-0,7	-1,1		
$C_2O$	52,8	-1,1	0,0		
CH <sub>2</sub> CN	35,6	0,9	0,6		
H <sub>2</sub> CCCH	20,6	1,3	-0,3		

a. Dados da referência [2].

**Tabela 1.4:** Afinidades protônicas experimentais e calculadas (AP) em kcal mol<sup>-1</sup>, para o conjunto teste do G3.  $\triangle$ G3CEP e  $\triangle$ G3 são diferenças entre dados experimentais e calculados.

Espécies	AP <sup>a</sup> (exp)	∆G3CEP	∆G3
H <sub>2</sub> O	165,1	1,4	1,7
$NH_3$	202,5	-0,8	-0,6
$C_2H_2$	152,3	2,4	-0,5
$H_2$	100,8	1,5	1,5
HCI	133,6	1,5	1,0
$PH_3$	187,1	-0,5	1,8
SH <sub>2</sub>	168,8	2,2	1,8
SiH <sub>4</sub>	154,0	1,1	1,7
- D	la a ala wafawâ		

a. Dados da referência [2].

Os desvios absolutos médios (DAM) para os cálculos das propriedades citadas acima,  $\Delta_f H^{\varrho}$ , PI, AE e AP, estão representados na Figura 1.1. Com os resultados dos desvios absolutos médios totais, G3=1,15 kcal mol<sup>-1</sup>, G3CEP-nor = 1,46 kcal mol<sup>-1</sup> e G3CEP-opt =1,25 kcal mol<sup>-1</sup>, observamos que sem a otimização do termo HLC o DAM total da teoria G3CEP é relativamente mais alto do que o da teoria G3. Com a otimização do termo HLC há uma redução no DAM total para a teoria G3CEP de 0,21 kcal mol<sup>-1</sup>. Esta grande proximidade entre os valores dos calculos G3CEP-opt e G3 também é bem evidente quando consideramos cada propriedade separadamente como mostrado na Figura 1.1.

Os melhores resultados da teoria G3CEP-opt entre todas as propriedades estudadas ocorrem para a afinidade eletrônica. Outras propriedades que também apresentam pequenas diferenças entre as teorias G3 e G3CEP-opt são a afinidade protônica e entalpia de formação. A maior diferença entre os desvios, quando comparadas as teorias, G3 e G3CEP-opt, para todas as propriedades estudas aparece para o potencial de ionização. Mesmo com esse desvio relativamente alto dos potenciais de ionização os resultados são excelentes quando comparados com outros métodos da literatura. O melhor desempenho da metodologia G3 é possivelmente resultado de efeitos dos elétrons internos.

Um ponto interessante, é a avaliação da otimização da geometria com pseudopotencial no nível MP2, que fornece resultados muito semelhantes entre as teorias G3 e G3CEP. O desvio absoluto médio considerando como referência a teoria G3 é 0,02 Angstroms para os comprimentos de ligação e 0,5 graus para os ângulos de ligação. A maioria das moléculas estudadas neste conjunto teste apresenta os mesmo ângulos diedros.

A entalpia de formação foi consideravelmente afetada pela otimização dos parâmetros do termo HLC e alguns detalhes dessa propriedade serão discutidos no item abaixo.



**Figura 1.1:** Desvios Absolutos Médios (DAM), em kcal mol<sup>-1</sup>, para as propriedades estudadas do 1º e 2º períodos.

### a) Entalpias de formação

A Tabela 1.1 mostra as entalpias padrão de formação de 236 moléculas e os resultados calculados com as teorias G3CEP-nor, G3CEP-opt e G3. Algumas moléculas apresentam desvios médios altos com relação ao experimental, como o caso anômalo do  $C_2F_4$  em que os desvios encontrados são 7,0 kcal mol<sup>-1</sup>, 4,8 kcal mol<sup>-1</sup> e 4,9 kcal mol<sup>-1</sup> para as teorias G3CEP-nor, G3CEP-opt e G3,

respectivamente. Como discutido anteriormente e evidenciado neste exemplo, a otimização do parâmetro HLC melhora significativamente os desvios em relação aos valores experimentais.

Um exame mais detalhado pode ser feito também analisando melhor os histogramas dos desvios calculados para a entalpia de formação como é mostrado na Figura 1.2. Os valores do conjunto G3CEP-nor, Figura 1.2.(b), estão mais concentrados entre  $\pm$  3 kcal mol<sup>-1</sup> do que as outras teorias e o maior número de desvios estão entre  $\pm$  1 kcal mol<sup>-1</sup>. A utilização de parâmetros ótimos HLC, Figura 1.2.(c), desloca o máximo a resultados mais similares ao G3, e aumenta o número de casos de sucesso, assim os resultados concentram-se nas faixas de  $\pm$  2,0 a  $\pm$ 1,0 kcal mol<sup>-1</sup>, e  $\pm$  1,0 a 0 kcal mol<sup>-1</sup>. A Figura 1.2.(a) mostra os resultados para a teoria G3 e como pode ser observado o número de casos de sucessos são maiores.

É notório que a maioria dos casos com altos desvios envolvem halogênios o que sugere que um cuidado especial deve ser tomado para os cálculos realizados com tais moléculas. Como citado por Curtiss et. al. [2] a razão para estes altos desvios não são claras e mesmo usando separação isodésmica das ligações alguns dados experimentais também apresentam altos desvios.



**Figura 1.2:** Histogramas dos desvios das entalpias de formação, em kcal mol<sup>-1</sup>, obtidos dos resultados calculados com: a) G3, b) G3CEP não incluindo a otimização do termo HLC (G3CEP-nor) e c) G3CEP com a inclusão do termo HLC otimizado( G3CEP-opt).

### b) Energia de ionização, afinidade eletrônica e afinidade protônica.

As Tabelas 1.2 - 1.4 apresentam os resultados para potenciais de ionização, afinidades eletrônicas e afinidades protônicas. Assim como mostrado para as entalpias de formação os desvios foram calculados para as teorias G3CEP e G3. Vale ressaltar que os resultados com o parametro HLC otimizado, G3CEP-opt, são melhores para todas as propriedades, sendo esta teoria G3CEP-

opt denominada de G3CEP. Nas Tabelas 1.2 - 1.4 apenas a teoria G3CEP-opt denomidada de G3CEP está expressa.

Os desvios apresentados para as três propriedades são próximos entre as teorias G3 e G3CEP, além de baixos para quase todas as espécies. A boa descrição dessas propriedades, PI, AE e AP, são uma consequência da similaridade entre reagentes e produtos. Incluindo ou eliminando prótons ou elétrons não altera significativamente a estrutura eletrônica e permite um cancelamento de erros. Como pode ser observado nas Tabelas 1.2 - 1.4 muitas moléculas apresentam a mesma ordem de magnitude dos desvios entre as teorias G3 e G3CEP. Contudo o uso de pseudopotencial modifica a estrutura eletrônica das moléculas e como resultado dessa mudança apareçem diferentes desvios.

### c) Propriedades de elementos representaivos do 3° período.

A teoria G3CEP foi estendida para o 3° período da tabela periódica, no estudo de 22 energias de atomização, 11 entalpias de formação, 17 potenciais de ionização, 5 afinidades eletrônicas e 2 afinidades protônicas num total de 57 novas espécies. Na Tabela 1.5 estão representados os resultados e valores dos desvios calculados utilizando as bases de Rassolov et. al. [20] e com as bases de Bining e Curtiss [22], além dos desvios para a teoria G3.

**Tabela 1.5:** Energias de atomização experimentais e calculadas (D<sub>0</sub> (0K)), entalpia de formação ( $\Delta_f H^{\circ}$  (298 K)), potencial de ionização (PI), afinidade eletrônica (AE) e afinidade protônica (AP) para moléculas contendo átomos não transitivos do 3° período, usando o conjunto de teste da teoria G3. (Resultado em kcal mol<sup>-1</sup>). Dois conjuntos de bases foram utilizados na teoria G3CEP: Rassolov et al.[20] e Binning and Curtiss [22].

			$\Delta \mathbf{C}$	G3CEP	
		_	Rassolov et	Binning and	
	Espécies	Exp <sup>a</sup>	al.	Curtiss	∆G3
D <sub>0</sub> (0K)	As <sub>2</sub>	91,3	0,0	0,4	-0,4
	AsH <sub>2</sub>	131,1	-1,5	-1,0	-0,8
	AsH₃	206,0	0,8	1,3	1,4
	AsH	64,6	-0,3	0,0	-0,1
	BrF	58,9	0,0	0,3	0,3
	BrCl	51,5	1,4	1,0	0,3
	Br <sub>2</sub>	45,4	2,7	1,2	-0,1
	BBr	103,5	0,8	0,7	0,7
	BrO	55,3	-0,2	0,3	0,1
	CH₃Br	358,2	0,2	0,2	-0,3
	GaCl	109,9	-3,3	-3,4	-1,5
	GeH <sub>4</sub>	270,5	1,5	0,9	-2,5
	GeO	155,2	-4,0	-4,5	-1,6
	GeS <sub>2</sub>	191,7	3,3	2,8	-1,9
	HBr	86,5	-0,1	0,1	-0,2
	K <sub>2</sub>	12,6	-1,5	-1,7	-3,7
	KBr	90,5	0,7	0,5	-0,5
	KCI	101,0	-0,9	-0,8	1,9
	KrF <sub>2</sub>	21,9	-4,3	-1,6	-0,6
	NaBr	86,2	-0,8	-0,9	-2,3
	SeH	74,3	-1,5	-1,4	-1,1
	SeH <sub>2</sub>	153,2	0,1	0,1	0,9
$\Delta H_{f}^{0}$	$C_2H_3Br$	18,9	2,1	1,9	2,0
(298 K)	C₂H₅Br	-14,8	1,4	0,7	1,2
(20010)	$C_3H_6Br_2$	-17,1	1,4	1,3	2,7
	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> Br	-23,8	-0,3	-0,3	0,6
	CCl₃Br	-10,0	2,7	2,3	2,9
	CF₃Br	-155	0,7	0,4	2,3
	COBr <sub>2</sub>	-27,1	3,1	2,9	2,7
	CHF <sub>2</sub> Br	-101,6	1,3	1,1	1,2
	$C_5H_8Br_2$	-13,1	0,3	0,1	3,2
	$C_6H_{13}Br$	-35,4	0,3	0,3	1,2
	C <sub>6</sub> H₅Br	25,2	0,8	0,6	1,5

(a) dados da ref [11]

IP	К	100,1	7,1	7,1	0,9
	Ca	140,9	2,6	-1,7	-1,7
	Ga	138,3	1,2	1,3	-0,2
	Ge	182,2	2,7	2,9	-0,1
	As	225,7	-0,4	0,9	-0,4
	Se	224,9	2,1	2,4	1,0
	Br	272,4	1,9	2,0	0,5
	Kr	322,8	3,2	3,2	1,3
	AsH <sub>2</sub>	217,8	-0,8	-0,4	-0,8
	AsH	222,3	-1,8	0,5	-1,0
	Br <sub>2</sub>	242,6	1,2	1,2	-0,2
	BrF	271,7	1,3	1,7	0,7
	HBr	268,9	2,6	2,3	0,8
	NaBr	191,6	-1,5	-1,7	-4,9
	HOBr	245,3	0,1	0,2	-0,4
	SeH	227,0	1,6	1,7	0,1
	SeH <sub>2</sub>	228,0	1,5	1,3	-0,3
EA	К	11,5	-2,3	-4,0	-3,4
	Ge	28,4	1,0	1,1	-0,5
	Br	77,6	1,1	0,6	-0,5
	BrO	54,4	-0,5	-1,3	-1,3
	SeH	51,0	0,8	0,4	-0,4
PA	CH₃Br	157,3	-0,8	-0,5	0,4
	Br <sup>-</sup>	322,6	-1,7	-1,0	-0,3
<b>N I I</b>					

Continuação da Tabela 1.5

(a) dados da ref [11]

Analisando os resultados para o terceiro período, observamos que os cálculos usando as bases de Rassolov ou Binning e Curtiss apresentam comportamentos muito semelhantes entre si, com 53 desvios se diferenciando por menos que 1 kcal mol<sup>-1</sup>. Quatro desvios apresentam relativas diferenças maiores que 1 kcal mol<sup>-1</sup>. Contudo, a escolha da base não modifica significativamente os resultados para os cálculos com G3CEP.

O desvio absoluto médio é 1,51 kcal mol<sup>-1</sup> para a G3CEP usando a base de Rassolov, 1,37 kcal mol<sup>-1</sup> para a G3CEP usando a base de Binning e Curtiss e 1,17 kcal mol<sup>-1</sup> para a G3. A afinidade por próton apresenta desvio absoluto médio de 0,35 kcal mol<sup>-1</sup> para a G3, enquanto que um grande desvio médio absoluto é encontrado para a teoria G3CEP, 1,25 kcal mol<sup>-1</sup> para a teoria com a base de Rassolov e 0,75 kcal mol<sup>-1</sup> para a teoria com a base de Binning e Curtiss.

Infelizmente apenas dois resultados foram considerados para a afinidade por próton utilizando os átomos não transitivos do 3º período e a eficiência de cada alternativa não pode ser analisada adequadamente.

A afinidade eletrônica indica uma melhor performance para a teoria G3CEP usando a base de Rassolov com desvio de 1,14 kcal mol<sup>-1</sup>, contra 1,48 kcal mol<sup>-1</sup> usando a base de Binning e Curtiss e 1,22 kcal mol<sup>-1</sup> para a teria G3.

Os maiores desvios absolutos médios são observados para a entalpia de formação e também para os potenciais de ionização. É interessante verificar que para a entalpia de formação o DAM é menor para a teoria G3CEP usando a base de Rassolov (1,30 kcal mol<sup>-1</sup>) ou Binning e Curtiss (1,08 kcal mol<sup>-1</sup>) do que para a teoria (1,95 kcal mol<sup>-1</sup>). A melhor tendência da teoria G3CEP é uma possível consequência do escalonamento realizado em alguns átomos para a base G3large com a energia de atomização. Por outro lado, o potencial de ionização apresenta tendência oposta indicando um melhor desempenho da teoria G3 (0,90 kcal mol<sup>-1</sup>) do que para a G3CEP com a base de Binning e Curtiss (1,91 kcal mol<sup>-1</sup>) ou Rassolov (1,98 kcal mol<sup>-1</sup>). Mesmo com estes altos desvios, a metodologia G3CEP obteve resultados para o potencial de ionização menor que 0,1 eV, o que é alcançado apenas por métodos ab initio de alta precisão.

Alguns casos em particular devem ser discutidos, indicando que algum refinamento pode ser realizado na teoria G3CEP. A molécula KF não foi incluída na Tabela 1.5. A alta diferença de eletronegatividade do flúor e do potássio provoca uma significativa distorção da distribuição eletrônica e consequentemente um comprimento de ligação não realístico, menor que 1Å. A Tabela 1.5 também apresenta para o potássio um alto potencial de ionização não usual e uma afinidade eletrônica muito negativa indicando que a distribuição eletrônica está mais compacta que a esperada. E interessante notar que a teoria G3 apresenta resultados acurados para o potencial de ionização do potássio, mas não preciso para a afinidade eletrônica.

### d) Performance geral e tempo de CPU.

A Figura 1.3 mostra os desvios absolutos médios com relação aos dados experimentais para todas as diferentes propriedades estudadas usando as teorias G3CEP e G3. Os desvios da G3CEP usando as funções de base de Rassolov para o 3° período foi referida de G3CEP-R, enquanto a teoria usando as funções de base de Binning e Curtiss foi nomeada de G3CEP-B. Uma estatística similar pode ser vista para todas as propriedades e todas as funções de bases utilizadas. A maior diferença entre a teoria G3CEP e G3 é observado para os cálculos de potencial de ionização. O melhor desempenho das teorias G3 e G3CEP são encontrados para cálculos de afinidade eletrônica.

Além da possibilidade em reproduzir cálculos termoquímicos, uma importante conseqüência do uso de pseudopotencial é a esperada redução no tempo de CPU. A economia computacional usando a teoria G3CEP depende do número de átomos e do número de elétrons internos substituídos pelo pseudopotencial. Em geral, a redução do tempo de CPU para um conjunto completo de cálculos com a teoria G3CEP para as moléculas consideradas neste trabalho está na faixa de 7% à 56% dependendo da molécula analisada. A Tabela 1.6 mostra exemplos de cálculos realizados em um único processador Intel Core2 Quad Q6600. Vale salientar que todas as moléculas partiram de uma mesma geometria. Pelos resultados da Tabela 1.6, onde estão representadas todas as etapas dos cálculos G3CEP e G3, observamos que os maiores ganhos computacionais com o uso do pseudopotencial está justamente nos cálculos MP2(full) e MP2/G3large, cálculos estes que levam em consideração todos os elétrons. As etapas MP4 e QCIS não apresentam uma grande redução no tempo computacional, principalmente se comparados com os cálculos que envolve todos os elétrons.

O sucesso dos testes preliminares calculados com a implementação de pseudopotencial para 446 espécies tem mostrado uma interessante perspetivas para a teoria Gn, por exemplo, mais funções de bases flexíveis podem ser

desenvolvidas e usadas com pseudopotencial [22-25] a fim de minimizar os desvios entre os resultados experimentais e calculados.



**Figura 1.3:** Desvios Absolutos Médios (DAM) para todas as propriedades em kcal mol<sup>-1</sup>.

Moléculas	HF (opt) (%)	HF (freq) (%)	MP2 (full) (%)	MP4 (+) (%)	MP4 (2df,p) (%)	(QCIS) (%)	MP2 (G3large) (%)	Ganho Comp. (%)
$C_2H_6$	0,00	5,56	9,80	9,09	4,32	0,00	13,16	7,20
HCN	0,00	3,03	3,70	5,26	4,26	0,00	17,04	7,65
CH <sub>3</sub> OCH <sub>3</sub>	25,24	16,44	29,10	4,35	5,90	6,25	11,67	8,68
LiH	20,69	6,67	10,94	7,14	5,56	13,33	5,26	11,92
SC	16,36	29,27	36,96	15,00	30,61	10,00	23,31	25,34
SiCl <sub>4</sub>	13,43	79,44	84,44	8,17	6,46	8,28	49,41	28,23
$C_5H_5N$	19,05	27,52	28,85	2,96	14,34	3,29	11,92	13,04
CH₃COCI	2,27	44,14	56,04	13,19	2,58	12,87	13,50	10,50
BCI <sub>3</sub>	50,00	49,38	56,91	20,10	10,37	6,96	49,01	34,58
POCI <sub>3</sub>	53,22	78,50	77,36	5,76	5,41	2,81	38,72	19,80
$CH_3SiH_3$	0,00	24,49	37,84	11,11	17,49	9,52	49,83	34,62
PCI <sub>3</sub>	17,11	54,02	79,47	7,05	10,91	2,52	44,69	29,66
SCI <sub>2</sub>	27,12	42,86	53,91	14,75	22,84	14,55	9,30	17,79
$N_2O_3$	6,62	13,46	41,04	0,55	9,31	0,67	18,80	11,31
GeS <sub>2</sub>	33,88	75,86	60,20	53,59	57,26	36,89	27,54	38,45
KBr	54,79	59,21	66,93	64,84	69,46	62,14	30,09	46,42
$C_6H_5Br$	58,45	39,75	54,03	58,36	58,11	52,96	26,17	56,08

**Tabela 1.6:** Redução do tempo de CPU, em porcentagem, para cada passo da teoria G3 e G3CEP, calculados para algumas moléculas.

a. Calculado por: [1- (G3CEP tempo)/(G3 tempo)].100%.

b. Calculado com um simples processador usando um Intel Core2 Quad Q6600

### 1.5 – Conclusão.

O pseudopotencial CEP foi adaptado à teoria G3 e aplicado para o cálculo de entalpias de formação, energias de ionização, energia de atomização, elétrons e prótons afinidades para 446 espécies, com elementos do primeiro, segundo e terceiro períodos da tabela periódica. A adaptação tenta preservar tanto guanto possível as características originais da G3 desenvolvida por Curtiss et. al. e é referido como G3CEP. O truncamento das funções de bases foram realizadas de maneira a separar os elétrons internos dos elétrons de valência, removendo-se as seis primeiras funções. O conjunto de base G3large foi adaptado através de um parâmetro de escala ótimo obtido a partir do desvio mínimo absoluto das entalpias de formação no que diz respeito aos dados experimentais. Apenas os átomos a seguir foram adaptados a um conjunto arbitrário de pequenas moléculas: flúor, fósforo, oxigênio nitrogênio, cloro e carbono sendo os expoentes 0,9222, 0,8146, 0,9349, 0,9639, 1,1015 e 0,9839. Para o terceiro período os elementos escalonados foram o Arsênio, Selênio e Bromo com os parâmetros iguais a 0,8282, 0,8133 e 0,8330 respectivamente usando a base de Rassolov e igual 0,8673, 0,8295 e 0,8462 para cálculos com a base de Binning e Curtiss. A adaptação G3CEP final foi a otimização dos parâmetros de HLC no que diz respeito a todas as propriedades.

A implementação final apresentou um desvio absoluto médio total de 1,29 kcal mol<sup>-1</sup> para a teoria G3CEP-opt contra 1,16 kcal mol<sup>-1</sup> para a G3. Afinidades eletrônica e protônica juntamente com a entalpia de formação são as propriedades que apresentam os melhores resultados quando comparada a teoria G3.

Outro aspecto importante associado ao uso da G3CEP é a redução do tempo de CPU. Em geral, a redução no tempo de CPU varia entre 7-60%, dependendo do tamanho da molécula e do tipo de átomos presentes na estrutura.

Resumindo, o uso de pseudopotencial é viável em procedimento G3 fornecendo energia compatível com a teoria de todos os elétrons e reduzindo o tempo de CPU dos cálculos.

### 1.6 – Referências.

- (1) J. Cioslowski (Ed.) in "Quantum-Mechanical Prediction of Thermochemical Data", Kluwer Academic Press, New York (2002).
- (2) L.A.Curtiss, K.Raghavachari, P.C.Redfern, V.Rassolov, and J.A.Pople, *J.Chem.Phys.* **109**, 7764 (1998).
- (3) L .A.Curtiss, P.C.Redfern, K.Raghavachari, V.Rassolov, and J.A.Pople, *J.Chem.Phys.* **110**, 4703 (1999).
- (4) L.A.Curtiss, P.C.Redfern, K.Raghavachari, and J.A.Pople, *Chem.Phys.Letters* 313, 600 (1999).
- (5) L.A.Curtiss, P.C.Redfern, K.Raghavachari, and J.A.Pople, *J.Chem.Phys.* 110, 4703 (1999).
- (6) L.A.Curtiss, P.C.Redfern, K.Raghavachari, and J.A.Pople, *J.Chem.Phys.* **114**, 108 (2001).
- (7) L.A.Curtiss, P.C.Redfern, V.Rassolov, G.Kedziora, and J.A.Pople, J.Chem.Phys. 114, 9287 (2001).
- (8) D.J.Henry, M.B. Sullivan, and L.Radom, J.Chem. Phys. 118, 4849 (2003).
- (9) J.A.Pople, M.Head-Gordon, and D.J.Fox, *J.Chem.Phys.* **90**, 5622 (1989).
- (10) L.A.Curtiss, K.Raghavachari, G.W.Trucks, and J.A.Pople, *J.Chem.Phys.* 94, 7221 (1991).
- (11) L.A.Curtiss, P.C.Redfern, and K.Raghavachari, *J.Chem.Phys.* 123, 124107 (2005).
- (12) L.A.Curtiss, P.C.Redfern, K.Raghavachari, and J.A.Pople, *J.Chem.Phys.* 106, 1063 (1997).
- (13) L.A.Curtiss, P.C.Redfern, K.Raghavachari, and J.A.Pople, *J.Chem.Phys.* 112, 7374 (2000).
- (14) M.N.Glukhovtsev, A.Pross, M.P.McGrath and L.Radom, *J.Chem.Phys.* 103, 1878 (1995).
- (15) J.V.Burda, M. Zeizinger, J.Sponer and J. Leszczynski, *J.Chem.Phys.* 113, 2224 (2000).
- (16) W.J.Stevens, H.Basch, and M.J.Krauss, *J.Chem. Phys.* **81**, 6026 (1984).

- (17) W.J.Stevens, M.J.Krauss, H.Basch, and P.G.Jasien, *Can.J.Chem.* **70**, 612 (1992).
- (18) T.R.Cundari, and W.J.Stevens, *J.Chem. Phys.* **98**, 5555 (1993).
- (19) J. Nelder, R. Mead. Comput. J. **7**, 308 (1965).
- (20) V. A. Rassolov; M. A. Ratner; J.A. Pople, P.C. Redfern, and L. A. Curtiss; *J.Comp. Chem.* 22, 976 (2001).
- (21)Gaussian 03, Revision B.05; Frisch, M.J.; Trucks, G.W.; Schlegel, H.B.; Scuseria, G.E.; Robb, M.; Cheeseman, J.R.; Montgomery, Jr, J.; Vreven, T.; Kudin, K.N.; Burant, J.C.; Millam, J.M.; Iyengar, S.S.; Tomasi, J.; Barone, V.; Mennucci, B.; Cossi, M.; Scalmani, G.; It waters/[shower], N.; Petersson, G.; Nakatsuji, H.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao.; Nakai, H.; Klene, M.; I read, X.; Knox, J.E.; Hratchian, H.P.; Cross, J.B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R.E.; Yazyev.; Austin. the J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J.W.; Ayala, P.Y.; Morokuma, K.; Voth, G.; Salvador, P.; Dannenberg, J.J.; Zakrzewski, V.G.; Dapprich, S.; Daniels, A. C.; Strain, M.C.; Farkas.; Malick, D.K.; Rabuck, A. C.; Raghavachari, K.; Foresman, J.B.; Ortiz, J.V.; Cui, Q.; Baboul. the G.; Clifford, S.; Cioslowski, J.; Stefanov, B.B.; Liu, G.; Liashenko.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Martin, R.L.; Fox, D.J.; Keith, T.; Al-Laham, M.: Peng, C.Y.: Nanayakkara.: Challacombe, M.: Gill, P.M.W.: Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M.W.; Gonzalez, C.; and Pople, J.; Gaussian, Incorporation, Wallingford CT, 2003.
- (22) R. C. Binning Jr., and L. A. Curtiss, *J. Comp. Chem.*, **11**, 1206 (1990).
- (23) J. P. Blaudeau, and L. A. Curtiss, *Int J Quantum Chem* **61**, 943 (1997).
- (24) K. A. Peterson, and C. Puzzarini, *Theor Chem Acc* **114**, 283 (2005).
- M. Giordan, R. Custodio, and N. H. Morgon, *Chem.Phys.Letters* 279, 396 (1997).

# Capítulo 2. Estudo de Barreiras Rotacionais de Alguns Compostos Orgânicos Usando as Teorias G3 e G3CEP.

### 2.1 – Introdução.

Estudos experimentais e teóricos de barreiras de rotação interna são extremamente importantes no entendimento de propriedades estruturais e dinâmicas de moléculas dos mais variados tipos e tamanhos [1-4]. O contínuo interesse no equilíbrio conformacional de moléculas não deixa de ser alvo constante de avaliações experimentais e teóricas. A glicina, o aminoácido mais simples existente na natureza, pode ser citada como um exemplo, em que a falta de consenso na literatura sobre o rotâmero mais estável exige continuados esforços para sua elucidação [5,6].

Quando cálculos teóricos são selecionados para a determinação de propriedades termoquímicas, uma alternativa para se obter grande precisão a um menor custo computacional em relação a cálculos ab initio de alto nível tem sido o uso de métodos compostos. O objetivo desses métodos está em obter resultados equivalentes aos que seriam obtidos empregando-se cálculos de alto nível com funções de base de tamanho considerável a partir da combinação de cálculos ab initio de custo computacional inferior. Dentre os métodos denominados compostos podem ser citados os métodos da família Gaussian n, *Gn* (n = 1,2,3 e 4) [7-16], os métodos Complete Basis Set, *CBS* [16-22] e os métodos de Wiezmann, *Wn* (n = 1,2,3 e 4) [23-25]. A precisão obtida no cálculo de propriedades termoquímicas aplicando-se qualquer desses métodos é usualmente inferior a 1-2 kcal mol<sup>-1</sup>. Obviamente quanto maior o esforço computacional empregado para a realização dos cálculos, menor o tamanho do sistema a ser tratado.

Como discutido no capítulo inicial deste trabalho, uma alternativa recente que permite ampliar a utilização dos métodos compostos, mais especificamente a teoria G3 [9] em moléculas maiores ou reduzir o tempo de CPU combinou pseudopotenciais desenvolvidos por Stevens, Basch e Krauss conhecidos como *Compact Effective Pseudopotential (CEP)* [26-28] com a teoria G3 resultando no método que foi denominado de G3CEP [29]. Este método foi aplicado no estudo

de propriedades termoquímicas de 446 espécies químicas contendo átomos do 1° e 2° períodos e elementos representativos do 3° período e apresentou uma alta precisão e uma significativa redução no tempo de CPU [4,29].

Diferentemente das propriedades termoquímicas, outras propriedades como barreiras rotacionais, possuem poucas aplicações dos métodos compostos. Neste contexto podemos citar o trabalho de Murcko et. al.[30], no gual aplicou-se a teoria G2 e o método CBS-Q no estudo de barreiras rotacionais internas para o butano, 1-buteno e 1,3 butadieno. Os resultados encontrados mostraram uma excelente descrição dos sistemas, com exceção do butano, sistema no gual os métodos compostos utilizados no trabalho apresentaram maiores desvios em relação aos dados experimentais [30]. Em outro trabalho Ducati et. al. [4] utilizou a teoria G3 para explorar as barreiras rotacionais de algumas moléculas simples (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S<sub>2</sub>,  $N_2H_4$ ,  $CH_3OH$ ,  $CH_3NH_2$  e  $C_2H_6$ ). Os resultados encontrados mostraram desvios das barreiras rotacionais internas menores que 0,5 kcal mol<sup>-1</sup> guando comparado com os valores experimentais. Neste trabalho as diferentes componentes do método G3 foram utilizadas gualitativa e guantitativamente para avaliar a importância de efeitos específicos a serem considerados no cálculo de barreiras de rotação, assim como tendências no perfil das barreiras em função da vizinhança eletrônica [4].

A necessidade de cálculos precisos de barreiras de rotação associada com a perspectiva de utilização da teoria G3 e sua recente versão envolvendo pseudopotencias, G3CEP, nos levou a definir o objetivo deste trabalho.

### 2.2 – Objetivo.

A investigação de 43 barreiras rotacionais de moléculas, em geral, orgânicas com objetivo de comparar o desempenho das teorias G3 e G3CEP. Uma vez que essas teorias possibilitam a identificação de efeitos associados aos problemas de funções de base e diferentes níveis de efeitos de correlação eletrônica, procuraremos analisar quais são os efeitos estereoeletrônicos responsáveis pelas conformações mais estáveis, bem como fazer uma análise das

componentes que contribuem mais efetivamente para a altura da barreira rotacional.

### 2.3 - Métodos Computacionais.

A descrição das teorias G3 e G3CEP encontram-se no capítulo 1. A única diferença neste estudo de barreiras rotacionais é que as contribuições  $\Delta E_{HLC}$  e  $\Delta E_{SO}$  são constantes e, portanto, não foram incluídas na determinação das energias G3 e G3CEP. Neste trabalho todos os cálculos foram realizados utilizando-se o programa Gaussian 09[32].

### 2.4 - Resultados e discussão.

### 2.4.1 – Resultados Gerais.

As teorias G3 e G3CEP foram aplicadas no cálculo das barreiras rotacionais de 43 moléculas. As moléculas estudadas, bem como os respectivos ângulos de rotação considerados encontram-se na Figura 2.1. Para todas as moléculas o ângulo de torção variou entre 0° e 180° com intervalos de 10°. Os valores experimentais e os valores relativos calculados das barreiras de rotação são apresentados na Tabela 2.1. Os valores teóricos relativos foram calculados como a diferença entre os valores experimentais e calculados  $\Delta E_{teor} = E_{exp} - E_{teor}$ . Na Tabela 2.1 a primeira coluna apresenta um número inteiro identificando a molécula, na segunda coluna a sua composição, na terceira os valores experimentais, na quarta e quinta colunas encontram-se os cálculos G3CEP e G3, na sexta e sétima colunas os respectivos cálculos MP4/GCEP-31G(d) e MP4/6-31G(d), na oitava e nona colunas os cálculos G3CEP e G3 incluindo energia do ponto zero e, finalmente, na última coluna encontra-se as referências experimentais. Nas duas últimas linhas da tabela encontram-se valores do desvio absoluto médio calculado através da equação  $d_{ij} = (\sum_{k=1}^{N} |x_{ik} - x_{jk}|)/N$  e da distância

euclidiana [33] calculada como:  $d_{ij} = \sqrt{\sum_{k=1}^{N} (x_{ik} - x_{jk})^2}$ , sendo  $x_{ik}$  o valor experimental e  $x_{ik}$  o valor calculado.

A comparação dos resultados demonstra que os cálculos G3 e G3CEP são mais precisos do que os cálculos MP4 ou cálculos incluindo a energia do ponto zero em relação aos dados experimentais ou considerando o desvio absoluto médio ou a distância euclidiana. As diferenças entre os três métodos de cálculos não são tão diferentes. As teorias G3 e G3CEP apresentam desvios médios da ordem de 0,5 kcal mol<sup>-1</sup>. A inclusão da energia do ponto zero apresenta um desvio médio muito similar e da ordem de 0,6 kcal mol<sup>-1</sup>. Por outro lado, os desvios absolutos médios para os cálculos MP4CEP e MP4 são ligeiramente superiores e da ordem de 0,8 kcal mol<sup>-1</sup>.





21) 1,2-dicloroetano



2)Tetrafluoreto de diboro





3) metanol

- $H_{3}C O \xrightarrow{} CH_{3} \qquad N \equiv C C \xrightarrow{H} H$ 
  - 7) dimetil éter



4) etanol



10) acetaldeido

14) etano



 $\begin{array}{cccccccc} Cl & Cl & Cl & H \\ H & H & Cl & Cl & H \\ H & H & Cl & H \end{array}$ 

22) 1,1,1tricloroetano



11) propanal



15) fluoretano



19) 1-cloroetano



23) acido acético

12) benzaldeido

16) 1,1-difluoretano



20) 1,1-dicloroetano



24) metanoamina





Figura 2.1: Moléculas estudadas e seus respectivos ângulos de rotação.

**Tabela 2.1:** Valores experimentais e teóricos relativos das barreiras de rotação calculados com as teorias G3, G3CEP, com os métodos MP4/6-31G(d), MP4/CEP-31G(d) e com as teorias G3 e G3CEP incluindo energia do ponto zero (ZPE). Dados em kcal mol<sup>-1</sup>.

N°	Moléculas	Exp.	ΔG3 CEP	ΔG3	ΔMP4 CEP	ΔMP4	ΔG3CEP ZPE	∆G3 ZPE	Ref		
	a) Haletos de diboro										
1	$B_2Cl_4$	1,80	0,33	0,19	-0,58	-0,40	-0,04	0,19			
2	$B_2F_4$	0,42	0,08	0,17	-0,94	0,21	0,17	0,16	41		
b) Alcoóis											
3	H <sub>3</sub> COH	1,07	0,17	0,11	-0,41	-0,40	0,47	0,50	42,43		
4	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH	1,17	0,05	-0,02	-0,27	-0,60	0,36	0,30			
		1,17	0,16	0,13	-0,26	-0,10	0,53	0,48			
5	CH <sub>3</sub> CHOHCH <sub>3</sub>	1,68	0,50	0,42	-0,23	0,06	0,90	0,81	44		
		3,47	0,13	0,24	-1,47	-0,16	0,69	-0,42	45		
6	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH										
	c) Éteres										
7	CH <sub>3</sub> OCH <sub>3</sub>	2,72	0,37	0,21	-0,47	-0,13	0,71	0,50	46		
8	CH <sub>3</sub> OCH <sub>2</sub> CN	4,51	0,69	0,45	0,10	-0,35	0,95	0,71	47		
		2,64	-0,37	-0,56	-0,70	-0,80	-0,08	-0,30			
		1,43	-0,20	-0,31	-1,29	-0,24	0,01	-0,18			
			d) Ala	leídos							
9	$C_2H_2O_2$	1,11	-0,08	-0,17	-2,80	-1,36	0,79	0,18	48		
		5,94	0,14	-0,08	-1,84	-0,53	1,15	0,37	10		
10	CH <sub>3</sub> CHO	1,16	0,07	0,06	-0,26	0,17	0,3	0,22	49		
11	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CHO	3,46	1,49	1,53	1,17	1,34	1,54	1,58	50		
		2,08	1,14	1,12	1,17	1,33	1,20	1,13	50		
		0,89	0,24	0,14	0,04	0,31	0,53	0,38	- 1		
12	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CHO	4,90±0,43	-3,00	-2,77	-4,64	-3,49	-2,32	-2,31	51		
			e) Nitrato	o de Etil	a				25		
13	$C_2H_5NO_3$	8,65±6,00	-1,03	-1,44	-1,80	-1,33	-0,87	-0,92	37		
		2,30±0,60	-0,11	-0,03	-0,25	0,31	0,07	0,13			
			f) Rotor	r Metila							
14	$C_2H_6$	2,93	0,08	0,06	-0,13	-0,13	0,96	0,28	52		
15	$C_2H_5F$	3,349	0,00	0,02	-0,46	-0,42	0,21	-0,25	53,54		
16	CH <sub>3</sub> CHF <sub>2</sub>	3,32	0,14	0,08	-0,19	-0,48	0,31	0,3	55		
17	CH <sub>3</sub> CF <sub>3</sub>	3,13	-0,13	-0,13	0,14	-0,55	-0,04	0,13	56		
18	$C_2F_6$	3,92	-0,39	-0,60	-0,30	0,66	-0,44	-0,66	57		
19	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> Cl	3,53	-0,08	-0,38	-0,35	-0,62	-0,09	-0,2	58		
20	CH <sub>3</sub> CHCl <sub>2</sub>	4,260	0,09	-0,12	0,15	-0,52	0,32	0,10	59		
21	CH <sub>2</sub> ClCH <sub>2</sub> Cl	9,68	2,37	2,27	4,42	2,07	2,35	2,30	60		
		3,30	-0,19	-0,24	0,11	-0,25	-0,11	-0,18			
		4,44	-0,11	-0,29	-0,35	-0,64	0,01	-0,21			

22	CH <sub>3</sub> CCl <sub>3</sub>	5,20	0,28	-0,17	0,23	-0,79	0,59	0,11	55,59
23	CH <sub>3</sub> COOH	0,49	0,03	0,07	0,35	0,01	-0,10	0,01	62
24	H <sub>3</sub> CNH <sub>2</sub>	1,98	0,09	0,06	-0,50	-0,57	0,48	0,36	52
25	H <sub>3</sub> CNO	1,10	-0,05	-0,07	-0,23	0,16	0,21	0,14	
26	CH <sub>3</sub> PH <sub>2</sub>	1,96	0,14	0,10	-0,51	-0,03	0,38	0,27	63
27	CH <sub>3</sub> SiH <sub>3</sub>	1,69	0,17	0,15	-0,10	0,19	0,23	0,22	
28	$C_2H_7N$	3,03	0,09	-0,07	-0,57	-0,54	0,43	0,24	64
29	CH <sub>2</sub> CHCH <sub>3</sub>	1,98	0,02	0,04	-0,17	0,11	0,31	0,29	65
30	$C_3H_4O$	1,18	-0,09	-0,04	-0,23	0,13	0,19	0,15	66
31	$C_3H_6O$	2,56	-0,05	-0,04	-0,14	0,01	0,20	0,18	67
32	$C_3H_9N$	4,06	0,14	-0,13	-0,69	-0,50	0,63	0,21	
33	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	3,27	-1,64	-1,75	-1,65	-1,93	-1,79	-1,85	
		2,95	0,19	0,14	0,18	0,09	0,25	-0,63	68
		3,62	0,30	0,24	-0,13	0,07	0,30	-0,62	
34	CHCCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	3,03	-0,16	-0,21	-0,36	-0,42	0,02	-0,01	69
35	CH <sub>2</sub> ClCHCHCH <sub>3</sub>	2,40	-0,08	-0,22	-0,29	-0,13	0,12	-0,03	70
		1,48	-1,44	-1,50	0,02	-1,27	-1,22	-1,22	
36	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CHCH <sub>2</sub>	3,29	-0,13	0,06	-0,15	0,72	0,23	0,23	71
			g) Hi	dretos					
37	$N_2H_4$	8,57	-0,45	-0,03	-1,84	0,28	0,14	0,87	72
		3,15	0,24	0,50	0,37	2,95	0,62	1,45	
38	$H_2O_2$	7,03	-0,86	-0,53	-2,34	-2,09	-0,21	0,00	73
		1,10	0,10	-0,02	-0,02	0,51	0,61	0,46	
39	$H_2S_2$	8,00	0,34	0,25	-0,58	-0,41	0,98	0,92	74,75
		5,69	0,22	0,19	-0,49	0,00	0,84	0,78	
40	NH <sub>2</sub> OH		(7,32)	(7,06)	(8,41)	(8,52)	(6,61)	(6,39)	
			(2, 14)	(1,95)	(2,83)	(3,58)	(2,44)	(2,32)	
41	$PH_2PH_2$		(4,11)	(4,17)	(4,89)	(4,50)	(3,87)	(3,84)	76
			(0,56)	(0,61)	(0,74)	(0,86)	(0, 40)	(0,38)	
			(0, 42)	(0,39)	(0,71)	(0,35)	(0,38)	(0,38)	
		h)	OHCNH	H <sub>2</sub> , HCO	OH				
42	НСООН	13,80	1,19	1,17	-1,35	0,72	2,47	2,54	77
		3,90	-0,38	-0,27	-2,30	-1,95	-0,08	-0,01	
43	OHCNH <sub>2</sub>	18,9±1,0 (fase	0.22	0.00	0.5	0.02	0.00	1.00	
	-	líquida)	0,32	0,96	-0,5	0,63	0,69	1,36	
		21,3±1,3 (água)	2,72	3,36	1,9	3,03	3,09	3,76	
		16, 9±1,9	1.00	1.04	2 7	1.07	1.01		38,40
		(acetone)	-1,68	-1,04	-2,5	-1,37	-1,31	-0,64	
		$16, 8 \pm 1,0$	1 70	1 1 /	26	1 47	1 1 1	074	
		(dioxano)	-1,/8	-1,14	-2,6	-1,4/	-1,41	-0,/4	
Des	vio médio	1 1 1-1	0.40	0.40	0.04	0.72	0.64	0.61	
absoluto. <sup>a</sup>		kcal mol <sup>-</sup>	0,49	0,48	0,84	0,72	0,64	0,61	
Distância Euclidiana. b		kcal mol <sup>-1</sup>	6,49	6,52	10,17	8,20	7,17	7,28	

a. 
$$d_{ij} = (\sum_{k=1}^{N} |x_{ik} - x_{jk}|) / N$$
.  
b.  $d_{ij} = \sqrt{\sum_{k=1}^{N} (x_{ik} - x_{jk})^2}$  em que  $x_{ik}$  é o valor experimental e  $x_{jk}$  é o valor calculado.

Um exame mais detalhado dos desvios pode ser observado na Figura 2.2 que apresenta os histogramas dos desvios calculados em relação aos dados experimentais para os mesmos métodos discutidos na Tabela 2.1. A Figura 2.2 mostra que os métodos MP4 e MP4CEP apresentam um maior número de desvios com valores acima de  $\pm 1,5$  kcal mol<sup>-1</sup> quando comparados com os outros métodos. Grande parte dos desvios para estes cálculos estão concentrados entre  $\pm 1$  kcal mol<sup>-1</sup>. Os histogramas para os cálculos G3 e G3CEP apresentam resultados com maior concentração em um intervalo de desvios inferiores a  $\pm 0,5$  kcal mol<sup>-1</sup>. A inclusão de ZPE desloca esses valores para desvios maiores, aumentando sistematicamente os desvios para a região entre 0 e +1 kcal mol<sup>-1</sup>.

Em resumo, os cálculos G3 e G3CEP com e sem ZPE demonstram que a inclusão das correções  $\Delta E_+$ ,  $\Delta E_{2df,p}$ ,  $\Delta E_{QCI}$  e  $\Delta E_{G3large}$  aumentam a precisão dos cálculos reduzindo os desvios para um intervalo menor em relação aos mesmos cálculos em nível MP4. Por outro lado, o ganho em precisão dos cálculos G3 e G3CEP são obtidos à custa de um aumento significativo no tempo de CPU. Este é o preço a ser pago em qualquer situação em que o aumento de precisão é exigido. O uso de pseudopotencial através da utilização da teoria G3CEP reduz o gasto computacional em relação a teoria G3 preservando a precisão dos cálculos. Neste trabalho a redução do tempo de CPU para um conjunto completo de cálculos em um ângulo diedro fixo considerando um único processador (Intel Core2 Quad Q6600) está entre 5% e 35%. Esta estimativa de redução de tempo de CPU foi feita entre a teoria G3 e a G3CEP considerando condições iniciais de cálculo idênticas. Os maiores ganhos relativos de tempo de CPU ocorrem nas etapas envolvendo cálculos de frequência e MP2(full). As etapas MP4 e QCIS não apresentam uma redução pronunciada no tempo relativo de CPU.



**Figura 2.2:** Histogramas dos desvios das barreiras rotacionais internas em kcal mol<sup>-1</sup>, obtidos dos resultados calculados com a) G3CEP b) Todos os elétrons teoria G3, c) MP4CEP, d) MP4, e) G3CEP incluindo ZPE e f) G3 incluindo ZPE.

Uma informação adicional que pode ser obtida em relação as teorias G3 e G3CEP são os efeitos de correção das componentes da Eq.1.1 (capítulo 1) sobre os cálculos MP4. Para simplificar a análise das diferentes moléculas e suas barreiras, as 43 moléculas foram separadas de acordo com os seus grupos funcionais e/ou propriedades específicas a fim de facilitar a avaliação das tendências das componentes de correções para os cálculos G3 e G3CEP. Vale ressaltar que no apêndice A estão representados todos os gráficos das barreiras rotacionais para todas as moléculas estudadas neste capítulo e somente alguns exemplos serão discutidos.

### 2.4.2 – Resultados Específicos: Grupos Funcionais.

### a) Haletos de Diboros

A conformação de referência para a rotação na ligação XB-BX, sendo X = F ou Cl, corresponde a 0°. A Figura 2.3 mostra os gráficos das barreiras rotacionais bem como as componentes das energias relativas para as duas moléculas. As Figuras 2.3.a e 2.3.b apresentam barreiras rotacionais experimentais e calculadas com as teorias G3 e G3CEP para B<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub> e B<sub>2</sub>F<sub>4</sub>, respectivamente. Apesar das moléculas B<sub>2</sub>F<sub>4</sub> e B<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub> apresentarem estruturas eletrônicas de valência semelhantes, suas barreiras rotacionais apresentam tendências opostas. O B<sub>2</sub>F<sub>4</sub> apresenta mínimo de energia em 0° e 180°, enquanto que B<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub> apresenta máximo de energia nesses ângulos e mínimo em 90°. A diferença nas conformações mais estáveis das moléculas B<sub>2</sub>F<sub>4</sub> e B<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub> está relacionada ao fato de que a molécula de tetrafluoreto de diboro apresenta uma maior tendência do flúor em formar uma ligação  $\pi$  com o átomo de boro.

Quantitativamente, como mostrado na Tabela 2.1, a barreira experimental do  $B_2Cl_4$  (1,80 kcal mol<sup>-1</sup>) é quase quatro vezes maior do que a do  $B_2F_4$  (0,42 kcal mol<sup>-1</sup>). Os desvios observados para o  $B_2Cl_4$  nos cálculos G3 e G3CEP diminuem as barreiras em 0,19 e 0,33 kcal mol<sup>-1</sup>, respectivamente, enquanto que os métodos MP4 e MP4CEP diminuem as mesmas em -0,40 e -0,58 kcal mol<sup>-1</sup>,

respectivamente. Para B<sub>2</sub>F<sub>4</sub> tendência semelhante é observada com pequeno aumento nas barreiras calculadas com a teorias G3 e G3CEP, 0,17 e 0,08 kcal mol<sup>-1</sup>, respectivamente, contra 0,21 e -0,94 kcal mol<sup>-1</sup> para os métodos MP4 e MP4CEP. Como esperado, os desvios em relação aos dados experimentais são menores para as teorias G3 e G3CEP. A correção do ponto zero proporciona a mesma tendência com mesmos desvios dados pelas teorias G3 e G3CEP.

Uma vez que as energias G3 ou G3CEP são uma combinação de diferentes contribuições somadas à energia MP4/6-31G(d) ou MP4/GCEP-31G(d), é possível avaliar a importância das correções para o cálculo destas barreiras rotacionais. Quantitativamente os valores das contribuições da energia final G3 e G3CEP para todas as moléculas estudadas neste trabalho seguem a seguinte ordem:  $\Delta E_{G3large} > \Delta E_{2df,p} > \Delta E_{+} > \Delta E_{QCl}$ . Por exemplo, para a molécula  $B_2Cl_4$  os valores das componentes de correções em ângulo diedro igual a zero são:  $\Delta E_{G3large}$  = -1,08298 u.a.,  $\Delta E_{2df,p}$  = -0,37935 u.a.,  $\Delta E_{+}$  = -0.08972 u.a.,  $\Delta E_{QCl}$  = -0,00054 u.a. Entretanto, esta ordem guantitativa não corresponde à importância dos efeitos de correção de energia na tendência e altura das barreiras de rotação. As Figuras 2.3.c e 2.3.d mostram os perfis das componentes relativas de energias G3 para o B<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub> e B<sub>2</sub>F<sub>4</sub>, respectivamente. A proximidade da curva MP4 em relação ao cálculo G3 indica o bom desempenho dos cálculos MP4 para esta propriedade. No caso do  $B_2Cl_4$  verifica-se que os efeitos da correção  $\Delta E_+$  praticamente cancelam os efeitos da correção  $\Delta E_{G3large}$ . O efeito de correção da energia MP4 pode ser associado principalmente ao efeito da correção das funções de polarização,  $\Delta E_{2df,p}$ . A correção  $\Delta E_{QCI}$  é praticamente nula. No caso do  $B_2F_4$  a barreira é significativamente menor e as correções nos cálculos G3 são equilibradas em relação a todos os efeitos. As correções  $\Delta E_{2df,p}$  e  $\Delta E_+$  tendem a aumentar a altura da barreira de rotação e as correções  $\Delta E_{G3large}$  e  $\Delta E_{QCl}$  tendem a reduzir a mesma.

O comportamento das mesmas componentes de energia em cálculos G3CEP para as mesmas duas moléculas pode ser observado nas Figuras 2.3.e e 2.3.f. Comparando-se as Figuras 2.3.c e 2.3.e verifica-se que a barreira do B<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub> preserva a mesma tendência, mas as componentes de correção de energia

diferem significativamente. A tendência dos cálculos MP4 aponta para uma barreira com comportamento qualitativo oposto aquele do perfil obtido pela teoria G3CEP. As correções provenientes das componentes  $\Delta E_{G3large}$ ,  $\Delta E_{2df,p} \in \Delta E_{+}$  determinam a alteração completa da tendência da barreira. A componente  $\Delta E_{QCI}$  neste cálculo também não apresenta qualquer efeito sobre a barreira. Para o  $B_2F_4$  a comparação das Figuras 2.3.d e 2.3.f permite verificar um comportamento qualitativo semelhante nos cálculos envolvendo ou não pseudopotenciais. A componente  $\Delta E_{G3large}$  tende a diminuir a altura da barreira de rotação, enquanto que as componentes  $\Delta E_{2df,p} e \Delta E_+$  proporcionam o efeito oposto. A componente  $\Delta E_{QCI}$  tem seu efeito reduzido sobre a altura da barreira para o cálculo envolvendo pseudopotencial (Fig.2.3.f) em relação ao cálculo com todos os elétrons (Fig.2.3.d).

De maneira geral, pode-se observar por estes dois exemplos que embora as barreiras para os cálculos com pseudopotencial e com todos os elétrons sejam semelhantes, os efeitos das correções ou mesmo da barreira MP4 podem ser muito diferentes.



**Figura 2.3:** Energias relativas calculadas e experimentais em função do ângulo diedro para: a)  $B_2Cl_4$  and b)  $B_2F_4$ ; componetes relativas do G3 para: c)  $B_2Cl_4$  e d)  $B_2F_4$ ; e componetes relativas do G3CEP para:e)  $B_2Cl_4$  e f)  $B_2F_4$ .

### b) Álcoois.

O grupo (b) na Tabela 2.1 é composto por alcoóis em que a barreira de rotação foi estudada em relação à torção na ligação -OH. As moléculas de metanol, etanol, propan-2-ol e o fenol, compostos 3-6 representados na Figura 2.1. Os valores experimentais reportados na literatura para as barreiras rotacionais dos alcoóis estudados [42-45] cresce à medida que a cadeia carbônica aumenta ilustrando o efeito dos grupos vizinhos nas barreiras rotacionais. A maior barreira do fenol em relação aos outros alcoóis é justificada através da conjugação existente entre o par de elétrons não ligante do oxigênio e o sistema  $\pi$  do anel aromático (n<sub>O</sub> $\rightarrow \pi^*_{C-C}$ ). Os desvios encontrados tanto para os cálculos G3 quanto G3CEP para esta família de substâncias em relação aos dados experimentais são menores do que 0,50 kcal mol<sup>-1</sup>. Para os cálculos MP4 e MP4CEP os desvios são usualmente maiores, Tabela 2.1.

Os perfis das barreiras de rotação G3 e G3CEP mostram que para os alcoóis alifáticos os confôrmeros mais estáveis (sin e anti) apresentam diedro de 60° e 180°. Além disso, todas as barreiras dos alcoóis alifáticos deste grupo são separadas por dois máximos de energia em 0° e 120° que separam os rotâmeros sin e anti, Figura 2.4.a. O perfil da barreira de rotação para o fenol, mostrado na Figura 2.4.b, é diferente e apresenta um máximo de energia em 90° e mínimo quando a hidroxila está no plano do anel.

As Figuras 2.4.a, 2.4.c e 2.4.e mostram as barreiras e componentes de energia para o propan-2-ol, calculadas com as teorias G3 e G3CEP. Os diagramas para os outros alcoóis estudados apresentam um mesmo padrão em relação à Figura 2.4 (Apêndice B, Figura S.2). Em todos eles a energia MP4 apresenta valores de energia maiores que as energias G3 e a componente mais importante para corrigir a energia MP4 é a  $\Delta E_+$ . Para cálculos com ou sem pseudopotencial, da mesma forma como observado para os haletos de diboros, a importância das componentes de energia pode mudar. Porém, para os álcoois estudados, o efeito das funções difusas se destaca em relação a outras componentes. Pode-se dizer que o efeito das difusas possivelmente auxiliam na descrição dos efeitos de
hiperconjugações do tipo  $n_O \rightarrow \sigma^*_{C-C}$  e  $n_O \rightarrow \sigma^*_{C-H}$ , que estabilizam a energia das conformações mais estáveis quando esses orbitais se encontram em um arranjo antiperiplanar.



**Figura 2.4:** Energias relativas calculas e experimentais em função do ângulo diedro para a)  $CH_3CHOHCH_3$  e b)  $C_6H_5OH$ ; Componentes relativas do G3 para: c)  $CH_3CHOHCH_3$  e d)  $C_6H_5OH$ ; e Componentes relativas do G3CEP para: e)  $CH_3CHOHCH_3$  e f)  $C_6H_5OH$ .

# c) Éteres.

Dois éteres foram selecionados para análise das barreiras de rotação. São o dimetil éter e metoxiacetonitrila, compostos 7 e 8,respectivamente da Figura 2.1, com torções realizadas na ligação O-C. Os perfis das barreiras para os dois compostos diferem consideravelmente, pois a metoxiacetonitrila apresenta mais que uma barreira rotacional em função de efeitos estereoeletrônicos (Apêndice A Fig.S.4.b).

Os desvios das barreiras calculadas para o dimetil éter são inferiores a 0,5 kcal mol<sup>-1</sup> ( Tabela 2.1) para qualquer dos métodos ou teorias utilizadas sem correção do ponto zero, com mínimos de energia nos ângulos diedros de 60° e 180° (Fig.S.4.a ). Para a metoxiacetonitrila o confôrmero mais estável aparece em ângulo de 60° na forma gauche, e com menor estabilidade um confôrmero trans em 180° (Fig. S.4.b ).

As componentes de energia que corrigem as energias MP4 apresentam alguma semelhança quantitativa quando são comparados os cálculos G3 e G3CEP, mas apresentam comportamentos qualitativos distintos para uma mesma molécula. Para o dimetil éter tanto os cálculos G3 quanto G3CEP indicam que a correção das funções difusas é a mais importante (Fig.S.4.c and S.4.e). Para a metoxiacetonitrila as três correções ( $\Delta E_+$ ,  $\Delta E_{2df,p}$  e  $\Delta E_{G3large}$ ) afetam as barreiras (Fig.S.4.d and S.4.f), mas o efeito predominante depende do ângulo diedro, indicando a dificuldade em ajustar apropriadamente as condições de cálculo para produzir resultados precisos.

#### d) Aldeídos.

Os compostos 9, 10, 11 e 12 da Figura 2.1: oxaldeído, acetaldeído, propanal e benzaldeído representam o grupo aldeído e sofreram rotação no ângulo da ligação C–COH. Assim como os álcoois, o aumento na cadeia carbônica acarreta um aumento na barreira rotacional destes compostos com exceção do oxaldeído que não apresenta apenas um grupo formila e sim dois.

O acetaldeído apresenta uma única barreira rotacional, sendo os valores dos desvios dos resultados em relação aos dados experimentais muito pequenos: 0,07, 0,06 -0,26 e 0,17 kcal mol<sup>-1</sup> para G3CEP, G3, MP4CEP e MP4, respectivamente. As curvas de energia para o acetaldeído apresentam mínimos em 0° e 120° (Fig.S.5.b). Os comportamentos das componentes de correção G3 ou G3CEP em função do ângulo diedro não são idênticos (Fig.S.5.d and S.5.f), mas em ambos a componente  $\Delta E_+$  é a maior responsável pela correção das energias MP4 ou MP4CEP.

As duas primeiras barreiras calculadas do propanal mostram desvios acima de 1 kcal mol<sup>-1</sup> para todos os métodos empregados. Os perfis das curvas de energia G3 e G3CEP da molécula de propanal apresentam mínimo em 0° e 120° (Fig.S.6.a) e a componente de correção de energia  $\Delta E_+$  é a que se destaca na obtenção das energias G3 e G3CEP (Fig.S.6.c and S.6.e).

O perfil da barreira de rotação para o benzaldeído, assim como o do fenol apresenta um máximo em 90°, quando o grupo -CHO está perpendicular ao plano do anel, o que leva a perda da conjugação entre  $\pi_{C-O} \rightarrow \pi^*_{C-C}$  (Fig.S.6.b). As barreiras apresentam mínimo de energia a 0° e a 180°, ou seja, quando a formila está no plano do anel.

Semelhante ao propanal, a barreira rotacional do benzaldeído apresenta desvios significativos, sendo superiores a 2,30 kcal mol<sup>-1</sup> para os todos os métodos. A divergência entre os valores calculados e experimentais vem sendo discutida na literatura [34-36]. A Tabela 2.2 compara o valor experimental com resultados do trabalho de Burcl [34] e calculado neste trabalho. Pode-se verificar que os valores experimentais subestimam a barreira do benzaldeído em relação a qualquer dos cálculos apresentados. O menor desvio dos dados em relação aos experimentais é da ordem de 1,5 kcal mol<sup>-1</sup> para cálculos RASSCF(14)/cc-pVTZ. Os cálculos G3 e G3CEP apresentam resultados semelhantes com cálculos CR-CC(2,3)/cc-pVTZ e CASPT2(8)/cc-pVTZ. Burcl sugere que a discrepância entre o valor experimental e os valores calculados seja causada por aproximações realizadas para estimar a altura da barreira a partir da frequência torcional [34]. A avaliação das componentes de energia dos cálculos G3 e G3CEP mostram

diferentes correções predominantes (Fig.S.6.d and S.6.f). Nos cálculos G3CEP a correção  $\Delta E_{G3large}$  é predominante (Fig.S.6.f). No caso dos cálculos G3 a correção dominante continua sendo a  $\Delta E_+$  (Fig.S.6.d)..

O oxaldeído possui dois grupos formilas produzindo um perfil diferente das barreiras para os outros aldeídos (Fig.S.5.a). Dois confôrmeros apresentam estabilidade em 0° e 180°. O confôrmero em trans, diedro de 180°, apresenta a maior estabilidade, resultado dos feitos estereoeletrônicos dos elétrons do oxigênio, que leva a conjugação entre os sistemas  $\pi_{C-O} \rightarrow \pi^*_{C-O}$ , quando as carbonilas se encontram preferencialmente em trans.

Os desvios das barreiras para o oxaldeído são pequenos para as teorias G3CEP e G3, -0,08 e -0,17 kcal mol<sup>-1</sup>, respectivamente. Apesar da diferença na curva de potencial em relação aos outros aldeídos, a componente  $\Delta E_+$  é a que mais contribui na teoria G3 (Fig.S.5.c), já para a teoria G3CEP o desvio mais pronunciado das energias MP4 ou MP4CEP levam a uma contribuição significativa das três correções:  $\Delta E_+$ ,  $\Delta E_{2df,p}$  e  $\Delta E_{G3large}$  (Fig.S.5.e)

Tabela	2.2:	Valor	experimental	е	calculadosda	barreira	rotacional	do	benzaldeído
em kcal	l mol⁻¹	1							

Método	Valores	Referência
Experimental	4,90	51
CCSD(T)/cc-pVDZ	8,74	34
CCSD(T)/cc-pVTZ	8,22	34
CR-CC(2,3)/cc-pVDZ	8,58	34
CR-CC(2,3)/cc-pVTZ	7,93	34
CASPT2(8)/ cc-pVTZ	7,64	34
RASSCF(14)/ cc-pVTZ	6,33	34
G3	7,67	Este trabalho
G3CEP	7,90	Este trabalho
MP4/6-31G(d)	8,39	Este trabalho
MP4CEP	9,54	Este trabalho

## e) Etil nitrato.

Os valores experimentais encontrados para as barreiras do etil nitrato foram reportados no trabalho de Scroggin et. al.[37] e indicam uma incerteza elevada

para a primeira barreira de rotação, 8,65±6,00 kcal mol<sup>-1</sup>, enquanto que para a segunda barreira o erro experimental é bem menor, 2,30±0,60 kcal mol<sup>-1</sup>. Os desvios encontrados para a primeira barreira calculados através dos das teorias G3CEP, G3, e dos métodos MP4CEP e MP4 são -1,03, -1,44, -1,80 e 1,33 kcal mol<sup>-1</sup>, respectivamente, e para a segunda barreira na mesma sequência de métodos os desvios são: -0,11, -0,33, -0,25 e 0,31 kcal mol<sup>-1</sup>. Os cálculos das correções tanto para os cálculos G3 quanto G3CEP indicam que a maior contribuição para a correção dos respectivos cálculos MP4 ocorre pela influência do termo  $\Delta E_{G3large}$  (Fig.S.7.a and S.7.b).

#### f) Rotor Metila.

Várias das moléculas estudadas apresentam o rotor metila ligado a átomos de carbono, silício, nitrogênio e fósforo e com substituições dos hidrogênios da metila por átomos de halogênios. Estes compostos estão representados na Figura 2.1 pelas estruturas 14 a 36. Nesta classe também foram incluídas as torções do grupo etila no butano (estrutura 33) e do grupo vinila no vinil benzeno (estrutura 36).

Analisando detalhadamente os movimentos de rotação foram encontrados dois perfis que descrevem quase todas as moléculas estudadas desta classe. No primeiro conjunto, verifica-se a formação dos confôrmeros mais estáveis sinclinal em 60° e antiperiplanar em 180° separados por duas barreiras que aparecem em 0° e 120°. No segundo conjunto os confôrmeros mais estáveis apresentam mínimos de energia em 0° e 120°. A Figura 2.5 ilustra os dois perfis de gráficos descritos para os rotores metila.

Os desvios das barreiras experimentais para estas moléculas em relação aos valores calculados através das teorias G3 e G3CEP são muito baixos e usualmente menores do que 0,5 kcal mol<sup>-1</sup>. São raras as exceções apresentando desvios superiores a 1 kcal mol<sup>-1</sup>.

O comportamento geral das correções para as teorias G3 e G3CEP diferem entre si em termos de quais componentes são mais importantes para corrigir as

respectivas barreiras MP4. Das 23 moléculas contendo grupos metila, os cálculos G3 indicam que em 18 delas o efeito de polarização,  $\Delta E_{2df,p}$ , é a correção mais importante. As correções  $\Delta E_+ e \Delta E_{G3large}$  aparecem como importantes em apenas 7 e 8 moléculas, respectivamente. No caso dos cálculos G3CEP, a distribuição é muito similar para as três correções, ou seja, para os três efeitos,  $\Delta E_+$ ,  $\Delta E_{2df,p}$  e  $\Delta E_{G3large}$ , o número de moléculas em que os mesmos foram significativos são: 11, 10 e 8 moléculas, respectivamente. Em quase todos os casos, a correção  $\Delta E_{QCI}$  pode ser qualitativamente desprezada.



**Figura 2.5.** Energias relativas calculadas e experimentais em função do ângulo diedro para: a)  $CH_3CCI_3$  e b)  $CH_3COOH$ ; componentes relativas do G3 para: c)  $CH_3CCI_3$  e d)  $CH_3COOH$ ; e componentes relativas do G3CEP para: e)  $CH_3CCI_3$  e f)  $CH_3COOH$ .

#### g) $H_2O_2$ , $H_2S_2$ , $N_2H_4$ , $P_2H_4$ , $NH_2OH$ .

O conjunto de hidretos, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, P<sub>2</sub>H<sub>4</sub> e NH<sub>2</sub>OH, foi estudado preliminarmente por Ducati et al.[4] utilizando a teoria G3, que usualmente apresentou desvios em relação aos dados experimentais disponíveis menores do que 0,5 kcal mol<sup>-1</sup>. Para estes hidretos a característica das barreiras rotacionais foi atribuída ao bem conhecido efeito dos pares de elétrons isolados pertencente aos átomos mais pesados. Para estes hidretos os efeitos de correção  $\Delta E_{2df,p}$  foram os mais significativos tanto para os cálculos G3 quanto para os cálculos G3CEP (Fig.S.20 – Fig.S.22).

## h) OHCNH<sub>2</sub>, HCOOH.

Entre todas as moléculas estudadas, as barreiras rotacionais dos compostos 42 e 43 (Figura 2.1), ou seja, OHCNH<sub>2</sub> e HCOOH apresentam valores experimentais maiores do que 13 kcal mol<sup>-1</sup> e por isso foram estudas separadamente.

Para a formamida a literatura apresenta mais de um valor experimental sendo as análises realizadas por Ressonância Magnética Nuclear (RMN) na presença de água, acetona, dioxano e em fase líquida [38-40]. Quando comparamos os valores calculados com os valores experimentais observa-se que os maiores desvios aparecem quando água é utilizada como solvente em função das ligações de hidrogênio. É importante lembrar que nenhum solvente foi empregado no presente trabalho. A alta barreira rotacional desta molécula se deve a sua estabilização por ressonância devido a conjugação do par não ligante do nitrogênio com o sistema  $\pi$  da carbonila pela conjugação n<sub>N</sub> $\rightarrow$  $\pi^*_{C-O}$ . Os perfis das correções dos cálculos G3 e G3CEP indicam que nenhuma correção se destaca significativamente (Fig.S.23.c and S.23.e).

O ácido fórmico apresenta uma barreira rotacional de 13.8 kcal mol<sup>-1</sup> e outra de 3,90 kcal mol<sup>-1</sup>. Os desvios para a barreira rotacional mais alta apresenta valores entre 1 e 1,5 kcal mol<sup>-1</sup> para as teorias G3CEP, G3 e para o método

MP4CEP. Para esta barreira o método MP4 se mostrou o mais eficiente e o desvio encontrado foi de 0,72 kcal mol<sup>-1</sup>. A menor barreira rotacional do ácido fórmico apresenta baixos desvios para os métodos compostos embora para os cálculos MP4 os valores dos desvios estejam acima de 1,95 kcal mol<sup>-1</sup>.

As componentes de correção das energias G3 e G3CEP indicam que as contribuições mais importantes estão associadas com  $\Delta E_{2df,p} e \Delta E_+$  (Fig.S.23.d and S.23.f).

## 2.5 - Conclusão.

As teorias G3 e G3CEP, com e sem a adição da energia de ponto zero, juntamente com os métodos MP4 e MP4CEP foram aplicados no estudo de 43 barreiras rotacionais internas de diferentes moléculas. Os resultados mostram que os métodos mais precisos são as teorias G3 e G3CEP as quais apresentaram a maior concentração de desvios com valores  $\leq 0,50$  kcal mol<sup>-1</sup>. Os resultados para os métodos MP4 e MP4CEP são os menos precisos e mostram uma maior distribuição de desvios em torno de ±1 kcal mol<sup>-1</sup>. A precisão dos métodos empregados também é refletida pelos valores dos desvios absolutos médios, 0,49, 0,48, 0,84, 0,72, 0,64 e 0,61 kcal mol<sup>-1</sup> para os métodos G3CEP, G3, MP4CEP, MP4, G3CEP-ZPE e G3-ZPE, respectivamente.

É importante observar que embora os métodos MP4 e MP4CEP apresentem desvios maiores os resultados para as moléculas estudadas indicam que os mesmos são confiáveis. As teorias G3 e G3CEP são mais precisas mas exigem um aumento no tempo de CPU significativamente maior em função das correções  $\Delta E_+$ ,  $\Delta E_{2df,p}$ ,  $\Delta E_{QCI}$  e  $\Delta E_{G3large}$ . O uso de pseudopotencial na teoria G3, G3CEP, reduziu o tempo de CPU em torno 5 a 35% quando comparado com os resultados dos cálculos G3.

Uma vez que a energia G3 ou G3CEP é uma combinação de diferentes contribuições somadas à energia MP4/6-31G(d) ou MP4/GCEP-31G(d), a dependência quantitativa à energia final é promovida pelas componentes  $\Delta E_{G3large}$ >  $\Delta E_{2df,p}$  >  $\Delta E_{+}$  >  $\Delta E_{QCl}$ . Porém, a energia relativa das componentes mostrou que

estas correções dependem do ambiente molecular ou se o cálculo é realizado com todos os elétrons ou pseudopotenciais. Usualmente, a predominância das correções segue padrões distintos para os cálculos G3 e G3CEP. Nos cálculos G3 o efeito geral mais importante para corrigir barreiras de rotação foi a componente  $\Delta E_{2df,p}$ . Das 43 moléculas estudadas 29 dependem da correção das funções de polarização, 19 dependem da correção das funções difusas,  $\Delta E_+$ , e 13 dependem dos efeitos de funções de bases mais elaboradas com a correção  $\Delta E_{G3large}$ . Para os cálculos G3CEP essa distribuição da importância das correções apresenta tendência global semelhante, ou seja, as correções de polarização são as mais importantes (25 moléculas), seguida de perto pela correção das funções difusas (23 moléculas) e, finalmente, a correção das bases grandes (19 moléculas). A correção proveniente do termo  $\Delta E_{QCI}$  dificilmente proporcionou efeitos significativos nas correções tanto para o cálculos G3 ceP.

Algumas famílias de moléculas foram mais sensíveis a algumas das correções. Como exemplo, barreiras envolvendo rotações de ligações contendo átomos de oxigênio foram altamente afetadas pela correção  $\Delta E_+$  para cálculos G3. Os mesmos cálculos realizados com G3CEP reforçam a importância da correção  $\Delta E_+$ , mas consideram igualmente importantes as correções  $\Delta E_{2df,p}$ . Na família da rotações dos grupos metila o mesmo padrão de comportamento das correções foi observado em relação aos cálculos G3 e G3CEP. As correções devido a  $\Delta E_{2df,p}$  foram muito mais importantes do que as outras duas correções. Para os cálculos G3CEP a importância das correções se distribuiu de maneira uniforme.

De modo geral, pode-se considerar que o uso das teorias G3 e G3CEP para o cálculo de barreiras de rotação tende a produzir resultados com uma precisão da ordem de ±0,5 kcal mol<sup>-1</sup>. Considerando o tamanho das moléculas estudadas, cálculos G3CEP em relação a G3 atingiram reduções da ordem de 35% no tempo de CPU.

## 2.6 – Referências.

- (1) Dale, J. *Stereochemistry and Conformational Analysis*; Verlag Chemie: Deerfield, Florida, 1978.
- (2) Eliel, E. L.; Wilen, S. H. *Stereochemistry of Organic Compounds*; Wiley-Interscience: New York, 1994.
- Veillard, A. Internal Rotation in Molecules; Orville-Thomas, W. J., Ed.; John Wiley & Sons: Chichester, 1974; p. 385.
- (4) Ducati, L. C.; Custodio, R.; Rittner, R. International Journal of Quantum *Chemistry* **2010**, *110*, 206.
- (5) Barone, V.; Biczysko, M.; Bloino, J.; Puzzarini, C. *Physical Chemistry Chemical Physics : PCCP* **2013**, *15*, 1358.
- (6) Cormanich, R. A.; Ducati, L. C.; Rittner, R. *Chemical Physics* **2011**, *387*, 85.
- (7) Pople, J. A.; Head-Gordon, M.; Fox, D. J.; Raghavachari, K.; Curtiss, L. A. *The Journal of chemical physics* **1989**, *90*, 5622.
- (8) Curtiss, L. A.; Raghavachari, K.; Trucks, G. W.; Pople, J. A. *The Journal of Chemical Physics* **1991**, *94*, 7221.
- (9) Curtiss, L. A.; Raghavachari, K.; Redfern, P. C.; Rassolov, V.; Pople, J. A. *The Journal of Chemical Physics* **1998**, *109*, 7764.
- (10) Curtiss, L. A.; Redfern, P. C.; Raghavachari, K.; Rassolov, V.; Pople, J. A. *The Journal of Chemical Physics* **1999**, *110*, 4703.
- (11) Curtiss, L. A.; Redfern, P. C.; Rassolov, V.; Kedziora, G.; Pople, J. A. The Journal of Chemical Physics 2001, 114, 9287.
- (12) Curtiss, L. A.; Redfern, P. C.; Raghavachari, K. *The Journal of Chemical Physics* **2005**, *123*, 124107.
- (13) Curtiss, L. A.; Redfern, P. C.; Raghavachari, K. *The Journal of Chemical Physics* **2007**, *126*, 084108.
- (14) Curtiss, L. A.; Redfern, P. C.; Raghavachari, K. *The Journal of Chemical Physics* **2007**, *127*, 124105.
- (15) Mayhall, N. J.; Raghavachari, K.; Redfern, P. C.; Curtiss, L. A; Rassolov, V. *The Journal of Chemical Physics* **2008**, *128*, 144122.

- (16) Mayhall, N. J.; Raghavachari, K.; Redfern, P. C.; Curtiss, L. A *The Journal of Physical Chemistry A* 2009, *113*, 5170.
- (17) Montgomery, J. A.; Frisch, M. J.; Ochterski, J. W.; Petersson, G. A. *The Journal of Chemical Physics* **1999**, *110*, 2822.
- (18) Petersson, K. A.; Woon, D. E.; Dunning, T. H. *The Journal of Chemical Physics* **1994**, *100*, 7410.
- (19) Ochterski, J. W.; Petersson, G. A.; Montgomery, J. A. *The Journal of Chemical Physics* **1996**, *104*, 2598.
- (20) Montgomery, J. A.; Ochterski, J. W.; Petersson, G. A. *The Journal of Chemical Physics* **1994**, *101*, 5900.
- Petersson, G. A.; Bennett, A.; Tensfeldt, T. G.; Al-Laham, M. A.; Shirley, W.
   A.; Mantzaris, J. *The Journal of Chemical Physics* **1988**, *89*, 2193.
- (22) Petersson, G. A.; Tensfeldt, T. G.; Montgomery, J. A. *The Journal of Chemical Physics* **1991**, *94*, 6091.
- (23) Martin, J. M. L.; De Oliveira, G. *The Journal of Chemical Physics* 1999, *111*, 1843.
- Boese, A. D.; Oren, M.; Atasoylu, O.; Martin, J. M. L.; Kallay, M.; Gauss, J. *The Journal of Chemical Physics* **2004**, *120*, 4129–41.
- (25) Karton, A.; Rabinovich, E.; Martin, J. M. L.; Ruscic, B. *The Journal of Chemical Physics* **2006**, *125*, 144108.
- (26) Stevens, W. J.; Basch, H.; Krauss, M. The Journal of Chemical Physics 1984, 81, 6026.
- (27) Cundari, T. R.; Stevens, W. J. *The Journal of Chemical Physics* **1993**, *98*, 5555.
- (28) Stevens, W. J.; Krauss, M.; Basch, H.; Jasien, P. G. *Canadian Journal of Chemistry* **1992**, *70*, 612.
- (29) Pereira, D. H.; Ramos, A. F.; Morgon, N. H.; Custodio, R. *The Journal of Chemical Physics* **2011**, *135*, 034106.
- (30) Murcko, M. A.; Castejon, H.; Wiberg, K. B. *The Journal of Physical Chemistry* **1996**, *100*, 16162.

- (31) Pereira, D. H.; Ramos, A. F.; Morgon, N. H.; Custodio, R. *The Journal of Chemical Physics* **2011**, *135*, 219901.
- (32) Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M.; Cheeseman, J. R.; Montgomery, J. J.; Vreven, T.; Kudin, K. N.; Burant, J. C.; Millam, J. M.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Barone, V.; Mennucci, B.; Cossi, M.; Scalmani, G.; Petersson, G.; Nakatsuji, H.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Nakai, H.; Klene, M.; Knox, J. E.; Hratchian, H. P.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Ayala, P. Y.; Morokuma, K.; Voth, G.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Zakrzewski, V. G.; Dapprich, S.; Daniels, A. C.; Strain, M. C.; Malick, D. K.; Rabuck, A. C.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cui, Q.; Clifford, S.; Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Gonzalez, C.; Pople, J. A. Gaussian 03 **2003**.
- (33) Sharaf, M. A.; Illman, D. L.; Kowalski, B. R. *Chemometrics*; Wiley-Interscience: New York, 1986.
- (34) Burcl, R. The Journal of Physical Chemistry A 2011, 115, 3605.
- (35) Speakman, L. D.; Papas, B. N.; Woodcock, H. L.; Schaefer, H. F. *The Journal of chemical physics* **2004**, *120*, 4247.
- (36) Meier, R. J. The journal of physical chemistry. A **2011**, *115*, 3604.
- (37) Scroggin, D. G.; Riveros, J. M.; Wilson, E. B. *The Journal of Chemical Physics* **1974**, *60*, 1376.
- (38) Christensen, D. H. The Journal of Chemical Physics 1970, 53, 3912.
- (39) Sunners, B.; Piette, L. H.; Schneider, W. G. *Canadian Journal of Chemistry* **1960**, *38*, 681.
- (40) Kamei, H. Bulletin of the Chemical Society of Japan 1968, 41, 2269.
- (41) Danielson, D. D.; Patton, J. V.; Hedberg, K. *Journal of the American Chemical Society* **1977**, *99*, 6484.

- (42) Venkateswarlu, P.; Gordy, W. *The Journal of Chemical Physics* **1955**, *23*, 1200.
- (43) Herbst, E.; Messer, J. K.; De Lucia, F. C.; Helminger, P. Journal of Molecular Spectroscopy 1984, 108, 42.
- (44) Kondo, S.; Hirota, E. Journal of Molecular Spectroscopy 1970, 34, 97.
- (45) Larsen, N. W. Journal of Molecular Structure 1986, 144, 83.
- (46) Pierce, L.; Hayashi, M. The Journal of Chemical Physics 1961, 35, 479.
- (47) Durig, J. R.; Tang, Q.; Phan, H. V. Journal of Raman Spectroscopy 1993, 24, 851.
- (48) Butz, K. W.; Krajnovich, D. J.; Parmenter, C. S. *The Journal of Chemical Physics* **1990**, *93*, 1557.
- (49) Allen, L. C. Chemical Physics Letters 1968, 2, 597.
- (50) Randell, J.; Hardy, J. A.; Cox, A. P. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2* **1988**, *84*, 1199.
- (51) Kakar, R. K.; Rinehart, E. A.; Quade, C. R.; Kojima, T. *The Journal of Chemical Physics* **1970**, *52*, 3803.
- (52) Herzberg, G. Electronic Spectra and Electronic Structure of Polyatomic Molecules; D. Van Nostrand: New York, 1967.
- (53) Kraitchman, J.; Dailey, B. P. The Journal of Chemical Physics 1955, 23, 184.
- (54) Fliege, E.; Dreizler, H.; Demaison, J.; Boucher, D.; Burie, J.; Dubrulle, A. *The Journal of Chemical Physics* **1983**, *78*, 3541.
- (55) Villamanan, R. M.; Chen, W. D.; Wlodarczak, G.; Demaison, J.; Lesarri, A. G.; Lopez, J. C.; Alonso, J. L. *Journal of Molecular Spectroscopy* 1995, *171*, 223.
- (56) Meerts, W. L.; Ozier, I. Chemical Physics 1991, 152, 241.
- (57) Mann, D. E.; Plyler, E. K. The Journal of Chemical Physics 1953, 21, 1116.
- (58) Stahl, W.; Dreizler, H.; Hayashi, M. Z. Naturforsch. A **1983**, 38, 1010.
- (59) Margulès, L.; Carvajal, M.; Demaison, J. *Journal of Molecular Spectroscopy* 2008, *247*, 160.
- (60) Mizushima, S.; Shimanouchi, T.; Harada, I.; Abe, Y.; Takeuchi, H. *Canadian Journal of Physics* **1975**, *53*, 2085.

- (61) Frankiss, S. G.; Harrison, D. J. Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy **1975**, *31*, 29.
- (62) Ilyushin, V. V.; Alekseev, E. A.; Dyubko, S. F.; Podnos, S. V.; Kleiner, I.; Margulès, L.; Wlodarczak, G.; Demaison, J.; Cosléou, J.; Maté, B.; Karyakin, E. N.; Golubiatnikov, G. Y.; Fraser, G. T.; Suenram, R. D.; Hougen, J. T. *Journal of Molecular Spectroscopy* **2001**, *205*, 286.
- (63) Absar, I.; Van Wazer, J. R. *Journal of the Chemical Society D: Chemical Communications* **1971**, 611.
- (64) Nascimento, J.; Pelegrini, M.; Ferrão, L. F. A.; Roberto-Neto, O.; Machado,F. B. C. *Journal of the Brazilian Chemical Society* 2011, *22*, 968.
- (65) Allen, L. C.; Scarzafava, E. *Journal of the American Chemical Society* **1971**, *93*, 311.
- (66) Bak, B.; Christiansen, J. J.; Kunstmann, K.; Nygaard, L.; Rastrup-Andersen, J. *The Journal of Chemical Physics* **1966**, *45*, 883.
- (67) Swalen, J. D.; Herschbach, D. R. *The Journal of Chemical Physics* 1957, *27*, 100.
- (68) Herrebout, W. A.; Van der Veken, B. J.; Wang, A.; Durig, J. R. *The Journal of Physical Chemistry* **1995**, *99*, 578.
- (69) Guirgis, G. A.; Durig, J. R.; Bell, S. *Journal of Molecular Structure* **1989**, *196*, 101.
- (70) Durig, J. R.; Costner, T. G.; Wang, A.; Frierson, G.; Durig, D. T. *Journal of Molecular Structure* **1993**, *300*, 257.
- (71) Caminati, W.; Vogelsanger, B.; Bauder, A. *Journal of Molecular* Spectroscopy **1988**, *128*, 384.
- (72) Tsuboi, M.; Overend, J. Journal of Molecular Spectroscopy 1974, 52, 256.
- (73) Hunt, R. H.; Leacock, R. A.; Peters, C. W.; Hecht, K. T. *The Journal of Chemical Physics* **1965**, *42*, 1931.
- (74) Behrend, J.; Mittler, P.; Winnewisser, G.; Yamada, K. M. T. Journal of Molecular Spectroscopy 1991, 150, 99.
- (75) Herbst, E.; Winnewisser, G. Chemical Physics Letters 1989, 155, 572.

- (76) Odom, J. D.; Wurrey, C. J.; Carreira, L. A.; Durig, J. R. *Inorganic Chemistry* **1975**, *14*, 2849.
- (77) Hirao, H. Chemical Physics 2008, 344, 213.

Capítulo 3. Avaliação dos métodos Monte Carlo Quântico (MCQ), Gaussian-3 (G3) e Coupled Cluster CCSD(T) nos cálculos de potenciais de ionização sucessivos para átomos do 1°, 2° e 3° período [H-Ar].

### 3.1 – Introdução.

O estudo de processos de ionização é muito importante na literatura [1], pois são frequentemente usados em muitas áreas da ciência, tanto do ponto de vista experimental quanto teórico, tornando-se crucial tanto a sua obtenção quanto a interpretação dos mais diferentes espectros fotoeletrônicos [1,2].

Quando as energias de ionização são discutidas, normalmente se usa o teorema de Koopmans [3], que nos ensina que o potencial de ionização é o negativo da energia orbital Hartree-Fock. De uma maneira quantitativa, as estimativas são aceitáveis para os elétrons da camada de valência. No entanto, os valores de energia de ionização para elétrons de camadas mais internas são cada vez piores quanto mais internos são esses elétrons. Esta falha se relaciona ao fato de que o teorema de Koopmans não leva em consideração a relaxação eletrônica das espécies neutras e ionizadas. Apesar de tais deficiências, o teorema de Koopmans é amplamente utilizado para a interpretação qualitativa dos processos de ionização.

Para uma determinação rigorosa das energias de ionização verticais, podese corrigir o teorema de Koopmans implementando correções para o processo relativo ao orbital onde ocorreu o processo de ionização e outra correção para os efeitos de correlação eletrônica, ou calcular a energia de ionização, pela diferença de energia da espécie neutra ( $E^n$ , n = 0) e seu cátion ( $E^{+(n+1)}$ ), em que n pode assumir valores de 0, 1, 2, 3, ..., tal que:

$$PI = E^{+(n+1)} - E^n \tag{3.1}$$

Embora a determinação da energia de sistemas neutros possa ser calculada usando vários métodos com correlação eletrônica, o cálculo da energia catiônica é consideravelmente mais difícil. Um cátion com um "buraco" em uma

camada interna é um estado excitado do sistema após a primeira ionização de valência. Os cálculos desses estados excitados são consideravelmente mais difíceis do que o estado fundamental e métodos pós-Hartree-Fock usualmente são necessários [4-7]. Em paralelo aos métodos *ab initio* convencionais, os métodos compostos aparecem como uma alternativa para obter a energia eletrônica de sistemas moleculares utilizando cálculos teóricos em diferentes níveis de teoria e com conjuntos de funções de base específicos [8-10].

Além dos cálculos pós-Hartree-Fock usuais e dos métodos compostos, uma alternativa tem sido a utilização do método Monte Carlo Quântico (MCQ) que tem gerado resultados altamente precisos [11-13]. Utilizando-se os métodos MCQ, pode-se, a partir do cálculo de  $E^{+(n+1)}$  e  $E^{n}$ , incluir o efeito de relaxação eletrônica nos potenciais de ionização e pode-se ou não incluir o efeito de correlação eletrônica explícita. Desta forma podemos traçar nosso objetivo como sendo:

#### 3.2 – Objetivo.

Estudar os potenciais de ionizações sucessivos dos átomos do 1°, 2° e 3° período da tabela periódica. Propõe-se utilizar três métodos de cálculos de alta precisão: o *Coupled Cluster (CC)*, a teoria *Gaussian - 3* (G3) e o método Monte Carlo de Difusão (MCQD). Os resultados encontrados serão comparados com os valores experimentais da literatura [14].

### 3.3 – Metodologia.

Três métodos foram utilizados neste trabalho para calcular os potenciais de ionização sucessivos:

a) *Monte Carlo Quântico* (MCQ), sendo neste caso o método utilizado o de Difusão (MQCD) [12].

O Método de Monte Carlo de Difusão esta baseado na solução da equação de Schrödinger dependente do tempo de forma estocástica. As simulações são executadas para procurar um equilíbrio entre a difusão e o processo de

ramificação criando e destruindo configurações usualmente referidas como "walkers" de tal forma que sua população varie durante a simulação. A energia total do sistema pode ser estimada como sendo a média da energia local. Para simulações eficientes, a aproximação de nós fixos desenvolvida por Reynolds et. al. é frequentemente utilizada [15]. Neste método, uma função de onda guia é usada para garantir uma distribuição de férmions. A função de onde guia pode ser descrita como o produto de uma função de onda construída a partir de determinantes de Slater e uma função de correlação explícita. A forma mais comum de função de correlação explícita usada em MCQD é do tipo Jastrow [16]. As funções de correlação de Boys e Handy também são frequentemente utilizadas na literatura [17].

Neste trabalho, os cálculos do MCD foram baseados no algoritmo de Umrigar et. al.[18]. A única alteração introduzida no nosso programa é um algoritmo no qual cada elétron é avaliado individualmente no processo de difusão ao invés de todos os elétrons ao mesmo tempo, de forma análoga aquela apresentada no programa Casino [19]. A aproximação de nós fixos foi utilizada com um único determinante de Slater representando a função de onda guia. Os orbitais atômicos foram obtidos a partir da literatura com uma combinação linear de funções de base cartesiana de Slater no limite Hartree-Fock para os átomos neutros [20]. As configurações eletrônicas (energia) dos cátions foram calculadas a partir da função de onda do sistema neutro. Os nove parâmetros de Boys-Handy para função de correlação explícita foram usados para representar os efeitos de correlação dinâmica de cada estado e foi otimizada tanto para as espécies neutras quanto ionizadas. A otimização variacional da função de correlação foi realizada com o algoritmo desenvolvido por Lin, Zhang e Rappe [21] com modificações sugeridas por Fillipi e Umrigar [22].

O número de passos utilizados nas simulações do tipo variacional (MCV) foi de  $2x10^5$  e nas simulações do tipo MCD o número de passos foi de  $1x10^6$ . Para as simulações realizadas tanto com o método variacional quanto com o método de difusão, o número de configurações amostradas por passo foi 100. O  $\Delta$ t utilizado

para as simulações realizadas com o método de Difusão foi  $\Delta t$  = 0,001, o que leva a energia calculada a estar bem próxima do valor exato.

# b) A teoria de Gaussian-3 (G3) [8].

A descrição da teoria G3 encontra-se no capítulo 1, não será apresentada novamente e, embora muito utilizada para cálculos de potenciais de ionização, nunca foi testada para ionizações sucessivas.

*c)* Coupled Cluster (CC) [23], com excitações triplas e função de base aug-ccpVQZ (CCSD(T,E4T,full)/aug-cc-pVQZ).

A ideia do método CC é tratar um sistema de muitos elétrons separando-os em vários aglomerados com poucos elétrons. A função de onda para n-elétrons é expressa como:

$$\left|CC\right\rangle = e^{\hat{T}} \left|HF\right\rangle \tag{3.2}$$

sendo  $|HF\rangle$  o determinante Hartree-Fock e  $\hat{T}$  é o operador de cluster que é definido como:

$$\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \dots \hat{T}_n$$
(3.3)

T<sub>n</sub> é o operador de *m*-excitações e são definidos como

$$\hat{T}_1 = \sum_{ai} t_a^i a_a^{\mp} a_i$$
(3.4)

$$\hat{T}_{2} = \frac{1}{4} \sum_{abij} t^{ij}_{ab} a^{\mp}_{a} a_{i} a^{\mp}_{b} a_{j}$$
(3.5)

e assim até  $\hat{T}_n$ . O termo  $t_{ab...}^{ij...}$  é associado à amplitude do cluster. Quando  $\hat{T}$  é truncado depois do primeiro e do segundo termo de excitação o método é denominado CCSD (Coupled Cluster com Simples e Duplas excitações), quando é truncado após  $\hat{T}_3$ , o método é denominado CCSDT (Coupled - Cluster com Simples, Duplas e Triplas excitações).

Como as energias de ionização são dependentes da relaxação e da correlação eletrônica, a função de onda Hartree-Fock foi obtida para cada íon e os

cátions relaxados foram submetidos a cálculos com CCSD(T). Os cálculos G3 e CCSD(T) foram realizados no programa Gaussian 03 [24].

## 3.4 - Resultados e discussão.

Uma particularidade dos métodos compostos que pertencente à teoria *Gaussian n* (Gn) é a utilização de uma correção empírica, denominada correção de alto nível (HLC), a qual leva em consideração os elétrons de valência alfa e beta multiplicados por parâmetros empíricos. Estes parâmetros são otimizados frente aos valores experimentais de modo a obter os menores desvios. Contudo, este estudo é um bom teste para os métodos compostos, em especial a teoria G3, pois permite analisar a precisão da teoria para ionizações sucessivas, bem como as correções aditivas para as funções de bases e a dependência da teoria com o termo HLC.

Segundo Curtiss et. al.[9] a não inclusão do termo HLC aumenta o desvio absoluto médio de 1,13 kcal mol<sup>-1</sup> para 9,1 kcal mol<sup>-1</sup> para a teoria G3 e de 0,83 kcal mol<sup>-1</sup> para 8,6 kcal mol<sup>-1</sup> para a teoria G4 nos cálculos de propriedades termoquímicas realizados em seu conjunto teste de 456 moléculas. Para as ionizações sucessivas o termo HLC foi mantido igual a teoria G3 e a correção HLC foi empregada para os elétrons de valência.

Os resultados dos potenciais de ionização sucessivos para o 1° e 2° períodos estão representados na Tabela 3.1, neste caso os dois períodos foram considerados como pertencente a um único conjunto e analisados juntos, já os resultados para o 3° período estão representa na Tabela 3.2. Os elétrons foram removidos um a um e a energia de ionização foi estimada usando a Eq.3.1. Os desvios apresentados nas Tabelas 3.1 e 3.2 foram calculados pela diferença entre os valores experimentais e calculados (desvio= (exp – calc)).

<u> </u>					100110
Atomo	Configuração	Exp. ~	ΔG3	$\Delta CCSD(1)$	ADQMC
	inicial				
<u> </u>	<u>1s'</u>	13,599	0,000	-0,005	
He	1s <sup>2</sup>	24,587	0,019	0,024	0,061
	1s <sup>1</sup>	54,418	0,014	0,003	-0,072
Li	1s <sup>2</sup> 2s <sup>1</sup>	5,392	-0,005	0,022	-0,010
	1s <sup>2</sup>	75,640	0,190	0,711	0.041
	1s <sup>1</sup>	122,897	0,597	0,463	-0,039
Ве	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup>	9.323	-0.135	0.021	0.244
	$1s^{2}2s^{1}$	18.211	0.015	0.038	-0.002
	1s <sup>2</sup>	153.897	0.127	0.642	0.018
	1s <sup>1</sup>	217.719	0.251	0.090	0.014
В	$1s^22s^22p^1$	8,298	0.065	0.036	-0.144
_	$1s^2 2s^2$	25,155	-0,106	0.046	0,502
	$1s^22s^1$	37 931	0.036	0.061	0.024
	$1s^2$	259,375	0,000	0,659	0.044
	15 1s <sup>1</sup>	340 226	0.364	0,000	0,044
<u> </u>	$\frac{10}{1s^2 2s^2 2n^2}$	11 260	0.049	0.026	0 1 1 9
U	$1s^2 2s^2 2p^1$	24 383	0,040	0,020	-0.515
	102320 10202	47 888	-0 108	0,000	0.844
	1525 $1c^{2}2c^{1}$	61 101	0,100	0,070	0,044
	15 25 $1c^2$	202 087	0,100	0,000	-0,024
	15 1c <sup>1</sup>	180 003	0,000	0,002	-0,032
N	$\frac{15}{1c^2 2c^2 2c^3}$	14 524	0,379	0,303	0,313
IN	15 25 2p $10^{2} 20^{2} 2p^{2}$	14,004	0,020	0,010	-0,130
	15 25 2p $10^{2}00^{2}00^{1}$	29,001	0,000	0,040	-0,207
	15 25 2p	47,449	0,120	0,090	-0,000
	1525 $10^{2}00^{1}$	77,474	-0,100	0,104	1,131
	15 ZS	97,890	0,245	0,124	0,060
	15 1 - <sup>1</sup>	552,072	0,130	0,779	0,023
	1 s <sup>2</sup> 0 s <sup>2</sup> 0 s <sup>4</sup>	667,046	0,857	0,510	0,557
0	1s 2s 2p	13,618	0,071	0,089	0,002
	1s-2s-2p	35,117	0,053	0,007	-0,259
	1s <sup>-</sup> 2s <sup>-</sup> 2p <sup>-</sup>	54,936	0,118	0,057	-0,343
	1s-2s-2p	//,414	0,035	0,140	-0,395
	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup>	113,899	-0,052	0,158	1,457
	1s <sup>-</sup> 2s'	138,120	0,523	0,186	0,081
	1s <sup>-</sup>	739,290	0,223	0,921	0,000
	<u>1s'</u>	871,410	1,240	0,816	1,010
F	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>3</sup>	17,423	0,035	0,062	-0,035
	1s <sup>-</sup> 2s <sup>-</sup> 2p <sup>+</sup>	34,971	0,150	0,131	0,027
	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>3</sup>	62,708	0,066	-0,003	-0,464
	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>2</sup>	87,140	0,035	0,043	-0,497
	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>1</sup>	114,143	-0,167	0,102	-0,398
	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup>	157,165	0,071	0,237	1,827

**Tabela 3.1:** Energias de ionização sucessivas experimentais (em eV),  $\Delta$ G3,  $\Delta$ CCSD(T) e  $\Delta$ MCQD para átomos do 1° e 2° períodos.

	1s <sup>2</sup> 2s <sup>1</sup>	185,189	0,904	0,280	0,168
	1s <sup>2</sup>	953,911	0,519	1,249	0,183
	1s <sup>1</sup>	1103,118	1,748	1,257	-1,578
Ne	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup>	21,565	-0,013	0,019	-0,110
	1s²2s²2p⁵	40,963	0,056	0,090	-0,093
	$1s^22s^22p^4$	63,450	0,293	0,194	0,065
	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>3</sup>	97,120	-0,075	-0,106	-0,677
	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>2</sup>	126,210	-0,098	0,033	0,637
	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>1</sup>	157,940	-0,179	0,295	-1,834
	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup>	207,276	0,305	0,351	1,971
	1s <sup>2</sup> 2s <sup>1</sup>	239,099	1,430	0,410	0,275
	1s <sup>2</sup>	1195,829	0,916	1,667	0,565
	1s <sup>1</sup>	1362,200	2,400	1,857	2,630

a - dado ref [ 14]

			1000.		
Átomo	o Configuração	Exp. <sup>a</sup>	ΔG3	$\Delta CCSD(T)$	ΔDQMC
	inicial				
Na	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup> 3s <sup>1</sup>	5,139	0,026	0,123	0,082
	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup>	47,286	-0,016	-0,324	0,025
	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>5</sup>	71,620	-0,325	-3,125	0,293
	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>4</sup>	98,910	-0,165	-4,080	-0,194
	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>3</sup>	138,400	-0,223	-1,639	0,892
	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>2</sup>	172,180	0,242	3,019	0,835
	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>1</sup>	198,500	-9,745	0,010	0,338
	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup>	264,250	1,975	2,783	-2,677
	1s <sup>2</sup> 2s <sup>1</sup>	299,864	2,198	3,156	-0,440
	1s <sup>2</sup>	1465,121	2,141	1,484	-0,341
	1s <sup>1</sup>	1648,702	3,011	4,052	3,796
Mg	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup> 3s <sup>2</sup>	7,646	-0,139	0,064	-0,294
-	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup> 3s <sup>1</sup>	15,053	0,095	0,186	0,090
	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup>	80,144	-0,033	0,135	0,217
	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>5</sup>	109,266	-0,272	-1,658	0,194
	$1s^{2}2s^{2}2p^{4}$	141,270	-0,008	-2,528	-0,185
	$1s^{2}2s^{2}2p^{3}$	186,760	0,032	-1,246	0,926
	$1s^{2}2s^{2}2p^{2}$	225,020	0,588	2,268	0,838
	$1s^{2}2s^{2}2p^{1}$	265,960	1,003	8,044	0,292
	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup>	328,060	1,803	2,509	-3,140
	1s <sup>2</sup> 2s <sup>1</sup>	367,500	1,615	2,718	-0,690
	1s <sup>2</sup>	1761,805	2,975	2,303	-0,506
	1s <sup>1</sup>	1962,665	4,008	5,059	5,426
AI	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup> 3s <sup>2</sup> 3p <sup>1</sup>	5,986	0,027	0,035	-0,007
	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup> 3s <sup>2</sup>	18,829	-0,125	0,143	-0,098
	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup> 3s <sup>1</sup>	28,448	0,123	0,264	0,209
	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup>	119,992	-0,132	-0,038	0,336
	$1s^{2}2s^{2}2p^{5}$	153,825	-0,426	-1,847	0,297
	$1s^{2}2s^{2}2p^{4}$	190,490	-0,184	-2,565	-0,243
	$1s^{2}2s^{2}2p^{3}$	241,760	-0,118	-1,319	1,151
	$1s^{2}2s^{2}2p^{2}$	284,660	0,786	2,425	0,903
	$1s^{2}2s^{2}2p^{1}$	330,130	1,621	8,322	0,362
	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup>	398,750	1,992	2,823	-3,688
	1s <sup>2</sup> 2s <sup>1</sup>	442,000	1,606	3,140	-1,010
	1s <sup>2</sup>	2085,980	4,070	3,353	-0,855
	1s <sup>1</sup>	2304,140	5,283	6,409	7,460
Si	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup> 3s <sup>2</sup> 3p <sup>2</sup>	8,152	0,026	0,029	0,028
	$1s^{2}2s^{2}2p^{6}3s^{2}3p^{1}$	16,346	0,045	0,093	0,062
	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup> 3s <sup>2</sup>	33,493	-0,097	0,200	-0,208
	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup> 3s <sup>1</sup>	45,142	0,171	0,316	0,277
	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup>	166,767	-0,107	0,203	0,504
	$1s^{2}2s^{2}2p^{5}$	205,270	-0,277	-0,829	0,283

**Tabela 3.2:** Energias de ionização sucessivas experimentais (em eV),  $\Delta$ G3,  $\Delta$ CCSD(T) e  $\Delta$ MCQD para átomos do 3° período.

	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>4</sup>	246,500	-0,103	-1,292	-0,069
	$1s^{2}2s^{2}2p^{3}$	303,540	-0,344	-1,190	1,399
	$1s^{2}2s^{2}2p^{2}$	351,120	0,710	1,659	1,027
	$1s^{2}2s^{2}2p^{1}$	401,370	1,952	6,391	0,129
	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup>	476,360	2,293	2,895	-4,373
	1s <sup>2</sup> 2s <sup>1</sup>	523,420	1,913	3,822	-1,434
	1s <sup>2</sup>	2437,630	5,390	4,679	-1,368
	1s <sup>1</sup>	2673,141	6,941	8,093	9,963
Р	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup> 3s <sup>2</sup> 3p <sup>3</sup>	10,487	1,571	1,653	0,085
	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup> 3s <sup>2</sup> 3p <sup>2</sup>	19,769	-0,001	0,062	-0,025
	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup> 3s <sup>2</sup> 3p <sup>1</sup>	30,203	0,114	0,156	-0,072
	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup> 3s <sup>2</sup>	51,444	-0,038	0,270	-0,093
	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup> 3s <sup>1</sup>	65,025	0,258	0,390	0,407
	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup>	220,421	-0,167	0,237	0,653
	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>5</sup>	263,570	-0,257	-0,435	0,354
	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>4</sup>	309,600	0,193	-0,517	-0,285
	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>3</sup>	372,130	-0,452	-1,222	1,693
	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>2</sup>	424,400	0,778	1,310	1,201
	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>1</sup>	479,460	2,333	5,638	-0,091
	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup>	560,800	2,645	3,261	-5,069
	$1s^22s^1$	611,740	2,357	4,616	-1,982
	1s <sup>2</sup>	2816,910	7,140	6,406	-1,882
	<u>1s<sup>1</sup></u>	3069,842	9,098	10,275	13,282
S	1s²2s²2p⁵3s²3p⁴	10,360	0,091	0,105	0,093
	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup> 3s <sup>2</sup> 3p <sup>3</sup>	23,338	-0,024	-0,007	0,137
	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup> 3s <sup>2</sup> 3p <sup>2</sup>	34,790	0,011	0,049	-0,009
	1s <sup>-</sup> 2s <sup>-</sup> 2p°3s <sup>-</sup> 3p'	47,222	0,022	0,085	-0,032
	1s_2s_2p_3s_	72,595	0,039	0,368	-0,274
	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p°3s'	88,053	0,371	0,502	0,678
	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>°</sup>	280,948	-0,225	0,261	0,852
	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>3</sup>	328,750	-0,259	-0,098	0,287
	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>4</sup>	379,550	0,376	0,148	-0,471
	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>3</sup>	447,500	-0,696	-1,313	2,181
	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>2</sup>	504,800	1,179	1,341	0,852
	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p'	564,440	3,057	5,156	-0,307
		652,200	3,158	3,843	-5,888
	1s <sup>2</sup> s'	707,010	2,962	5,547	-2,659
	1s <sup>2</sup>	3223,780	9,240	8,510	-2,817
	1s'	3494,189	11,696	12,896	17,035

a - dado ref [ 14]

Continuação da tabela 3.2.

CI	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup> 3s <sup>2</sup> 3p <sup>5</sup>	12,968	0,078	0,075	0,036
	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup> 3s <sup>2</sup> 3p <sup>4</sup>	23,814	0,144	0,164	-0,075
	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup> 3s <sup>2</sup> 3p <sup>3</sup>	39,610	-0,034	-0,006	0,128
	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup> 3s <sup>2</sup> 3p <sup>2</sup>	53,465	0,359	0,409	-0,435
	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup> 3s <sup>2</sup> 3p <sup>1</sup>	67,800	0,295	0,366	-0,040
	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup> 3s <sup>2</sup>	97,030	0,282	0,612	-0,502
	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup> 3s <sup>1</sup>	114,196	0,510	0,622	0,771
	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup>	348,280	-0,312	0,169	0,979
	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>5</sup>	400,060	-0,907	-0,695	1,168
	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>4</sup>	455,630	-0,037	-0,169	0,180
	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>3</sup>	529,280	-1,296	-1,898	2,724
	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>2</sup>	591,990	1,513	1,526	0,881
	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>1</sup>	656,710	4,042	5,698	-1,133
	$1s^2 2s^2$	749,760	3,031	3,852	-6,051
	1s <sup>2</sup> 2s <sup>1</sup>	809,400	3,918	6,779	-3,645
	1s <sup>2</sup>	3658,521	12,021	11,273	-4,141
	<u>1s<sup>1</sup></u>	3946,296	14,844	16,070	21,597
Ar	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup> 3s <sup>2</sup> 3p <sup>6</sup>	15,760	0,071	0,023	0,137
	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup> 3s <sup>2</sup> 3p <sup>5</sup>	27,630	0,067	0,110	0,151
	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p⁵3s <sup>2</sup> 3p⁴	40,740	0,283	0,246	-0,221
	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup> 3s <sup>2</sup> 3p <sup>3</sup>	59,810	0,617	0,650	-0,469
	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>3</sup> 3s <sup>2</sup> 3p <sup>2</sup>	75,020	0,399	0,447	-0,458
	1s²2s²2p°3s²3p'	91,009	0,065	0,128	-0,011
	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>o</sup> 3s <sup>2</sup>	124,323	0,287	0,612	-0,537
	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p°3s'	143,460	0,704	0,786	1,067
	1s_2s_2p	422,450	-0,394	0,046	1,167
	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>3</sup>	478,690	-1,042	-0,877	1,429
	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>4</sup>	538,960	0,024	-0,148	0,254
	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>3</sup>	618,260	-1,481	-2,119	3,269
	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>2</sup>	686,100	1,940	1,891	0,507
	1s <sup>2</sup> s <sup>2</sup> 2p'	755,740	4,869	6,394	-1,768
		854,770	3,562	4,524	-6,882
	1s <sup>-</sup> 2s'	918,030	4,342	7,426	-4,078
	1s <sup>2</sup>	4120,886	15,226	14,451	-5,750
	1s'	4426,230	18,608	19,862	26,943

a - dado ref [ 14]

Os desvios absolutos médios (DAM) para os potenciais de ionização sucessivos do 1°, 2° e 3º períodos estão representados na Tabela 3.3. O primeiro e o segundo períodos foram considerados como pertencente a um único conjunto (conjunto-1) e analisados juntos. Os resultados para o 3° período foram

considerados como conjunto-2, e os resultados totais dos desvios absolutos médios no conjunto 3.

Analisando os resultados obtidos na Tabela 3.3, observamos pelos desvios absolutos médios que o método CCSD(T) e a teoria G3 apresentam DAM praticamente similares, 0,298 e 0,303 eV, respectivamente, para as ionizações sucessivas do 1° e 2° período, já o método MCQD apresentou um DAM um pouco maior do que os outros dois métodos, 0,423 eV. Esse maior valor encontrado para o método MCQD pode ser explicado, pois a ionização  $1s^22s^2 \rightarrow 1s^22s^1$  apresentou altos desvios para este método, acima de 0,5 eV para os átomos de Boro e Carbono e acima de 1,1 eV para os demais átomos, quando comparado com os outros métodos cujo maior desvio não ultrapassa 0,35 eV para esta ionização. Este problema encontrado nesta ionização já havia sido reportado na literatura por Angelotti et. al. [13], sendo este fato relacionado ao caráter não-direcional do orbital 2s, o que sugere uma contribuição desequilibrada dos efeitos de relaxação e de correlação. Vale salientar que os resultados encontrados para o 1° e 2° períodos são excelentes para todas as metodologias tendo em vista que nenhum desvio absoluto médio ultrapassou 0,5 eV.

Quando analisamos os desvios do 3° período, conjunto 2, observamos que o método que apresenta o menor desvio é o MCQD, seguido da teoria G3 e por final o CCSD(T), cujos valores são de 1,912, 1,965 e 2,627 eV, respectivamente. Assim como ocorreu para as ionizações do 2° período, a ionização  $1s^22s^2 \rightarrow 1s^22s^1$  apresentou altos valores para o método MCQD.

Pode-se notar que, no caso de elementos mais leves, o desvio associado é menor, enquanto que há um aumento no erro conforme o número atômico cresce. Outro ponto importante a se observar é o aumento do desvio quando lidamos com ionizações mais internas (ionizações de caroço), que pode chegar a 18, 19 e 26 eV como é o caso da 18ª ionizações de caroço), resultados estes dos métodos G3, CCSD(T) e MCQD. As ionizações internas que possuem significativos desvios são as cinco últimas ionizações, para o 3° período,  $1s^22s^2p^1 \rightarrow 1s^22s^2$ ,  $1s^22s^2 \rightarrow 1s^22s^1 \rightarrow 1s^2$ ,  $1s^2 \rightarrow 1s^1 = 1s^1 \rightarrow 1s^0$ , para todos os métodos. Esse altos valores de desvios para as últimas ionizações dos átomos do 3º período

claramente explica a grande diferença entre os DAM(s) do primeiro conjunto, com o segundo conjunto que ultrapassa 1,1 eV.

Quando analisamos o desvio absoluto médio total do 1°, 2° e 3° período juntos, conjunto 3, observamos que a teoria G3 e o método MCQD são os métodos que em geral apresentaram os melhores resultados, sendo o DAM de 1,44 eV para ambos os métodos. Já o método CCSD(T) apresenta um DAM total de 1,86 eV.

Recentemente Tew el. al. [23] calcularam o primeiro potencial de ionização para o 1° e 2° período utilizando o método Coupled Cluster. Seus resultados foram excepcionais chegando a uma precisão de *m*eV. Esta precisão foi atingida uma vez que diversas correções foram adicionadas: correções relativísticas, correção de alto nível HLC, spin–órbita e correção não Born-Oppenheimer. Tendo em vista tal aplicabilidade e os resultados encontrados por Tew et. al. um ponto importante e que deve ser considerado diz respeito aos efeitos relativísticos. Tais efeitos se tornam muito importantes principalmente nas ionizações de caroço sendo esse um dos motivos que justifica os altos desvios observados.

Devido a importância dos efeitos relativísticos, cálculos em nível CCSD(T,E4T,full) com a base aug-cc-pCVQZ-DK que inclui efeitos relativísticos foram realizados e os resultados mostram uma melhora para os cálculos em nível Coupled – Cluster, em que, os desvios absolutos médios encontrados passam a ser de DAM=0,21 kcal mol<sup>-1</sup> para o conjunto 1, DAM=2,01 kcal mol<sup>-1</sup> para o conjunto 2 e DAM=1,46 kcal mol<sup>-1</sup> para o conjunto 3. Estes resultados demonstram a importância dos efeitos relativísticos nos cálculos de ionizações sucessivas e também a importância do uso de bases mais apropriadas.

Embora haja poucos resultados na literatura de estudos de ionizações sucessivas, os resultados dos desvios absolutos médios totais conferem a teoria G3 e ao método MCQD uma vantagem em precisão sobre o método CCSD(T). Este estudo de ionizações sucessivas com a utilização da teoria G3 mostra que o método composto é altamente eficiente para tais ionizações, mesmo quando comparado com métodos de alta eficiência como é o caso do *Coupled Cluster* e o *Monte Carlo Quântico*.

Métodos	Conjunto-1 1° e 2° Período	Conjunto-2 3° Período	Conjunto-3 Total 1º, 2º,3º períodos
G3	0,303	1,965	1,440
CCSD(T)	0,298	2,627	1,860
DQMC	0,423	1,912	1,440

**Tabela 3.3:** Desvios absolutos médios (DAM) calculados para 1° e 2º períodos (conjunto-1), 3° período (conjunto-2) e o Total ( conjunto -3) utilizando a teoria G3 e os métodos CCSD(T) e DQMC, em eV.

## 3.5 – Conclusão.

Neste estudo foram aplicados três métodos de alta precisão para os cálculos dos potenciais de ionização sucessivos e os conjuntos teste estudados foram os três primeiros períodos da tabela periódica. Os resultados mostram que o método CCSD(T) apresentou os melhores resultados para as ionizações do 1° e 2° período, seguido da teoria G3 e por fim o MCQD. Já para o 3° período há uma inversão e o MCQD é o mais preciso, seguido da teoria G3 e com menor precisão aparece o CCSD(T). Analisando os três períodos juntos, o método MCQD juntamente com a teoria G3 mostraram resultados similares de DAM de 1,440 eV sendo estes os mais acurados na descrição dos potenciais de ionização sucessivos.

Como exemplificado durante os resultados, pode-se notar que no caso de elementos mais leves, o desvio associado é menor, enquanto que há um aumento no desvio com o número atômico, conforme o número atômico cresce. Os elétrons de valência apresentam os menores desvios para todos os cálculos. Por outro lado, as ionizações dos elétrons internos possuem maiores desvios quando comparados aos valores experimentais, decorrente dos efeitos relativísticos não incluídos.

Neste trabalho também foi possível observar que embora a teoria G3 só seja utilizado para cálculos de elétrons de valência, os resultados obtidos para ionizações sucessivas são excelentes, mostrando assim a grande aplicabilidade dos métodos compostos.

Resumindo, concluímos que os métodos apresentados neste trabalho são de alta precisão para os cálculos de potenciais de ionização sucessivos e que quando analisamos o desvio absoluto médio total a teoria G3 e o método MCQD apresentaram os melhores resultados.

### 3.6 – Referências.

(1) Ellis, A.; Feher, M.; Wright, T. Electronic and Photoelectron Spectroscopy – Fundamentals and case Studies; Cambridge University Press: United Kingdom, 2005.

(2) Siegbahn, K.; Nording, C.; Hedman, J.; Heden, P.F.; Hamrin, K.; Gelius, U.; Bergmark, T.; Werme, L.O.; Manne, R.; Baer, Y.; ESCA Applied to Free Molecules; North-Holland: Amsterdan, 1969.

(3) Koopmans, T. Physica 1933, 1, 104.

(4) Bagus, P.S.; Schaefer, H.F. J. Chem. Phys. 1971,55,1474.

(5) Shapley, W.A.; Chong, D.P. Int. J. Quantum Chem. 2001, 81, 34.

(6) Chong, D.P. Chem. Phys. Lett. 1995, 232, 486.

(7) Takahata, Y.; Chong, D.P. J. Electron Spectrosc. Rel. Phenom 2003, 133, 69.

(8) .Curtiss, P.C.Redfern, K.Raghavachari, and J.A.Pople, *J.Chem.Phys.* **112**, 7374 (2000).

(9) .Curtiss, L. A.; Redfern, P. C.; Raghavachari, K. *The Journal of Chemical Physics* **2007**, *126*, 084108.

(10) Petersson, G. A.; Tensfeldt, T. G.; Montgomery, J. A. *The Journal of Chemical Physics* **1991**, *94*, 6091.

(11) . Kalos, M.H.; Levesque, D.; Verlet, L. Phys. Rev. A 1974, 9, 2178.

(12) Reynolds, P.J., Ceperley, D.M.; Alder, D.J.; Lester, W.A., Jr. J. Chem. Phys 1982,77,5593.

(13) Angelotti,W.F.D.; Streit,L.; Fonseca, A.F.; Custódio,R. Int. J. Quantum Chem. 108, 2008, 2459.

(14) Weast, R.C. Handbook of Chemistry and Physics, 84<sup>th</sup> ed., E-68, CRC Press: Florida, 2003-2004

(15) B. L. Hammond; W. A. Lester Jr.; P. J. Reynolds; Monte Carlo Methods in Ab Initio Quantum Chemistry, World Scientific: Singapore, 1994

(16) R., Jastrow, Phys. Rev., 1955, 98, 1479.

(17) S. F Boys, N. C. Handy, *Proc. R. Soc. London Series A*, 1969, **310**, 63.

(18) C.J.Umrigar, M.P.Nightingale e K.J.Runge, J.Chem.Phys. 99, 2865 (1993).

(19) R. J. Needs, M. D. Towler, N. D. Drummond, P. L. Rioz, Casino Version 2.0 Manual, University of Cambridge, Cambridge, 2006.

(20) Clementi, E., Roetti, C., Atom. Data Nucl. Data 14 (1974) 428.

(21) Lin, H., Zhang and A. M. Rappe, J. Chem. Phys., **112**, 2650 (2000)

(22) Fillipi C. e Urimgar C.J, Phys. Rev. B 61, 16291 (2000).

(23) Tew, D.P.; Hättig, C.; Phys. Rev. A 81, 022503 (2010)

(24) Gaussian 03, Revision B.05; Frisch, M.J.; Trucks, G.W.; Schlegel, H.B.; Scuseria, G.E.; Robb, M.; Cheeseman, J.R.; Montgomery, Jr, J.; Vreven, T.; Kudin, K.N.; Burant, J.C.; Millam, J.M.; Iyengar, S.S.; Tomasi, J.; Barone, V.; Mennucci, B.; Cossi, M.; Scalmani, G.; It waters/[shower], N.; Petersson, G.; Nakatsuji, H.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao.; Nakai, H.; Klene, M.; I read, X.; Knox, J.E.; Hratchian, H.P.; Cross, J.B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R.E.; Yazyev.; Austin. the J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J.W.; Ayala, P.Y.; Morokuma, K.; Voth, G.; Salvador, P.; Dannenberg, J.J.; Zakrzewski, V.G.; Dapprich, S.; Daniels, A. C.; Strain, M.C.; Farkas.; Malick, D.K.; Rabuck, A. C.; Raghavachari, K.; Foresman, J.B.; Ortiz, J.V.; Cui, Q.; Baboul. the G.; Clifford, S.; Cioslowski, J.; Stefanov, B.B.; Liu, G.; Liashenko.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Martin, R.L.; Fox, D.J.; Keith, T.; AI-Laham, M.; Peng, C.Y.; Nanayakkara.;

Challacombe, M.; Gill, P.M.W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M.W.; Gonzalez, C.; and Pople, J.; Gaussian, Incorporation, Wallingford CT, 2003

Capítulo 4. Implementação de pseudopotencial na teoria de ordem reduzida G3(MP2) para moléculas contendo átomos do 1º, 2º e representativos do terceiro período da tabela periódica.

# 4.1- Introdução.

A aplicação de métodos quânticos em problemas atômicos e moleculares geralmente enfrenta duas dificuldades principais: a dificuldade na descrição da correlação eletrônica e a de se trabalhar com grandes conjuntos de funções de bases [1]. Um cálculo ab initio altamente correlacionado e com um grande conjunto de função de base proporciona uma alta precisão, mas demanda um elevado custo computacional. Desenvolvidas na década de 1980, as teorias compostas, tentam contornar essas dificuldades, combinando diferentes métodos *ab initio* com conjuntos de bases específicos de forma aditiva, obtendo assim uma alta precisão para propriedades atômicas e moleculares frente a um menor custo computacional [2].

Dentre os métodos denominados compostos podem ser citados os métodos da família Gaussian n, *Gn* (n = 1,2,3 e 4) [3-13], os métodos Complete Basis Set, *CBS* [14-19] e os métodos de Wiezmann, *Wn* (n = 1,2,3 e 4) [20-22]. A precisão obtida no cálculo de propriedades termoquímicas aplicando-se qualquer uma dessas teorias é usualmente inferior a 1-2 kcal mol<sup>-1</sup>.

Entre os métodos denominados compostos, as teorias Gaussian n (n= 1, 2, 3 e 4), desenvolvidas inicialmente por Pople, Curtiss e colaboradores [3-13], são os modelos teóricos mais utilizados, principalmente na predição de propriedades termoquímicas. Apesar da redução computacional com a implementação da teoria Gaussian n, ainda assim, para sistemas com muitos elétrons, tais métodos não são praticáveis. Em vista disso, várias outras variações da teoria G3 utilizando um menor número de cálculos foram propostas visando à aplicabilidade em moléculas com um maior número de átomos. Estes métodos são denominados métodos compostos de ordem reduzida.

As ideias principais por trás dos métodos de ordem reduzida consistem em: a) reduzir o tempo computacional eliminando os cálculos pertubacionais de quarta ordem com grandes conjuntos de bases, b) utilizar funcionais de densidade nos passos de otimizações e c) congelar os elétrons de caroço nos cálculos *single point*.

Além das alternativas de ordem reduzidas, pseudopotenciais têm sido extensamente utilizados em métodos *ab initio* visando reduzir a extensão do conjunto de base empregado no cálculo, bem como, o número de elétrons dos sistemas moleculares. Em tal aproximação, apenas elétrons de valência, os quimicamente ativos, são tratados explicitamente, enquanto que efeitos de elétrons de caroço são parametrizados por potenciais efetivos [23].

No capítulo 1 deste trabalho implementamos o pseudopotencial CEP (*Compact Effective Pseudopotencial*), desenvolvido por Steves, Krauss e Basch [24], na teoria G3, teoria G3CEP [25,26]. Tal teoria, denominada G3CEP, foi testada no conjunto G3/05 a qual apresentou desvio absoluto médio de 1,29 kcal.mol<sup>-1</sup> contra 1,16 kcal.mol<sup>-1</sup> da teoria G3 original, porém, com redução de 7-56% no tempo de CPU. O êxito quanto à implementação da teoria G3CEP, com desvios médios absolutos comparáveis aos da teoria original, foi atribuido à otimização dos parâmetros do conjunto de base G3large, e aos da correção de alto nível (HLC - *High Level Correction*). Assim dando continuidade na parte de desenvolvimento de métodos quânticos podemos traçar o objetivo deste capítulo.

#### 4.2 – Objetivo.

Tendo em vista o êxito de precisão e ganho computacional na implementação do pseudopotencial CEP na teoria G3, bem como o menor custo computacional resultado da eliminação dos cálculos de quarta ordem pertubacional (MP4) quando se utiliza a teoria G3(MP2), definimos como objetivo deste trabalho implementar e testar o pseudopotencial desenvolvido por Steves, Krauss e Basch [24] (*Compact Effective Pseudopotential (CEP)*) na teoria de ordem reduzida G3(MP2), teoria denominada G3CEP(MP2), para moléculas

contendo átomos do primeiro, segundo e terceiro período representativo da tabela periódica.

# 4.3 – Metodologia.

# 4.3.1 - Descrição da teoria G3(MP2).

A teoria G3(MP2) se caracteriza por uma sequência de cálculos ab initio bem definidos onde se busca encontrar o valor de energia exata. A energia final da teoria G3(MP2) é:

 $E_{G3(MP2)} = E[QCISD(T,Frz)/6-31G(d)] + \Delta E_{G3MP2large} + \Delta E_{HLC} + \Delta E_{ZPE} + \Delta E_{SO}(4.1)$ 

As etapas para obtenção da energia G3(MP2) podem assim ser resumidas: *Passo 1-* Uma estrutura inicial de equilíbrio é obtida com o nível Hartree-Fock (HF) e função de base 6-31G(d).

*Passo 2* - A estrutura obtida no cálculo HF/6-31G(d) é utilizada para calcular as frequências vibracionais, na qual é escalonada por um fator de 0,8929 para suprir a deficiência desse método.

*Passo 3*- As geometrias de equilíbrio são refinadas através da otimização com o método MP2(full)/6-31G(d) onde se leva em consideração a interação entre todos os elétrons.

*Passo 4* - A geometria obtida no passo 3 é utilizada em cálculos *single-point* nos níveis QCISD(T,Frz)/6-31G(d) e MP2(Frz)/G3MP2large os quais consideram apenas elétrons de valência no tratamento da correlação eletrônica (aproximação f*rozen core* – Frz ). O conjunto de base G3MP2large foi desenvolvido exclusivamente para a teoria, consistindo em uma base triple- $\zeta$  de valência que possui funções de polarização *2df* para átomos do primeiro período da tabela periódica (Li-Ne), 3d2f para átomos do segundo período (Na-Ar), 2p para o hidrogênio, bem como funções difusas para átomos pesados e hidrogênio. Assim,
a correção devido à funções de polarização e difusas baseando-se na aproximação da aditividade das funções de base é dado por:

$$\Delta E_{G3MP2large} = E[MP2(Frz)/G3MP2large] - E[MP2(Frz)/6-31G(d)]$$
(4.2)

Portanto, na combinação dos termos calculados acima, temos :

$$E_{comb} = E[QCISD(T, Frz)/6-31G(d)] + \Delta E_{G3MP2large}$$
(4.3)

*Passo 5* – A quinta etapa consiste da adição spin-órbita,  $\Delta E_{SO}$ , resultando [6]:

$$E_{comb} = E[QCISD(T,Frz)/6-31G(d)] + \Delta E_{G3MP2large} + \Delta E_{SO}$$
(4.4)

*Passo 6* - É somado a correção empírica,  $\Delta E_{HLC}$  à energia calculada na quinta etapa para corrigir qualquer outra deficiência nos cálculos.

$$E_e = E_{comb} + \Delta E_{HLC} \tag{4.5}$$

Onde,  $\Delta E_{HLC} \neq \Delta E_{HLC} = -An_{\beta} - B(n_{\alpha} - n_{\beta})$  para moléculas e  $\Delta E_{HLC} = -Cn_{\beta} - D(n_{\alpha} - n_{\beta})$ para átomos, sendo  $n_{\alpha} = n_{\beta}$  os número de elétrons de valência  $\alpha = \beta$ , respectivamente, com  $n_{\alpha} \ge n_{\beta}$ . Os valores de *A*, *B*, *C* e *D* são: A= 9,279 mE<sub>H</sub>, B = 4,471 mE<sub>H</sub> para moléculas e C = 9,345 mE<sub>H</sub>, D= 2,021 mE<sub>H</sub> para átomos.

*Passo 7* - Estabelece que a energia total, a 0 K, é obtida adicionando a energia do ponto zero, assim temos.

$$E_{G3(MP2)} = E_e + \Delta E_{ZPE} \tag{4.6}$$

Assim podemos resumir os passos da teoria G3(MP2) na Eq.4.1 citada acima.

### 4.3.2 - Adaptação da Teoria G3(MP2) a pseudopotencial.

Considerando os excelentes resultados da teoria G3CEP, a adaptação do pseudopotencial em métodos de ordem reduzida foi desenvolvida de maneira

semelhante (capítulo 1) onde os elétrons internos das teorias originais foram substituídos pelo pseudopotencial CEP.

A implementação do pseudopotencial foi realizada em duas teorias pelo nosso grupo, abrangendo as teorias G3(MP2)B3 e G3(MP2). As teorias escolhidas são semelhantes com a única diferença no passo de otimização. Como as metodologias são similares, a adaptação da base G3MP2large foi realizada inicialmente na teoria G3(MP2)B3 pelo nosso grupo e, uma vez os expoentes ótimos obtidos, estes mesmo foram utilizados na teoria G3(MP2). Abaixo segue a metodologia descritiva para a otimização da base G3MP2large com a utilização da teoria G3(MP2)B3.

# 4.3.3 - Otimização da base G3MP2large com a utilização da teoria G3(MP2)B3.

As alterações mais importantes no cálculo dos métodos compostos com pseudopotencial estão na escolha dos conjuntos de base e na contração realizada. Nas teorias G3(MP2)B3 e G3(MP2) são utilizadas duas funções de base: 6-31G(d) e a base G3MP2large desenvolvida especificamente para ser usada nos métodos com ordem reduzida. Assim como na metodologia original, teoria G3CEP, a adaptação das bases com todos os elétrons no ambiente com pseudopotencial correspondeu apenas à remoção das funções mais internas. Para as funções de base *G3MP2large* apenas o conjunto contraído mais interno *s* foi removido. Desta forma, apenas os elétrons de valência são considerados e as funções de base que acompanham cada pseudopotencial corresponde a funções provenientes das bases para todos os elétrons.

A grande dificuldade, responsável por significativos desvios da teoria G3(MP2)//B3-CEP( teoria G3(MP2)B3 adaptada a pseudopotencial) frente aos dados experimentais, está no tratamento do extenso conjunto de base G3MP2Large empregado no cálculo em nível MP2(Frz). A alternativa mais simples foi da mesma forma, substituir os elétrons internos pelo CEP, mantendo-se a mesma descrição da valência, funções difusas e de polarização do conjunto de

base original. Além disso, para um conjunto particular de átomos, cujas moléculas apresentaram grandes desvios em relação às entalpias padrão de formação experimentais, o ajuste dos parâmetros de escala ( $\zeta$ ) nos expoentes de funções *s* e *sp* viu-se necessário a fim de se obter os menores desvios absolutos médios em relação aos dados experimentais. Assim, para os átomos de Carbono, Cloro, Flúor, Nitrogênio, Oxigênio, Fósforo, Arsênio, Bromo e Selênio os parâmetros de escala ótimos obtidos foram 0,9811, 0,9863, 0,9390, 0,9535, 0,9286, 0,8465, 0,8533, 0,8204 e 0,8217, respectivamente.

Para os elementos do 1 e 2º períodos, o conjunto de compostos utilizados na otimização simultânea de todos os fatores de escala foram: C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>6</sub> (2butino), C<sub>6</sub>H<sub>14</sub> (metilpentano), (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO, AlCl<sub>3</sub>, BCl<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, CHCl<sub>3</sub>, Cl<sub>2</sub>, CIF<sub>3</sub>, CINO<sub>2</sub>, FCI, HOCI, AIF, CF<sub>4</sub>, CH<sub>2</sub>=CHF, CH<sub>2</sub>F<sub>2</sub>, F<sub>2</sub>, F<sub>2</sub>O, SiF<sub>4</sub>, CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>ONO, NH<sub>3</sub>, P<sub>4</sub>, PCl<sub>3</sub>, PCl<sub>5</sub>, H<sub>2</sub>O, HCOOH e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Para os elementos do 3º período representativo (As, Br e Se), a otimização simultânea dos fatores de escala foi feita separadamente, e dentre os compostos selecionados estão: As<sub>2</sub>, AsH<sub>2</sub>, AsH<sub>3</sub>, AsH, BBr, Br<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>Br, HBr, KBr, NaBr, SeH<sub>2</sub> e SeH.

Os resultados dos parametros  $\zeta$  ótimos da metodologia G3CEP e G3(MP2)//B3-CEP e/ou G3CEP(MP2) estão representados na Tabela 4.1. É importante observar que os parâmetros ótimos obtidos com a metodologia G3(MP2)//B3-CEP são semelhantes ao método G3, resultado de que a base G3large é apenas adaptada para ser utilizada nas metodologias de ordem reduzida. As maiores diferenças entre os parâmetros  $\zeta$  ótimos, para as teorias G3(MP2)//B3-CEP e G3CEP, foram observadas para os átomos de Fósforo, Cloro e Arsênio.

G3CEP	G3(MP2)//B3-CEP e/ou
(capítulo 1)	G3CEP(MP2)
ζ ótimos	
0,9839	0,9811
0,9639	0,9535
0,9349	0,9286
0,9222	0,9391
0,8146	0,8465
1,0154	0,9863
0,8282	0,8533
0,8133	0,8217
0,8330	0,8204
	G3CEP (capítulo 1) ζ ótimos 0,9839 0,9639 0,9349 0,9222 0,8146 1,0154 0,8282 0,8133 0,8330

**Tabela 4.1:** Parâmetros de escala  $\zeta$  ótimos obtidos para as teorias G3CEP (capítulo 1) e G3(MP2)//B3-CEP.

# 4.3.4 - Metodologia G3CEP(MP2).

Uma vez que os fatores de escala foram otimizados pelo nosso grupo para a teoria G3(MP2)//B3-CEP, estes mesmo, foram utilizados para a metodologia G3CEP(MP2) a qual segue apresentada abaixo.

Assim como a teoria G3(MP2) a teoria G3CEP(MP2) se caracteriza pela mesma sequência de cálculos com a substituição dos elétrons de caroço pelo pseudopotencial e o mesmo procedimento foi usado para obter a energia final G3CEP(MP2).

Além dos expoentes obtidos para a base G3MP2large, um ajuste final na teoria G3CEP(MP2) foi a otimização da "correção de alto nível - HLC". Para a teoria G3(MP2) todos os quatro parâmetros foram otimizados com relação a todas as propriedades para o 1º e 2º períodos: entalpias de formação, energias de ionização, elétron e próton afinidades. Na tentativa de melhorar os resultados para a teoria G3CEP(MP2) reotimizamos esses quatros parâmetros, utilizando todas as propriedades incluindo as do 3º período. Os parâmetros foram otimizados para o

menor desvio absoluto médio frente ao experimental e os seguintes resultados foram obtidos: A= 6,314 mE<sub>H</sub>, B = 2,276 mE<sub>H</sub>, C = 6,519 mE<sub>H</sub>, D= 0,942 mE<sub>H</sub>. Na Tabela 4.2 estão representados todos os parâmetros da correção HLC para as metodologias G3CEP(MP2), G3(MP2)//B3-CEP e G3CEP.

**Tabela 4.2:** Parâmetros da correção de alto nível - HLC otimizados para as teorias G3CEP(MP2), G3(MP2)//B3-CEP e G3CEP, bem como os parâmetros originais (entre parêntesis) para ambos as teorias (em mili-hartrees).

G3CEP(MP2)	G3(MP2)//B3-CEP	G3CEP
9,826 (9,279)	10,325 (10,041)	6,314 (6,386)
4,888 (4,471)	5,307 (4,995)	2,276 (2,977)
10,157 (9,345)	10,767(10,188)	6,519 (6,219)
2,173 (2,021)	2,376 (2,323)	0,942 (1,185)
	G3CEP(MP2) 9,826 (9,279) 4,888 (4,471) 10,157 (9,345) 2,173 (2,021)	G3CEP(MP2)G3(MP2)//B3-CEP9,826 (9,279)10,325 (10,041)4,888 (4,471)5,307 (4,995)10,157 (9,345)10,767(10,188)2,173 (2,021)2,376 (2,323)

Com base na Tabela 4.2, observa-se que a teoria G3CEP(MP2) e G3(MP2)//B3-CEP apresentam parâmetros de correção HLC ligeiramente maiores se comparados aos obtidos pelo método G3CEP. Vale ressaltar que para as metodologias originais de ordem reduzidas discutidas no texto os compostos do 3º período representativos não foram incluídos na otimização do termo HLC, diferentemente das metodologias adaptadas a pseudopotenciais o que juntamente com a melhor descrição dos elétrons internos pelos métodos originais provavelmente justifica o aumento dos valores dos parâmetros HLC com o uso de pseudopotencial.

A metodologia G3CEP e G3 apresentam menores valores de HLC possivelmente resultado de uma melhor descrição da energia final com a utilização das correções  $\Delta E_+$ ,  $\Delta E_{2df,p}$ ,  $\Delta E_{QCI}$ ,  $\Delta E_{G3large}$ , uma vez que, o termo HLC é introduzido nas teorias Gn para corrigir qualquer outra deficiência nos cálculos.

Durante a apresentação dos resultados, os efeitos de ambos os conjuntos, sem as otimizações do parâmetro HLC designada de G3CEP(MP2)-nor e com a otimização do parâmetro HLC, designada G3CEP(MP2)-opt, bem como também os desvios para a teoria G3(MP2) serão discutidos.

Todas as otimizações foram realizadas com o método simplex de Nelder e Mead [27]. As metodologias utilizadas para efetuar os cálculos das propriedades termoquímicas estudadas foram realizadas como descrito no capítulo 1 e o programa utilizado para os cálculos foi o Gaussian 09 [28].

#### 4.4 - Resultados e Discussão.

# 4.4.1 - Propriedades dos elementos do 1° e 2° períodos.

A teoria G3CEP(MP2) foi aplicada no estudo de 236 entalpias de formação, 87 potenciais de ionização, 58 afinidades eletrônicas e 8 afinidades protônicas, resultando num conjunto teste de 389 espécies químicas para átomos do 1° e 2° períodos. Os resultados para todas as espécies químicas estão expressos nas Tabelas S.1 – S.4 do apêndice B.

Os desvios absolutos médios (DAM) para os cálculos das propriedades citadas,  $\Delta_f H^{\circ}$ , PI, AE e AP, estão representados na Figura 4.1. Com os resultados dos desvios absolutos médios totais, G3(MP2)=1,44 kcal mol<sup>-1</sup>, G3CEP(MP2)-nor = 1,61 kcal mol<sup>-1</sup> e G3CEP-opt =1,65 kcal mol<sup>-1</sup>, observamos que com ou sem a otimização do termo HLC o DAM total da teoria G3CEP(MP2) é próximo ao da teoria original, em que, a diferença não ultrapassa 0,21 kcal mol<sup>-1</sup>, resultado obtido quando comparamos as teoria G3CEP(MP2)-nor com a teoria G3(MP2). Também é importante observar que a otimização do termo HLC modificou pouco o resultado final do desvio absoluto médio e a propriedade mais afetada com esse passo de otimização foi à entalpia de formação como evidenciado na Figura 4.1.

Os melhores resultados da teoria G3CEP(MP2)-opt entre todas as propriedades estudadas ocorrem para a afinidade protônicas, em que os resultados encontrados são melhores que os da teoria original. Outras propriedades que também apresentam pequenas diferenças entre as teorias G3(MP2) e G3CEP(MP2)-opt são a afinidade eletrônica e entalpia de formação. Por outro lado, a maior diferença entre os desvios, quando comparando as teorias G3(MP2) e G3CEP(MP2)-opt, aparece para o potencial de ionização, mesmo com

esse desvio relativamente alto os resultados são excelentes quando comparados a outros métodos estudados na literatura. Como evidenciado anteriormente a melhor descrição dos elétrons mais internos justifica o melhor desempenho da G3(MP2).

Como mencionado anteriormente a entalpia de formação ( $\Delta_i H^{\circ}$ ) foi a propriedade mais afetada pela otimização dos parâmetros do termo HLC e alguns detalhes dessa propriedade serão discutidos no item a).



**Figura 4.1:** Desvios Absolutos Médios (DAM) para as propriedades do 1º e 2º períodos, em kcal mol<sup>-1</sup>.

#### a) Entalpias de formação

O conjunto teste para as entalpias padrão de formação do 1° e 2° período compreende de 236 moléculas e como já evidenciado na teoria G3CEP [25,26] algumas moléculas apresentam desvios médios altos com relação ao experimental. Embora não representados neste texto as moléculas com altos desvios envolvem halogênios e como citado por Curtiss et. al.[7] e referenciado no capítulo inicial [25,26] a razão para estes altos desvios não são claras.

Um exame mais detalhado pode ser feito também através dos histogramas dos desvios calculados para a entalpia de formação como é mostrado na Figura 4.2. Os valores do conjunto G3CEP(MP2)-nor, figura (b), encontram uma maior

concentração de valores a ±3 kcal mol<sup>-1</sup> do que os outros métodos. A utilização de parâmetros ótimos HLC, figura (c), desloca pouco o máximo à resultado mais similares ao G3(MP2), e aumenta o número de casos de sucesso. A figura (a) mostra os resultados para a teoria G3(MP2) e como pode ser observado o número de casos de sucessos são maiores. Diferentemente dos resultados encontrados para a teoria G3CEP [25,26] com a otimização do termo HLC há uma pouca variação nos resultados com a utilização do termo ótimo HLC.



**Figura 4.2:** Histogramas dos desvios das entalpias de formação, em kcal mol<sup>-1</sup>,obtidos dos resultados calculados com a) todos os elétrons, teoria G3(MP2), b) G3CEP(MP2) não incluindo a otimização do termo HLC (G3CEP(MP2)-nor) e c) G3CEP(MP2) com a inclusão do termo HLC otimizado( G3CEP(MP2)-opt).

# 4.4.2 - Propriedades de elementos não transitivos do 3º período.

A teoria G3CEP(MP2) também foi empregado para o 3° período da tabela periódica, no estudo de 22 energias de atomização, 11 entalpias de formação, 17 potenciais de ionização, 5 afinidades eletrônicas e 2 afinidades protônicas totalizando 57 espécies. Os resultados dos desvios absolutos médios estão representados na Figura 4.3 e apenas os desvios com o termo HLC ótimo foram considerados. Os resultados dos desvios encontrados para o 3º período estão representados na Tabela S.5 do apêndice B.





Analisando os resultados para o terceiro período, Figura 4.3, observamos que a maior diferença entre as teorias G3CEP(MP2) e G3(MP2) aparece para a afinidade protônica. Contudo é importante ressaltar que para esta propriedade apenas dois resultados foram considerados o que não permite analisar adequadamente a precisão dos métodos.

Já a afinidade eletrônica, AE, indica uma melhor performance para a teoria G3CEP(MP2) com um desvio absoluto médio de 2,19 kcal mol<sup>-1</sup>, contra 2,54 kcal mol<sup>-1</sup> usando a teoria G3(MP2). Diferentemente da AE os maiores DAM(s) usando a teoria G3CEP(MP2) são observados para a entalpia de formação e também para os potenciais de ionização com valores de 2,61 e 2,35 kcal mol<sup>-1</sup> respectivamente. Mesmo com estes altos desvios, a teoria G3CEP(MP2) obteve resultados para o potencial de ionização menores que 0,102 eV, o que é alcançado apenas por métodos ab initio de alta precisão.

Alguns casos em particular devem ser discutidos, indicando que algum refinamento pode ser realizado na teoria G3CEP(MP2). A molécula KF não foi incluída no conjunto teste para o 3° período, pois a alta diferença de eletronegatividade do flúor e do potássio provoca uma significativa distorção da distribuição eletrônica e, consequentemente um comprimento de ligação não realístico, menor que 1Å. Os resultados para o potássio apresenta um não usual alto potencial de ionização e uma afinidade eletrônica muito negativa indicando que a distribuição eletrônica é mais compacta que a esperada. É interessante notar que a teoria G3(MP2) apresenta resultados acurados para o potencial de ionização do potássio, mas também não precisos para a afinidade eletrônica. Esta mesma tendência foi inicialmente reportada no capítulo 1 e mais uma vez evidenciada na teoria G3CEP(MP2).

### 4.4.3 - Performance Geral e tempo de CPU.

A Figura 4.4 mostra os desvios absolutos médios com relação ao experimental para todas as 446 espécies estudadas usando as teorias G3CEP(MP2) e G3(MP2) e assim como nos resultados do 3° período, apenas os desvios com o HLC ótimo foram analisados. A maior diferença entre a teoria G3CEP(MP2) e G3(MP2) é observada para os cálculos de potencial de ionização, seguido da afinidade por próton e energia de atomização (D<sub>0</sub>). A melhor performance da teoria G3CEP(MP2) é encontrada para cálculos de afinidade eletrônica, nos quais a diferença entre os DAM(s) das duas teorias não

ultrapassou 0,02 kcal mol<sup>-1</sup>. A implementação final apresentou um desvio absoluto médio total de 1,67 kcal mol<sup>-1</sup> para a G3CEP(MP2) contra 1,47 kcal mol<sup>-1</sup> para a teoria G3(MP2).



**Figura 4.4:** Desvios Absolutos Médios (DAM) para todas as propriedades em kcal mol<sup>-1</sup>.

Outra análise que comprova a similidade dos resultados encontrados entre as metodologias, G3(MP2) e G3CEP(MP2) para as 446 espécies estudadas pode ser observada analisando a Figura 4.5 que mostra a linearidade dos valores experimentais pelos calculados. A Figura 4.5 mostra os ajustes (fitting) comparativos e pelos resultados encontrados dos coeficientes de confiabilidade  $r^2$ =0,99974 para a teoriaG3(MP2) e  $r^2$ =0,99969 para a teoria G3CEP(MP2), observamos que a linearidade das retas são muito próximas em que a diferença encontrada está na quarta casa.



**Figura 4.5:** Comparativo do coeficiente de confiabilidade  $(r^2)$  entre os dados experimentais e teóricos para as teorias: a) G3(MP2) e b) G3CEP(MP2).

Além da possibilidade de reproduzir cálculos termodinâmicos, uma importante consequência do uso de pseudopotencial é a esperada redução no tempo de CPU. A economia computacional usando a teoria G3CEP(MP2) depende do número de átomos e do número de elétrons internos substituídos pelo pseudopotencial. Em geral, a redução do tempo computacional para um conjunto completo de cálculos com a teoria G3CEP(MP2) para as moléculas consideradas

neste trabalho está na faixa de 9% à 39% dependendo da molécula analisada. Os cálculos foram realizados em um único processador Intel Core2 Quad Q6600. Vale salientar que todas as moléculas partiram de uma mesma geometria.

O sucesso dos testes preliminares calculados com a implementação de pseudopotencial tem mostrado uma interessante perspetiva para a teoria Gn, e além dessas modificações nas teorias GnCEP, os estudos devem ser estendidos para átomos e moléculas com elementos transitivo.

# 4.4.4 – Comparação das metodologias G3CEP e G3CEP(MP2).

Comparando as etapas da metodologia G3CEP(MP2) com as da teoria G3CEP, capítulo 1, observamos que as principais diferenças consistem na eliminação dos cálculos pertubacionais de quarta ordem (MP4), e na redução do tamanho da base adaptada para ser usada no método composto, bases G3CEPlarge e G3CEPMP2Large. Esta adaptação permite uma redução significativa no tempo de CPU com a utilização das teorias de ordem reduzida. Fazendo uma comparação da demanda computacional entre as teorias G3CEP e G3CEP(MP2), observamos que com a eliminação dos cálculos pertubacionais de quarta ordem, e a redução do tamanho da base G3CEPMP2Large há uma uma redução de aproximadamente 60 % do tempo de CPU.

A precisão das teorias mostra um desvio absoluto total de 1,67 kcal mol<sup>-1</sup> para a G3CEP(MP2)-opt contra 1,29 kcal mol<sup>-1</sup> para a G3CEP-opt. A diferença de precisão entre os métodos é pequena e da ordem de 0,38 kcal mol<sup>-1</sup>. Como já mencionado anteriormente este exemplo claramente ilustra que o ganho de precisão dos métodos compostos é obtido à custa de um aumento significativo no tempo de CPU.

### 4.5 – Conclusão.

O pseudopotencial CEP foi adaptado à teoria G3(MP2) e aplicado para o cálculo de entalpias de formação, energias de ionização, energias de atomização, elétron e próton afinidades para 446 espécies, com elementos do primeiro, segundo e terceiro períodos da tabela periódica. A adaptação foi realizada de maneira semelhante à teoria G3CEP, capítulo 1, preservando-se tanto quanto possível as características da teoria original G3(MP2) desenvolvido por Curtiss et. al., embora agora, abrangendo os métodos de ordem reduzida. Os truncamentos das funções de bases foram realizados de maneira a separar os elétrons internos dos elétrons de valência, e a função de base G3MP2large foi adaptada através de um parâmetro de escala ótimo, obtido a partir do desvio mínimo absoluto das entalpias de formação no que diz respeito aos dados experimentais. Assim como na teoria G3CEP, apenas a base G3MP2large foi otimizada usando a metodologia G3(MP2)//B3-CEP e os átomos otimizados foram o flúor, fósforo, oxigênio nitrogênio, cloro, carbono, selênio, bromo e arsênio. Uma vez os parâmetros de escalas obtidos pelo nosso grupo estes foram utilizados na metodologia G3CEP(MP2).

A implementação final apresentou um desvio absoluto médio total de 1,67 kcal mol<sup>-1</sup> para a G3CEP(MP2)-opt contra 1,47 kcal mol<sup>-1</sup> para a teoria G3(MP2). Afinidade eletrônica e a entalpia de formação são as propriedades que apresentam os melhores resultados quando comparadas a teoria original G3(MP2).

A redução do tempo de CPU com a utilização da teoria G3CEP(MP2) variou de 9-39%, dependendo do tamanho da molécula e do tipo de átomos presentes na estrutura.

Resumindo, o uso de pseudopotencial é viável tanto para a teoria G3 quanto seus derivados com ordem reduzida fornecendo energias compatíveis com a teoria de todos elétrons e reduzindo o tempo de CPU dos cálculos.

## 4.6 – Referências.

(1) Morgon, N.H.; Coutinho, K. Métodos de Química Teórica e Modelagem Molecular. Editora livraria da Física . São Paulo.2007.

(2) Cioslowski, J. *Quantum-Mechanical Prediction of Thermochemical Data*, Kluwer Academic Press, New York , **2002**.

(3) Pople, J. A.; Head-Gordon, M.; Fox, D. J.; Raghavachari, K.; Curtiss, L. A. *The Journal of chemical physics* **1989**, *90*, 5622.

(4) Curtiss, L. A.; Raghavachari, K.; Trucks, G. W.; Pople, J. a. *The Journal of Chemical Physics* **1991**, *94*, 7221.

(5). A. Curtiss, P.C. Redfern, K. Raghavachari, and J.A. Pople, *J.Chem.Phys.***106**, 1063 (1997).

(6) Curtiss, L. A.; Raghavachari, K.; Redfern, P. C.; Rassolov, V.; Pople, J. A. *The Journal of Chemical Physics* **1998**, *109*, 7764.

(7) Curtiss, L. A.; Redfern, P. C.; Raghavachari, K.; Rassolov, V.; Pople, J. A. *The Journal of Chemical Physics* **1999**, *110*, 4703.

(8) Curtiss, L. A.; Redfern, P. C.; Rassolov, V.; Kedziora, G.; Pople, J. A. *The Journal of Chemical Physics* **2001**, *114*, 9287.

(9) Curtiss, L. A.; Redfern, P. C.; Raghavachari, K. *The Journal of Chemical Physics* **2005**, *123*, 124107.

(10) Curtiss, L. A.; Redfern, P. C.; Raghavachari, K. *The Journal of Chemical Physics* **2007**, *126*, 084108.

(11) Curtiss, L. A.; Redfern, P. C.; Raghavachari, K. *The Journal of chemical physics* **2007**, *127*, 124105.

(12) Mayhall, N. J.; Raghavachari, K.; Redfern, P. C.; Curtiss, L. a; Rassolov, V. *The Journal of chemical physics* **2008**, *128*, 144122.

(13) Mayhall, N. J.; Raghavachari, K.; Redfern, P. C.; Curtiss, L. a *The Journal of Physical Chemistry A* **2009**, *113*, 5170.

(14) Montgomery, J. A.; Frisch, M. J.; Ochterski, J. W.; Petersson, G. A. *The Journal of Chemical Physics* **1999**, *110*, 2822.

(15) Petersson, K. A.; Woon, D. E.; Dunning, T. H. *The Journal of Chemical Physics* **1994**, *100*, 7410.

(16) Ochterski, J. W.; Petersson, G. A.; Montgomery, J. A. *The Journal of Chemical Physics* **1996**, *104*, 2598.

(17) Montgomery, J. A.; Ochterski, J. W.; Petersson, G. A. *The Journal of Chemical Physics* **1994**, *101*, 5900.

(18) Petersson, G. A.; Bennett, A.; Tensfeldt, T. G.; Al-Laham, M. A.; Shirley, W.A.; Mantzaris, J. *The Journal of Chemical Physics* **1988**, *89*, 2193.

(19) Petersson, G. A.; Tensfeldt, T. G.; Montgomery, J. A. *The Journal of Chemical Physics* **1991**, *94*, 6091.

(20) Martin, J. M. L.; De Oliveira, G. *The Journal of Chemical Physics* **1999**, *111*, 1843.

(21) Boese, A. D.; Oren, M.; Atasoylu, O.; Martin, J. M. L.; Kallay, M.; Gauss, J. *The Journal of chemical physics* **2004**, *120*, 4129–41.

(22) Karton, A.; Rabinovich, E.; Martin, J. M. L.; Ruscic, B. *The Journal of chemical physics* **2006**, *125*, 144108.

(23) Schwerdtfeger, P. *ChemPhyChem.* **2011**, 12, 3143.

(24) Stevens, W. J.; Basch, H.; Krauss, M. *The Journal of Chemical Physics* **1984**, *81*, 6026.

(25) Pereira, D. H.; Ramos, A. F.; Morgon, N. H.; Custodio, R. *The Journal of chemical physics* **2011**, *135*, 034106.

(26) Pereira, D. H.; Ramos, A. F.; Morgon, N. H.; Custodio, R. *The Journal of chemical physics* **2011**, *135*, 21990.

(27) J. Nelder, R. Mead. Comput. J. 7, 308 (1965).

(28) Gaussian 09, Revision A.1, Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.;
Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.;
Mennucci, B.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Caricato, M.; Li, X.; Hratchian, H. P.;
Izmaylov, A. F.; Bloino, J.; Zheng, G.; Sonnenberg, J. L.; Hada, M.; Ehara, M.;
Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao,
O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Montgomery, Jr., J. A.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.;
Bearpark, M.; Heyd, J. J.; Brothers, E.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Kobayashi,
R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.;
Tomasi, J.; Cossi, M.; Rega, N.; Millam, J. M.; Klene, M.; Knox, J. E.; Cross, J. B.;

Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Zakrzewski, V. G.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Farkas, Ö.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cioslowski, J.; Fox, D. J. Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.

## Capítulo 5. Preferência Endo/Exo de reações de Diels-Alder.

## 5.1 - Introdução.

O acontecimento de uma determinada reação química pode ser observado sobre dois pontos de vista, o termodinâmico e o cinético. Do ponto de vista dos controles cinético ou termodinâmico, uma reação química pode ser viável termodinamicamente, mas pode demorar muito tempo para ocorrer. Por isso, os aspectos cinéticos são tão importantes quanto os termodinâmicos na ocorrência de uma reação [1]. Entre as reações que apresentam uma grande importância, as reações de cicloadição têm seu destaque, principalmente na química orgânica, pois existem inúmeros estudos atribuídos ao entendimento dos mecanismos responsáveis pelo controle dos produtos [2,3].

Em linhas gerais, reações de cicloadição envolvem a combinação de duas moléculas para formar um novo anel. Esse processo é extremamente útil em síntese orgânica, pois forma duas ligações carbono-carbono em uma única etapa, além de ser um dos poucos métodos gerais disponíveis para formar moléculas cíclicas [2]. Já cicloadições concertadas envolvem reorganização de sistemas de elétrons  $\pi$  dos reagentes para formar duas novas ligações  $\sigma$ . Exemplos podem incluir ciclodimerização de alcenos, cicloadição de cátions alílicos para alcenos e a reação de adição entre alcenos e dienos denominadas reações de Diels-Alder [3].

Como citado por Tormena et. al. as reações de Diels-Alder estão entre as mais interessantes e usadas em Química Orgânica no século XX [4]. Estas reações caracterizam-se por ser uma cicloadição [4+2] concertada que ocorre em uma única etapa e não possui intermediários. Além disso, uma cicloadição [4+2] concertada ocorre entre um sistema de 4 elétrons  $\pi$  e um sistema de 2 elétrons  $\pi$  [5]. Um aspecto importante desta reação é sua estereosseletividade, ou seja, nesse tipo particular de reações os materiais de partida diferindo apenas em suas configurações são convertidos em produtos estereoisoméricos [2,6].

Nestas reações um dieno conjugado reage com um dienófilo para formar um aduto (produto cíclico). Quanto à natureza dos dienos destaca-se a

essencialidade de ter sua configuração na forma s-cis para que a reação ocorra. Quanto aos dienófilos, deve-se ressaltar a existência de grupos atratores de elétrons, pois estes diminuem a densidade eletrônica da insaturação, favorecendo a ciclização [2]. Contudo pode ocorrer o contrário, pois a natureza destes dois compostos é muito variada.

Alguns dienos são cineticamente desfavoráveis quanto à reação de Diels-Alder por razões estéricas e/ou eletrônicas. O processo químico representado a seguir, Figura 5.1, é um exemplo clássico de reação de Diels-Alder:



Figura 5.1. Reação de Diels-Alder entre o Eteno e o Buteno.

A reação de Diels-Alder é potencialmente reversível, podendo os adutos, sob condições apropriadas, regenerarem os produtos de partida. A característica comum destas reações é um mecanismo combinado que envolve um estado de transição, TS (*transition state*), cíclico com reorganização eletrônica contínua. Os aspectos fundamentais destas reações podem também ser analisados em termos de características da simetria de orbitais associadas com o TS [3,7].

Em algumas reações de Diels-Alder, dependendo da forma como o dieno se aproxima do dienófilo podem originar-se dois produtos distintos, o produto endo e o exo. Porém, uma característica estereoquímica observada deste tipo particular de reações é que o par dieno/dienófilo se arranja de forma que o produto endo seja preferencialmente formado no lugar do produto exo [2].

Embora dados experimentais possam indicar a estereoquímica das reações, cálculos quânticos em alto nível se destacam nos estudos de propriedades eletrônicas, e estruturais, pois atuam como uma ferramenta central para explicar efeitos eletrônicos, além de permitirem prever a estereoquímica de outras reações [4]. Neste contexto o desenvolvimento de novos funcionais de

densidade tem seu destaque nos estudos de inúmeros mecanismos reacionais [4]. Além dos novos funcionais de densidade desenvolvidos nos dias atuais outra classe de métodos que vem se destacando por apresentar grande precisão frente a um menor custo computacional, é a classe de métodos compostos [8-27].

Nos capítulos 1 e 4 deste trabalho foram desenvolvidas novas versões destes métodos compostos adaptados a pseudopotenciais, teoria G3CEP e G3CEP(MP2). No capítulo 2 a teoria G3CEP foi aplicada no estudo de barreiras rotacionais internas, apresentando uma elevada precisão do estudo de propriedades não usuais pelos métodos compostos.

Assim, tendo como base os novos avanços nos métodos computacionais utilizados para os estudos de reações químicas bem como a importância do entendimento dos mecanismos responsável por uma reação possuir certa especificidade e a necessidade de testar a nova metodologia desenvolvida de ordem reduzida, G3CEP(MP2), a sistemas que não sejam cálculos termoquímicos podemos traçar o objetivo do presente capítulo.

# 5.2 Objetivo.

Utilizar as teorias G3CEP(MP2) e G3(MP2), no estudo da preferência endo/exo nas reações de Diels-Alder e comparar com as informações disponíveis na literatura . Os mecanismos escolhidos foram: reação entre anidrido maleico e ciclopentadieno (Reação 1), estudada anteriormente por Arrieta e Cossío [7], e a reação entre acrilonitrila e ciclo-hexadieno (Reação 2). As reações 1 e 2 apresentam as seguintes possibilidades:











Figura 5.3 Reação de Diels-Alder entre acrilonitrila e ciclo-hexadieno.

# 5.3 – Metodologia.

Para o estudo dos mecanismos citados no trabalho, as teorias G3CEP(MP2) e G3MP2 foram utilizadas para elucidar os produtos, reagentes e estados de transição. A descrição das teorias G3(MP2) e G3CEP(MP2) encontram-se elucidadas no capítulo 4. A busca pelo estado de transição foi realizada utilizando o procedimento QST2 [28,29].

A coordenada intrínseca de reação (IRC) [30] foi realizada no nível MP2/GCEP-31G(d) e MP2/6-31G(d). O cálculo IRC é importante, pois se determina alguns pontos ao redor do máximo (estado de transição), de modo a confirmar o caminho descendente em direção ao produto e reagente. Os cálculos computacionais foram executados utilizando o pacote Gaussian 09 [31].

# 5.4- Resultados e Discussão.

Como mencionado anteriormente as reações 1 e 2 são reações reversíveis e procedem como uma reação de cicloadição concertada [4 + 2] em que ambas as ligações carbono-carbono são formadas simultaneamente, ou seja, a cicloadição acontece em uma única etapa, sem intermediários, onde os dois reagentes unemse por meio de um único estado de transição, no qual duas novas ligações carbono-carbono se formam ao mesmo tempo [4,7].

Nas Tabelas 5.1 e 5.2 estão apresentados os resultados para as energias das reações 1 e 2 em suas conformações endo/exo utilizando as teorias G3(MP2)

e G3CEP(MP2). Para um entendimento específico dos mecanismos uma análise separada de cada reação foi realizada.

**Tabela 5.1:** Valores de energias para a reações 1, em Hartree, frequência imaginária do estado de transição, em  $cm^{-1}$ , para as teorias G3(MP2) e G3CEP(MP2).

<u>Reação 1</u>	Ciclopent (Dier	+	eico ) Aduto Endo	H + + + + + + + + 0 Aduto Exo			
	Energia G3(MP2)						
Estruturas	Endo		Exo				
LSIIuluidS	Hartree	Frequência	Hartree	Frequência			
		imaginária cm <sup>-1</sup>		imaginária cm <sup>-1</sup>			
Reagente	-572.570326	-	-572.569509	-			
Estado de							
Transição	-572.550348	710.7082i	-572.546706	694.3625i			
Produto	-572.603148	-	-572.603526	-			
Energia G3CEP(MP2)							
Reagente	-103.692931		-103.693390				
Estado de							
Transição	-103.677005	678.2320i	-103.673805	657.5005i			
Produto	-103.726043		-103.726233				

<u>Reação 2</u>	ciclo-hexadiend (Dieno)	H CH <sub>2</sub> CN cN cN cN cN cN cN cN cN cN cN cN	Aduto Endo	+ + CN H Aduto Exo			
		Energia C	G3(MP2)				
Estruturas	Er	Endo		Exo			
	Hartree	Frequência imaginária cm <sup>-1</sup>	Hartree	Frequência imaginária cm <sup>-1</sup>			
Reagente	-403.3146795	-	-403.555497	-			
Estado de Transição	-403.2800921	805.4071i	-403.521613	795.0880i			
Produto	-403.3596957	-	-403.601435	-			
Energia G3CEP(MP2)							
Reagente	-67.380284	-	-67.379653	-			
Estado de Transição	-67.348686	751.3328i	-67.349029	742.2875i			
Produto	-67.424525	-	-67.424810	-			

**Tabela 5.2:** Valores de energias para a reações 2, em Hartree, frequência imaginária do estado de transição, em cm<sup>-1</sup>, para as teorias G3MP2 e G3CEPMP2.

### 5.4.1 - Reação 1: Reação entre anidrido maleico e ciclopentadieno.

O máximo na coordenada reacional, indicando que o estado de transição (TS) encontrado é o adequado para os reagentes e produtos, foi obtido através de cálculo de frequências e posterior cálculo IRC. O valor da única frequência imaginária corresponde a -710,70i cm<sup>-1</sup> referente ao estado de transição endo e de 694,36i cm<sup>-1</sup> para o estado de transição exo para a metodologia G3(MP2), Tabela 5.1. Os valores das frequências vibracionais encontrados para a teoria G3CEP(MP2) são 678,23i cm<sup>-1</sup> referente ao estado de transição endo e de 657,50i cm<sup>-1</sup> para o estado de transição exo. As frequências imaginárias mostram um maior valor para o isômero endo indicando que as metodologias se corroboram.

A presença de uma única frequência imaginária não é suficiente para garantir que o estado de transição encontrado seja realmente o adequado, ou seja, possui um máximo em energia durante a coordenada reacional, sendo assim foram realizados cálculos IRC (Figura 5.4), onde se confirmou que as estruturas obtidas correspondiam aos estados de transição desejados.

Os cálculos com IRC nos níveis MP2/6-31(d) e MP2/CEP-31(d) mostram que é obervado apenas um estado de transição para ambos os adutos, o qual sugere que esta reação possui um mecanismo concertado. Também pode ser observado que para ambos as teorias o controle termodinâmico apresenta valores de energia maiores que para o aduto exo e embora não visualmente claro nos gráficos o controle cinético também indica uma energia de ativação ligeiramente maior para o aduto exo.



**Figura 5.4:** Gráficos de IRC para os adutos endo e exo da reação entre o anidrido maleico e ciclopentadieno, utilizando as teorias: a) G3(MP2) e b) G3CEP(MP2).

Analisando os resultados de energias para a reação entre o anidrido maleico e o ciclopentadieneo, Tabela 5.1, podemos obter através dos valores de energia das barreiras de ativação que correspondem ao controle cinético da reação, bem como, os valores das energias reacionais que corresponde ao controle termodinâmico. Ambos os controle foram calculados e apresentados nos gráficos dos perfis da reação utilizando as metodologias G3CEP(MP2) e G3(MP2), Figura 5.5.

Pelos dados apresentados na Figura 5.5.a observa-se uma barreira de ativação de 12,54 kcal mol<sup>-1</sup> referente a formação do produto endo e de 14,31 kcal mol<sup>-1</sup> referente a formação do isômero exo utilizando a teoria com todos os elétrons. Para a metodologia G3CEP(MP2), Figura 5.5.b observa-se uma barreira de ativação de de 9,99 kcal mol<sup>-1</sup> referente a formação do produto endo e de 12,29 kcal mol<sup>-1</sup> referente a formação do isômero exo. Desta maneira observamos que os parâmetros de avaliação cinética apontam para a preferência endo da reação 1, em que, a diferença de energia ( $\Delta E = |E_{exo} - E_{endo}|$ ) é de  $\Delta E_{ts} = 1,77$  e  $\Delta E_{ts} = 2,30$  kcal mol<sup>-1</sup> para a teorias G3(MP2) e G3CEP(MP2), respectivamente.

Os valores de energias reacionais encontrados são: -21,35 kcal mol<sup>-1</sup> para o produto *exo* e de -20,60 kcal mol<sup>-1</sup> para o *endo* com a teoria G3(MP2). Para a teoria G3CEP(MP2) os valores encontrados são de -20,78 kcal mol<sup>-1</sup> para o produto endo e para o *exo* -20,61 kcal mol<sup>-1</sup>. Embora os parâmetros de avaliação termodinâmicos apontam para o produto exo com a teoria G3(MP2) e para o produto endo utilizando a teoria G3CEP(MP2) a diferença entre as conformações são pequenas,  $\Delta E_{rea} = 0,75$  e  $\Delta E_{rea} = 0,17$  kcal mol<sup>-1</sup> para as teorias G3(MP2) e G3CEP(MP2), respectivamente. Com os valores encontrados pela energia reacional não podemos afimar segundo o controle termodinâmico qual isomero é preferencial, pois diferenças menores que 1 kcal mol<sup>-1</sup> não podem fundamentar decisão por qualquer mecanismo, pois situam-se dentro da faixa de erro do cálculo teórico utilizado [10].

Comparando os resultados encontrados pelos métodos compostos com os resultados disponíveis na literatura, mais especificamente com o trabalho de Arrieta e Cossío [7] observamos que os resultados com a teoria G3(MP2) apontam para as mesmas conclusões do trabalho de Arrieta e Cossío [7]. Assim como em nosso trabalho, os autores também obtiveram pequenas variações nas energias com a utilização do método B3LYP/6-31G\*+ $\Delta Z$ PVE.



**Figura 5.5:** Perfis de energia obtidos para a reação 1, referente à formação dos adutos endo e exo, utilizando as teorias: a) G3(MP2) e b) G3CEP(MP2).

# 5.4.2 - Reação 2: Reação entre a Acrilonitrila e ciclo-hexadieno.

O valor da única frequência imaginária corresponde é 805,40i cm<sup>-1</sup> referente ao estado de transição endo e de 795,08i cm<sup>-1</sup> para o estado de transição exo para a metodologia G3(MP2), Tabela 5.2. Os valores das frequências vibracionais encontrados para o método G3CEP(MP2) são 751,33i cm<sup>-1</sup> referente ao estado de transição endo e de 742,28i cm<sup>-1</sup> para o estado de transição exo. As frequências imaginárias mostram um maior valor para o isômero endo indicando que as metodologias se corroboram.

Os cálculos de IRC, Figura 5.6, também foram realizados para a reação 2 o que confirma que as estruturas obtidas correspondem certamente aos seus respectivos estados de transição. Como indicado no IRC, Figura 5.6.a e 5.6.b, observamos a grande proximidade entre os dois caminhos reacionais endo e exo, indicando que ambos isômeros são igualmente prováveis.



**Figura 5.6:** Gráficos de IRC para os adutos endo e exo da reação entre o acrilonitrila e ciclo-hexadieno, utilizando as teorias: a) G3(MP2) e b) G3CEP(MP2).

Assim como realizado para a reação 1 podemos observar pela Figura 5.7 os perfis de energia relativa para a formação dos produtos endo e exo da reação

2. Com os resultados expressos na Figura 5.7.a observa-se uma barreira de ativação de 21.70 kcal mol<sup>-1</sup> referente a formação do produto endo e de 21.26 kcal mol<sup>-1</sup> referente a formação do isômero exo utilizando a metodologia G3(MP2). Os valores de energia reacional são de -28,25 kcal mol<sup>-1</sup> para o produto endo e de -28,83 kcal mol<sup>-1</sup> para o exo.

Analisando os resultados encontrados utilizando a teoria G3CEP(MP2), temos uma barreira de ativação de 19,83 kcal mol<sup>-1</sup> referente a formação do produto endo e de 19,22 kcal mol<sup>-1</sup> referente a formação do isômero exo, Figura 5.7.b. Os valores de energia reacional são de -27,76 kcal mol<sup>-1</sup> para o produto endo e de -28,34 kcal mol<sup>-1</sup> para o exo.

Com os resultados de energia de ativação e energia reacional, observamos que os parâmetros de avaliação cinético e termodinâmico apontam para o mesmo mecanismo, produto exo, uma vez que este possui menor energia de ativação e maior energia reacional para ambas as metodologias. Embora as energias de ativação sejam diferentes bem como as reacionais é importante ressaltar que a diferença entre adutos endo e exo não ultrapassa 0,70 kcal mol<sup>-1</sup>, sendo os deltas de energia ( $\Delta E = |E_{exo} - E_{endo}|$ ),  $\Delta E_{ts} = 0,44$  e  $\Delta E_{rea} = 0,58$  kcal mol<sup>-1</sup> para o método G3(MP2) e  $\Delta E_{ts} = 0,61$  e  $\Delta E_{rea} = 0,58$  kcal mol<sup>-1</sup> para a teoria G3CEP(MP2) o que implica em dizer que essa pequena diferença de energia não permite afirmar a preferência de formação do aduto exo.

Embora essas pequenas diferenças de energias não permitam afirmar com total precisão qual o aduto é preferencialmente formado os resultados vão em desencontro com os resultados geralmente encontrados na literatura em que o produto endo é preferencialmente formado no lugar do produto exo.



**Figura 5.7.** Perfis de energia obtidos para a reação 2, referente à formação dos adutos endo e exo, utilizando as teorias: a) G3(MP2) e b) G3CEP(MP2).

# 5.5 - Conclusão.

A reação do anidrido maleico e ciclopentadieno, reação 1, estudada pelas metodologias G3(MP2) e G3CEP(MP2) apresentou uma menor energia de ativação para o aduto endo em relação ao aduto exo para ambas as metodologias empregadas. Os parâmetros de avaliação termodinâmicos apontam para o produto exo com a teoria G3(MP2) e para o produto endo utilizando a teoria G3CEP(MP2) a diferença entre as conformações são muito pequenas pelo controle termodinâmico,  $\Delta E_{rea} = 0,75$  e  $\Delta E_{rea} = 0,17$  kcal mol<sup>-1</sup> para as teorias G3(MP2) e G3CEP(MP2), respectivamente o que não permite afirmar qual isomero é preferencial.

A reação de acrilonitrila com o ciclo-hexadieno, reação 2, mostrou que a preferencia exo é observado tanto pelo controle cinético como pelo termodinâmico, embora a as diferenças energéticas entre os adutos sejam pequenas o mecanismo exo foi ligeiramente favorecido frente ao endo resultado, esse que não é usual para as reações de Diels-Alder.

# 5.6 – Referências

- (1) Latham, J. L. Cinética elementar de reação, Edgard Blücher: São Paulo, 1974.
- (2) McMurry, J.; *Química Orgânica*, 6<sup>a</sup> ed., Pioneira Thomson Learning: São Paulo, 2005, vol. 1.
- (3) Carey, F. A.; Sundberg, R. J. *Advanced Organic Chemistry* Part A: Structure and Mechanisms. 5<sup>Th</sup> Edition- 2007.
- (4) Tormena, C. F.; Lacerda Jr., V.; Oliveira, K. T.; J. Braz. Chem. Soc. 2010, 21, 112-118.
- (5) Morrison, R. Boyd, R. *Química Orgânica.* Trad. M. A. Silva. 14<sup>a</sup> ed. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 2005.
- (6) Vollhardt, K. P. C.; Schore, N. E. Organic Chemistry. 2<sup>a</sup> ed. Estados Unidos da América: Freeman, 1994.
- (7) Arrieta, A.; Cossío, F. P.; *J. Org. Chem.* **2001**, 66, 6178-6180.
- (8) L.A. Curtiss, K. Raghavachari, P.C. Redfern, V. Rassolov, and J.A. Pople, *J.Chem.Phys.* 109, 7764 (1998).
- (9) L.A. Curtiss, P.C. Redfern, K. Raghavachari, V. Rassolov, and J.A. Pople, *J. Chem. Phys.* 110, 4703 (1999).
- (10) -L.A. Curtiss, P.C. Redfern, K. Raghavachari, and J.A. Pople, *Chem. Phys. Letters* 313, 600 (1999).
- (11) L.A. Curtiss, A.G. Baboul, P.C. Redfern, and K. Raghavachari, *J.Chem.Phys.* 110, 7650 (1999).
- (12) L.A. Curtiss, P.C. Redfern, K. Raghavachari, and J.A. Pople, *J.Chem.Phys.* 114, 108 (2001).
- (13) L.A. Curtiss, P.C. Redfern, V. Rassolov, G. Kedziora, and J.A. Pople, J. Chem. Phys. 114, 9287 (2001).
- (14) D.J. Henry, M.B. Sullivan, and L. Radom, *J.Chem. Phys.* 118, 4849 (2003).
- (15) J.A. Pople, M. Head-Gordon, D.J. Fox, K. Raghavachari, and L.A. Curtiss, J. Chem. Phys. 90, 5622 (1989).
- (16) L.A. Curtiss, K. Raghavachari, G.W. Trucks, and J.A. Pople, *J. Chem. Phys.* 94, 7221 (1991).

- (17) L.A. Curtiss, P.C. Redfern, and K. Raghavachari, *J. Chem. Phys.* 123, 124107 (2005).
- (18) .A. Curtiss, P.C. Redfern, and K. Raghavachari, *J. Chem. Phys* 127, 124105 (2007).
- (19) Jr., J.A.M.; J. W. Ochterski, G.A. Petersson, J. Chem. Phys. 1994, 101, 5900.
- (20) G.A. Petersson, T.G. Tensfeld, Jr., J.A.M. J. Chem. Phys. 1991, 94, 6091.
- (21) J. W. Ochterski; G.A. Petersson, Jr., J.A.M J. Chem. Phys. 1996, 104, 2598.
- (22) Jr., J.A.M.; M.J. Frisch, J. W. Ochterski; G.A. Petersson. J. Chem. Phys.1999, 110, 2822.
- (23) J.M.L. Martin; G.J. Oliveira J. Chem. Phys. 1999, 111, 1843.
- (24) A.D. Boese; K. Oren, O. Atasoylu, J.M.L. Martin, M Kállay, J. Gauss, J. Chem. Phys. 2004, 120, 4129.
- (25) A. Carton; E. Rabinovich; J.M.L. Martin; B. Ruscic J. Chem. Phys. 2006, 125, 144108.
- (26) Pereira, D.H.; Ramos A.F.; Morgon, N.H.; Custodio, R. J. Chem. Phys 135, 034106 (2011)
- (27) Pereira, D.H.; Ramos A.F.; Morgon, N.H.; Custodio, R. J. Phys. Chem 135, 219901 (2011).
- (28) Peng C. and Schlegel, H. B., *Israel J. of Chem.*, **33**, 449 (1993).
- (29) Peng C, Ayala P. Y., Schlegel H. B., and Frisch M. J. Frisch, J. Comp. Chem., 17, 49 (1996).
- (30) FUKUI, K. Acc. Chem. Res., v. 14, p. 363, 1981.
- (31) Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Caricato, M.; Li, X.; Hratchian, H. P.; Izmaylov, A. F.; Bloino, J.; Zheng, G.; Sonnenberg, J. L.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Montgomery, Jr., J. A.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M.; Heyd, J. J.; Brothers, E.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Kobayashi, R.; Normand, J.;

Raghavachari, K.; Rendell, A.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Rega, N.; Millam, N. J.; Klene, M.; Knox, J. E.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Zakrzewski, V. G.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Farkas, O.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cioslowski, J.; Fox, D. J. Gaussian 09, Revision B.1; Gaussian, Inc.: Wallingford, CT, **2009**.
### Apêndice A: Gráficos das barreirais rotacionais para todas as móleculas estudadas no Capítulo 2.

**Figura S.1:** Energias relativas calculadas e experimentais em função do ângulo diedro para: a)  $B_2Cl_4$  and b)  $B_2F_4$ ; componetes relativas do G3 para: c)  $B_2Cl_4$  e d)  $B_2F_4$ ; e componentes relativas do G3CEP para:e)  $B_2Cl_4$  e f)  $B_2F_4$ .





**Figura S.2:** Energias relativas calculadas e experimentais em função do ângulo diedro para: a)  $CH_3OH$  and b) $CH_3CH_2OH$ ; componetes relativas do G3 para:: c)  $CH_3OH$  e d) $CH_3CH_2OH$ ; e componentes relativas do G3CEP para: e)  $CH_3OH$  e f) $CH_3CH_2OH$ .

**Figura S.3:** Energias relativas calculadas e experimentais em função do ângulo diedro para: a)  $CH_3CHOHCH_3$  and b)  $C_6H_5OH$ ; componentes relativas do G3 para: c)  $CH_3CHOHCH_3$  e d)  $C_6H_5OH$ ; e componentes relativas do G3CEP para: e)  $CH_3CHOHCH_3$  e f)  $C_6H_5OH$ .



**Figura S.4** Energias relativas calculadas e experimentais em função do ângulo diedro para: a)  $CH_3OCH_3$  and b)  $CH_3OCH_2CN$ ; componentes relativas do G3 para: c)  $CH_3OCH_3$  e d)  $CH_3OCH_2CN$ ; e componentes relativas do G3CEP para: e)  $CH_3OCH_3$  e f)  $CH_3OCH_2CN$ .



CH<sub>3</sub>CHO  $C_2H_2O_2$ 1.2 -∎-- G3 --≎-- G3CEP ⊕ EXP (b) 2.0 (a) 1.0 1.0 0.8 0.0 AE / kcal mol<sup>-1</sup> ∆E/kcal mol<sup>-1</sup> 0.6 -1.0 -2.0 0.4 -3.0 0.2 -4.0 0.0 -5.0 -0.2 40 80 100 120 140 20 60 160 180 0 20 40 60 80 100 120 ò 140 . 160 180 Dihedral Angle O-C-C-O /degree Dihedral Angle H-C-C-O /degrees ■-MP4 (C) (d) 3.0 -0--G3 1.0 · 2.0 -⊕- 2df,p 0.8 → G3Large 1.0 ► QCI AE / kcal mol AE / kcal mol 0.0 0.6 -1.0 0.4 -2.0 -MP4 0.2 -3.0 ------G3 -4.0 -⊕- 2df,p 0.0 × G3Large -5.0 - QCI -0.2 40 100 0 . 20 . 40 . 60 . 80 100 . 120 . 140 . 160 180 0 20 60 80 120 140 160 180 Dihedral Angle H-C-C-O /degrees Dihedral Angle O=C-C=O /degrees 4.0 (e) (f) 1.4 --O-G3CEP 3.0 1.2 -⊕— 2df,p 2.0 --X-G3Large 1.0 AE / kcal mol  $\Delta E / kcal mol^{-1}$ 1.0 0.8 0.0 0.6 -1.0 0.4 -2.0 0.2 - MP4 -3.0 0.0 \_\_\_\_\_ 2df,p -0.2 -4.0 --X-G3Large -5.0 - QCI -0.4 100 160 20 80 100 120 140 0 20 40 60 80 120 140 180 0 . 40 60 160 180 Dihedral Angle H-C-C-O /degrees Dihedral Angle O=C-C=O /degrees

**Figura S.5:** Energias relativas calculadas e experimentais em função do ângulo diedro para: a)  $C_2H_2O_2$  and b)  $CH_3CHO$ ; componentes relativas do G3 para: c)  $C_2H_2O_2$  e d)  $CH_3CHO$ ; e componentes relativas do G3CEP para: e)  $C_2H_2O_2$  e f)  $CH_3CHO$ .

**Figura S.6:** Energias relativas calculadas e experimentais em função do ângulo diedro para: a)  $CH_3CH_2CHO$  and b) $C_6H_5CHO$ ; componentes relativas do G3 para: c)  $CH_3CH_2CHO$  e d)  $C_6H_5CHO$ ; e componentes relativas do G3CEP para: e)  $CH_3CH_2CHO$  e f)  $C_6H_5CHO$ .





Figura S.7 Energias relativas teóricas calculadas do a) G3 e b) G3CEP para: C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>NO<sub>3</sub>.

**Figura S.8:** Energias relativas calculadas e experimentais em função do ângulo diedro para: a)  $C_2H_6$  and b)  $C_2H_5F$ ; componentes relativas do G3 para: c)  $C_2H_6$  e d)  $C_2H_5F$ ; e componentes relativas do G3CEP para: e)  $C_2H_6$  e f)  $C_2H_5F$ .



**Figura S.9:** Energias relativas calculadas e experimentais em função do ângulo diedro para: a)  $CH_3CHF_2$  and b)  $CH_3CF_3$ ; componentes relativas do G3 para: c)  $CH_3CHF_2$  e d)  $CH_3CF_3$ ; e componentes relativas do G3CEP para: e)  $CH_3CHF_2$  e f)  $CH_3CF_3$ .



**Figura S.10:** Energias relativas calculadas e experimentais em função do ângulo diedro para: a)  $C_2F_6$  and b)  $CH_3CH_2Cl$ ; componentes relativas do G3 para: c)  $C_2F_6$  e d)  $CH_3CH_2Cl$ ; e componentes relativas do G3CEP para: e)  $C_2F_6$  e f)  $CH_3CH_2Cl$ .



**Figura S.11:** Energias relativas calculadas e experimentais em função do ângulo diedro para: a)  $CH_3CHCl_2$  and b)  $CH_2ClCH_2Cl$ ; componentes relativas do G3 para: c)  $CH_3CHCl_2$  e d)  $CH_2ClCH_2Cl$ ; e componentes relativas do G3CEP para: e)  $CH_3CHCl_2$  e f)  $CH_2ClCH_2Cl$ .





**Figura S.12:** Energias relativas calculadas e experimentais em função do ângulo diedro para: a)  $CH_3CCl_3$  and b)  $CH_3COOH$ ; componentes relativas do G3 para: c)  $CH_3CCl_3$  e d)  $CH_3COOH$ ; e componentes relativas do G3CEP para: e)  $CH_3CCl_3$  e f)  $CH_3COOH$ .

H<sub>3</sub>CNO H<sub>3</sub>CNH<sub>2</sub> 0.5 —■— G3 —○— G3CEP (b) (a) - G3 1.25 0.0 1.00 -0.5 ∆E/kcal mol<sup>-1</sup> ∆E/kcal mol<sup>-1</sup> 0.75 -1.0 0.50 -1.5 0.25 -2.0 0.00 -2.5 -0.25 ò 20 40 60 80 100 120 140 160 180 ò 20 40 60 80 100 120 140 160 180 Dihedral Angle N-C-N-H /degrees Dihedral Angle N-C-N=O /degrees 1.0 1.25 ■-MP4 (d) (C) -0--G3 1.00 -⊕-- 2df,p 0.0 ─ G3Large  $\Delta E / kcal mol^{-1}$ ∆E / kcal mol<sup>-1</sup> 0.75 -1.0 0.50 -MP4 -2.0 0.25 -----G3 ⊕ 2df,p × G3Large 0.00 ► QCI -3.0 ò 20 . 40 60 80 100 120 140 160 180 60 80 100 120 140 Dihedral Angle H-C-N=O /degrees 0 20 40 160 180 Dihedral Angle H-C-N-H /degrees 1.50 1.0 MP4 (f) -O-G3CEP 1.25 (e) \_\_\_\_ 2df,p 1.00 → G3Large 0.0 ► QCI  $\Delta E / kcal mol^{-1}$ 0.75 AE / kcal mol<sup>-1</sup> -1.0 0.50 0.25 - MP4 -2.0 -O-G3CEP 0.00 - 2df,p • -0.25 - G3Large -3.0 60 80 100 120 140 Dihedral Angle H-C-N-H /degrees 0 20 40 160 180 -0.50 -0 20 40 60 80 100 120 140 160 180 Dihedral Angle H-C-N=O /degrees

**Figura S.13:** Energias relativas calculadas e experimentais em função do ângulo diedro para: a)  $H_3CNH_2$  and b)  $H_3CNO$ ; componentes relativas do G3 para: c)  $H_3CNH_2$  e d)  $H_3CNO$ ; e componentes relativas do G3CEP para: e)  $H_3CNH_2$  e f)  $H_3CNO$ .

CH<sub>3</sub>SiH<sub>3</sub> CH<sub>3</sub>PH<sub>2</sub> 0.5 —∎— G3 —≎— G3CEP (a) (b) - EXP 0 0.0 ∆E / kcal mol<sup>-1</sup> 0.1- 0.2 ∆E/kcal mol<sup>-1</sup> -1 -2 -1.5 20 40 60 80 100 120 140 160 180 -2.0 0 0 20 40 60 80 100 120 140 160 180 Dihedral Angle H-P-C-H /degrees Dihedral Angle H-Si-C-H /degrees 0.5 (C) (d) 0.0 0.0 AE / kcal mol<sup>-1</sup> ΔE / kcal mol<sup>-1</sup> -0.5 -1.0 -1.0 ■-MP4 ■-MP4 -----G3 -1.5 + -2.0 ⊕— 2df,p ↔ G3Large ─ G3Large - QCI ٠ -2.0 60 120 . 140 160 20 40 80 100 180 0 0 20 40 60 80 100 120 140 160 180 Dihedral Angle H-Si-C-H /degrees Dihedral Angle H-P-C-H /degrees (f) (e) 0.0 0.0  $\Delta E / kcal mol^{-1}$ ΔE / kcal mol<sup>-1</sup> -1.0 -1.0 - MP4 - MP4 --o-- G3CEP -2.0 -O-G3CEP ⊕— 2df,p -⊕— 2df,p → G3Large × - G3Large QCI - QCI -2.0 20 . 40 140 60 80 100 120 160 0 180 0 . 20 . 40 120 . 140 60 80 100 160 180 Dihedral Angle H-P-C-H /degrees Dihedral Angle H-Si-C-H /degrees

**Figura S.14:** Energias relativas calculadas e experimentais em função do ângulo diedro para: a)  $CH_3PH_2$  and b)  $CH_3SiH_3$ ; componentes relativas do G3 para: c)  $CH_3PH_2$  e d)  $CH_3SiH_3$ ; e componentes relativas do G3CEP para: e)  $CH_3PH_2$  e f)  $CH_3SiH_3$ .

**Figura S.15:** Energias relativas calculadas e experimentais em função do ângulo diedro para: a)  $C_2H_7N$  and b)  $CH_2CHCH_3$ ; componentes relativas do G3 para: c)  $C_2H_7N$  e d)  $CH_2CHCH_3$ ; e componentes relativas do G3CEP para: e)  $C_2H_7N$  e f)  $CH_2CHCH_3$ .



 $C_3H_4O$ C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O 0.5 1.6 —∎— G3 —○— G3CEP —®— EXP (b) (a) 1.4 0.0 1.2 -0.5 1.0 ΔE / kcal mol<sup>-1</sup> AE/kcal mol -1.0 0.8 0.6 -1.5 0.4 -2.0 0.2 0.0 -2.5 -0.2 60 80 100 120 140 Dihedral Angle H-C-C=C /degrees 0 20 40 160 180 -3.0 ò . 20 . 40 . 60 . 80 100 120 . 140 . 160 180 Dihedral Angle H-C-C-O /degrees 0.5 (d) ■-MP4 (C) 1.4 ------G3 0.0 1.2 . ⊕— 2df,p ×-G3Large -0.5 1.0 AE / kcal mol<sup>-1</sup>  $\Delta E / kcal mol^{-1}$ 0.8 -1.0 0.6 -1.5 0.4 ■-MP4 0.2 -2.0 0.0 -2.5 -⊕— 2df,p -0.2 ► QCI 60 80 100 120 140 Dihedral Angle H-C-C=C /degrees 20 . 40 160 0 180 -3.0 0 . 20 . 40 . 60 . 80 100 . 120 . 140 . 160 . 180 Dihedral Angle H-C-C-O /degree 0.5 (f) (e) MP4 1.4 -O-G3CEP 0.0 8 1.2 ⊕ 2df,p × G3Large 1.0 -0.5 ► QCI o.o √E / kcal mol<sup>-1</sup>  $\Delta E / kcal mol^{-1}$ 0.8 0.6 0.4 0.2 0.0 -2.0 - MP4 -0.2 -O-G3CEP -0.4 -2.5 ⊕ 2df,p → G3Large 60 20 100 120 140 160 40 80 180 0 ► QCI Dihedral Angle H-C-C=C /degrees -3.0 -0 20 40 60 80 100 120 140 160 180 Dihedral Angle H-C-C-O /degree

**Figura S.16:** Energias relativas calculadas e experimentais em função do ângulo diedro para: a)  $C_3H_4O$  and b)  $C_3H_6O$ ; componentes relativas do G3 para: c)  $C_3H_4O$  e d)  $C_3H_6O$ ; e componentes relativas do G3CEP para:e)  $C_3H_4O$  e f)  $C_3H_6O$ .

**Figura S.17:** Energias relativas calculadas e experimentais em função do ângulo diedro para:: a)  $C_3H_9N$  e b)  $CH_3CH_2CH_2CH_3$ ; componentes relativas do G3 para: c)  $C_3H_9N$  e d)  $CH_3CH_2CH_2CH_3$ ; e componentes relativas do G3CEP para: e)  $C_3H_9N$  e f)  $CH_3CH_2CH_2CH_3$ .



CHCCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> CH<sub>2</sub>ClCHCHCH<sub>3</sub> 3.0 ━─ G3 −── G3CEP ⊕─ EXP - G3 (a) (b) -↔— G3CEP 0 ----------------------EXP 2.0 -1 / kcal mol<sup>-1</sup> ∆E/kcal mol<sup>-1</sup> 1.0 -2 \_\_\_\_0.0 -3 -1.0 -2.0 -4 20 100 0 . 40 . 60 . 80 120 . 140 . 160 180 100 120 80 140 160 20 40 60 Ó 180 Dihedral Angle H-C-C=C /degrees Dihedral Angle H-C-C-C /degrees MP4 (d) -0--G3 0.0 2.0 -⊕-- 2df,p → G3La - G3Large ∆E / kcal mol<sup>-1</sup> -1.0 1.0 AE / kcal mol 0.0 -2.0 ■—MP4 —G3 -1.0 -3.0 - G3Large (C) -2.0 -4.0 0 20 40 60 80 100 120 140 160 180 60 80 100 120 140 Dihedral Angle H-C-C-C / degrees . 40 160 0 20 180 Dihedral Angle H-C-C=C /degrees 0.5 MP4 (f) -O-G3CEP 4.0 0.0 ⊕ 2df,p 3.0 ⊁— G3Large -0.5 2.0 kcal mol  $\Delta E / kcal mol^{-1}$ -1.0 1.0 -1.5 Å 0.0 -2.0 -1.0 ■— MP4 -2.5 -O-G3CEP -2.0 ⊕ 2df,p -3.0 -3.0 - G3Large (e) 0 20 . 40 . 60 . 80 100 120 . 140 . 160 . 180 -3.5 120 20 0 . 40 60 80 100 . 140 . 160 180 Dihedral Angle H-C-C=C /degrees Dihedral Angle H-C-C-C / degrees

**Figura S.18:** Energias relativas calculadas e experimentais em função do ângulo diedro para: a)  $CHCCH_2CH_3$  e b)  $CH_2CICHCHCH_3$ ; componentes relativas do G3 para: c)  $CHCCH_2CH_3$  e d)  $CH_2CICHCHCH_3$ ; e componentes relativas do G3CEP para: e)  $CHCCH_2CH_3$  e f)  $CH_2CICHCHCH_3$ .



**Figura.S.19:** Energias relativas calculadas e experimentais em função do ângulo diedro para: a)  $C_6H_5CHCH_2$ , e b) G3 e c) G3CEP componentes relativas para:  $C_6H_5CHCH_2$ .



**Figura S.20:** Componentes relativos do G3 para: a)  $N_2H_4$  e b)  $H_2O_2$ ; e Componentes relativos do G3CEP para: c)  $N_2H_4$  e d)  $H_2O_2$ .



**Figura S.21:** Componentes relativos do G3 para: a)  $H_2S_2$ , c)  $NH_2OH$ ; e Componentes relativos do G3CEP para: a)  $H_2S_2$ , c)  $NH_2OH$ .



Figura S.22: a) the G3 and b) G3CEP relative components for  $P_2H_4$ .

**Figura S.23:** Energias relativas calculas e experimentais em função do angulo diedro para: a) OHC-NH<sub>2</sub>, b) HCOOH; componentes relativas do G3 para: c) OHC-NH<sub>2</sub>, d) HCOOH; e componentes relativas do G3CEP para: e) OHC-NH<sub>2</sub>, f) HCOOH.



#### Apêndice B: Tabelas do desvios experimentais e calculados para o conjunto teste G3/95 utilizando os métodos G3CEP(MP2) e G3(MP2).

**Tabela S.1:** Experimental e Calculado entalpia de formação ( $\Delta_f H^0$  (298 K)) em kcal mol<sup>-1</sup>, para o conjunto teste do G3(MP2).  $\Delta$ G3CEP(MP2) e  $\Delta$ G3(MP2) é a diferença entre experimental e calculado. Opt e nor refere-se aos cálculos usando otimização e sem otimização do termo HLC.

Espécies	∆H <sup>a</sup> (exp)	∆G3CEP (MP2) (nor)	∆G3CEP(MP2) (opt)	∆G3(MP2)
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	54,2	-0,6	-0,6	0,9
$C_2 H_3({}^2A_1)$	76,1	2,1	2,1	1,3
$C_2H_4$	12,5	1,0	1,0	0,6
$C_2H_4S$	19,6	3,2	3,5	4,4
$C_2H_5(2A')$	28,3	-0,5	-0,6	-0,6
$C_2H_5SH$	-11,1	-1,0	-1,1	0,3
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	-20,1	-0,1	-0,1	0,0
$C_3H_4$ (ciclopropeno)	66,2	-1,5	-1,5	-1,6
$C_3H_6$ (ciclopropano)	12,7	-0,9	-0,9	-0,8
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	-25,0	-0,2	-0,2	0,1
$C_4H_{10}$ (isobutano)	-32,1	-0,3	-0,4	0,0
$C_4 H_{10}$ (transbutano)	-30,0	-0,2	-0,3	0,2
C₄H₄S	27,5	0,8	0,8	2,0
C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> (2-butino)	34,8	-0,1	0,6	-0,1
$C_4H_6$ (biciclobutano)	51,9	-2,7	-2,7	-2,3
$\dot{C}_4 H_6$ (ciclobuteno)	37,4	-1,4	-1,4	-1,4
C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> (metileno ciclopropano)	47,9	2,3	2,2	2,0
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> (isobuteno)	-4,0	0,6	0,5	0,4
$C_5H_8$ (isopreno)	18,0	1,6	1,4	0,8
$C_5H_8$ (spiropentano)	44,3	-0,5	-0,6	-0,5
$C_6H_{14}$ (metilpentano)	-41,1	-0,5	-0,7	0,0
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	19,6	1,4	1,3	1,0
CCH	135,1	1,7	1,7	-0,9
$CH_2=C=CH_2$	45,5	2,1	2,1	1,4
	26,3	1,5	1,5	0,8
CH <sub>2</sub> (1A1)	102,8	0,7	0,7	1,1
CH <sub>2</sub> (3B1)	93,7	1,9	1,9	1,4
CH <sub>3</sub> CCH	44,2	-0,3	-0,3	0,3
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH (2A')	21,5	-0,3	-0,4	-0,2
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHOCH(CH3) <sub>2</sub> (di-isopropil-éter)	-76,3	0,5	0,3	0,4
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SO	-36,2	-2,7	-2,7	-1,4
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C	12,3	-1,2	-1,3	-1,0
$CH_3$ - $CH=C=CH_2$ (metil aleno)	38,8	1,7	1,7	1,1
CH <sub>3</sub> CH=CH <sub>2</sub>	4,8	0,7	0,7	0,5
CH₃	35,0	1,3	1,3	0,8
CH₃SCH₃	-8,9	-0,6	-0,6	0,6
CH₃SH	-5,5	-0,8	-0,8	0,4
CH <sub>3</sub> SiH <sub>3</sub>	-7,0	-1,3	-1,4	-0,4

# Continuação da tabela S.1

Espécies	∆H <sup>a</sup> (exp)	∆G3CEP (MP2) (nor)	∆G3CEP( MP2) (opt)	∆G3( MP2)
CHoS (2A')	29.8	0.4	04	12
CH4	-17.9	0,4	0,4	-0.1
CH	142.5	1.8	1.8	1.8
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> (ciclobutano)	6.8	0.2	0.4	0.6
CS <sub>2</sub>	28,0	3,8	3,8	5,4
SC	66,9	1,6	1,7	3,2
AICI3	-139,7	2,0	2,0	3,0
BCl <sub>3</sub>	-96,3	-3,8	-3,8	-0,5
$C_2CI_4$	-3,0	1,8	1,8	5,0
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> Cl	-26,8	-0,9	-0,9	0,0
CCl <sub>4</sub>	-22,9	-0,6	-0,6	2,4
CH <sub>2</sub> =CHCI	8,9	3,9	3,9	4,4
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	-22,8	-1,4	-1,3	0,0
CH3CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CI	-37,0	-1,3	-1,3	0,0
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CI	-31,5	-0,7	-0,7	0,5
CH <sub>3</sub> CI	-19,5	-0,5	-0,5	0,1
CH3COCI	-58,0	-0,1	-0,1	0,0
	-24,7	-1,5	-1,5	0,6
	-52,4	0,6	0,6	1,1
	0,0	-2,3	-2,3	-0,4
	-4,0	-1,0 1 /	-1,0 1 /	2,0
CIE	-38.0	-6.0	-6.0	-43
	-5 1	-12.3	-12.3	-13.2
	2.9	0.1	0.1	-0.8
CINO	12.4	-0.8	-0.8	-0.4
CIO	24,2	-3.1	-3,1	-2.2
FCI	-13,2	-3,0	-2,9	-1,4
HCI	-22,1	-1,7	-1,7	0,3
HOCI	-17,8	-1,7	-1,7	-0,7
NaCl	-43,8	0,7	0,7	1,3
SCl <sub>2</sub>	-4,2	-3,3	-3,3	-0,3
SiCl <sub>2</sub>	-40,3	-0,1	0,0	1,7
SiCl <sub>4</sub>	-158,0	-0,7	-0,8	1,5
SO <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	-84,8	-5,8	-5,8	-5,2
AIF <sub>3</sub>	-289,0	1,1	1,1	0,4
AIF	-63,5	2,5	2,6	2,0
BeF <sub>2</sub>	-190,3	-5,5	-5,5	-6,3
BF3	-271,4	-2,3	-2,3	-1,8
	-157,4	4,5	4,5	4,3
$G_6H_5F$		-	1.0	0.0
(Tiuorbenzeno)	-27,7	1,4	1,3	0,9
	-111,J 20.0	0,5	0,5	U,/ 1 0
OT130 (ZA )	23,0	0,4	0,0	ے, ا

Espécies	ΔH <sup>a</sup> (exp)	∆G3CEP (MP2) (nor)	∆G3CEP (MP2) (opt)	∆G3(MP2)
CH <sub>2</sub> =CHF	-33,2	1,6	1,6	1,4
$CH_2F_2$	-107,7	0,0	0,1	0,2
CH₃COF	-105,7	0,5	0,9	-0,5
CHF₃	-166,6	-0,3	-0,2	-0,1
COF <sub>2</sub>	-149,1	-3,5	-3,5	-4,0
F <sub>2</sub>	0,0	-2,4	-2,3	-1,3
F <sub>2</sub> O	5,9	-3,0	-2,9	-1,7
HF	-65,1	0,2	0,3	0,3
LiF	-80,1	2,6	2,6	0,1
SF <sub>6</sub>	-291,7	-8,2	-8,2	-9,3
SiF <sub>4</sub>	-386,0	-2,2	-2,2	-2,2
$C_2H_4NH$	30,2	-1,1	-1,1	-1,4
$C_4H_5N$	25,9	1,0	1,0	-0,5
$C_5H_5N$	33,6	1,8	1,8	0,8
CF₃CN	-118,4	1,9	1,9	1,0
CH <sub>2</sub> CHCN	43,2	0,0	0,0	-1,2
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NH	-4,4	-0,8	-0,8	-1,5
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> N	-5,7	0,1	0,0	-0,5
$CH_3CH_2NH_2$	-11,3	0,1	0,1	-0,4
CH <sub>3</sub> CONH <sub>2</sub>	-57,0	-0,6	-0,6	-2,1
$CH_3NH_2$	-5,5	-0,7	-0,7	-1,4
	-17,8	-0,3	-0,3	-1,6
	-15,9	-0,9	-0,9	-1,2
	104,9	-0,5	-0,5	-1,5
	-11,3	-1,1	-1,3	-1,4
	31,5	0,7	0,7	0,3
	10.0	-1,5	-1,4	-2,0
	19,0	-1,4	-1,3	-3,0
	50 1	-1,7	12	-2,5
NCCN	73.3	1,0	1 1	-0.6
NE	-31.6	-2 4	-24	-0.9
NHa	45.1	1.0	1.0	0,0
NHaNHa	22.8	-1 4	-1 4	-2.5
NH <sub>2</sub>	-11.0	-0.3	-0.3	-1.0
NH	85.2	1.6	1.6	1.2
NO <sub>2</sub>	7.9	-0.1	-0.1	-1.2
NO	21,6	-0,3	-0,2	-0.3
P <sub>2</sub>	34,3	-0.5	-0,5	-0,2
$\bar{P_4}$	14,1	-0,7	-0,7	-1,5
PCl <sub>3</sub>	-69,0	-3,0	-3,0	-1,2
	-86,1	3,3	3,2	4,1
$PF_3$	-229,1	-5,7	-5,7	-5,2

Continuação da tabela S.1

Espécies	ΔH <sup>a</sup> (exp)	∆G3CEP (MP2)	∆G3CEP (MP2)	∆G3(MP2)
	201 1		<u>(opt)</u>	0.4
	-301,1	-0,0	-0,0 1 /	-0,4
	12	1,3	0.8	1.2
	-133.8	-0,0	-0,0	-1,2
BeH	81 7	-2,3	-2,3	-2,0
H	0,7	1.3	1.3	1 1
HS	34.2	0.5	0.5	12
	51.6	3.6	3.6	29
	33.3	0,6	0.7	0.0
Na <sub>2</sub>	34.0	3.6	3.6	3,4
S <sub>2</sub>	30.7	-1.0	-1.0	0.5
Si <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	19.1	-1.0	-1.1	1.2
SiH <sub>2</sub> (1A1)	65.2	1,4	1,5	2,3
SiH <sub>2</sub> (3B1)	86,2	2,1	2,1	2,8
- ŠiH <sub>3</sub>	47,9	1,0	0,9	1,9
SiH4	8,2	-0,2	-0,2	1,0
$H_3C=OOC=OCH_3$				
(anidrido_acetico)	-136,8	2,2	2,1	0,5
$C_2H_4O$ (oxirano)	-12,6	-0,5	-0,4	-0,5
$C_2H_5OCH_3$	-51,7	0,5	0,5	0,3
C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O (furano)	-8,3	0,6	0,5	0,0
C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O (di-vinil-éter)	-3,3	1,3	1,2	0,1
C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O (ciclopentanona)	-45,9	0,5	0,5	0,3
CH <sub>2</sub> CO	-11,4	2,0	2,0	0,8
$(CH_3)_2$ CHCHO (isobutanal)	-51,6	6,8	6,7	6,6
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHOH	-65,2	0,6	1,2	0,5
$(CH_3)_3COH$ (t-butanol)	-74,7	0,1	-0,1	0,1
$CH_3CH_2OCH_2CH_3$ (eter		0.4	0.0	0.4
	-60,3	0,1	0,0	-0,1
	-56,2	-0,2	-0,2	-0,5
$CH_3CH_2O(2A)$	-3,7	-0,3	0,2	-0,9
(crotopaldoído)	24.0	1 0	17	1.0
	-24,0	1,0	1,7	1,0
CH <sub>2</sub> C-OCCH (acetil-	-55,7	0,9	1,1	0,4
acetileno)	15.6	-25	-25	-23
CH <sub>2</sub> COCH <sub>2</sub>	-51.9	0.5	1 1	-0.4
CH <sub>2</sub> COF	-105.7	0,5	0.9	-0.5
	-2 4	1.3	1.5	0.7
	-57.0	-0.6	-0.6	-2.1
CH <sub>2</sub> COOCH <sub>2</sub>	-98.4	0.5	0.5	-0.5
CH <sub>3</sub> C=OOCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (acetato	, -	-,-	-,-	-,-
de isopropila)	-115.1	0,8	0,7	0,0
CH <sub>3</sub> COOH	-103.4	-0,1	-0,1	-1,0
	-44,0	0,0	0,0	-0,3
ĊH₃O	4,1	-1,0	-1,0	-1,2
CÕ <sub>2</sub>	-94,1	2,4	2,4	0,8
CO	-26,4	1,6	1,7	1,0

Espécies	∆H <sup>a</sup> (exp)	∆G3CEP (MP2) (nor)	∆G3CEP(MP2) (opt)	∆G3(MP2)
СО	-26,4	1,6	3,7	1,0
COS	-33,0	3,7	0,1	3,5
H₂COH	-4,1	0,1	1,3	-0,5
H <sub>2</sub> CO	-26,0	1,3	-1,7	0,5
$H_2O_2$	-32,5	-1,8	0,0	-1,7
H <sub>2</sub> O	-57,8	0,0	0,1	-0,4
H₃COH	-48,0	0,0	1,4	-0,3
HCOCOH	-50,7	1,4	1,4	0,5
HCO	10,0	1,4	1,8	0,5
HCOOCH₃	-85,0	1,8	0,5	0,7
HCOOH	-90,5	0,5	1,3	-0,5
HO	9,4	1,2	-0,6	1,1
$N_2O_4$	2,2	-0,6	-1,8	-3,8
O <sub>2</sub>	0,0	-1,8	-2,3	-2,0
O <sub>3</sub>	34,1	-2,4	0,1	-2,3
SiO	-24,6	0,0	-2,2	0,7
SO <sub>2</sub>	-71,0	-2,2	-4,5	-4,0
SO <sub>3</sub>	-94,6	-4,6	-0,8	-6,4
SO	1,2	-0,8	5,2	-1,1
Al <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub>	-309,7	4,3	4,5	7,5
C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> (anuleno)	69,1	3,9	4,0	2,5
C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> (naftaleno)	35,9	4,2	0,7	3,1
$C_2F_6$	-321,3	0,8	3,6	1,0
C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub> (pirimidina)	46,9	3,6	-0,7	2,0
C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub> (pirazina)	46,8	-0,7	0,4	-2,3
C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> S (2,5-di-hidrotiofeno)	20,8	0,4	-0,1	1,6
$C_4H_8O_2$ (1,4-dioxano)	-75,5	0,0	-0,9	-0,3
C₄H <sub>8</sub> O (tetra-hidrofurano)	-44,0	-0,9	-0,9	-0,9
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> NH (tetra-hidropirrol)	-0,8	-0,9	-1,6	-1,1
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> S (tetra-hidrotiofeno)	-8,2	-1,5	-1,1	0,1
$C_5H_{10}$ (ciclopentano)	-18,3	-1,1	-0,7	-0,5
C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O (tetra-hidropirano)	-53,4	-0,6	-1,4	-0,4
C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> S (tetra-hidrotiopirano)	-15,2	-1,2	-0,5	0,7
$C_5H_{12}$ (neopentano)	-40,2	-0,3	-0,5	0,2
C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> (n-pentano)	-35,1	-0,4	1,0	0,1
C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> S (2-metil-tiofeno)	20,0	1,1	1,3	2,3
C <sub>5</sub> H <sub>7</sub> N	24,6	1,3	2,5	-0,3
C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> Cl	-194,1	2,6	4,1	2,7

## Continuação da Tabela S.1.

Espécies	∆H <sup>a</sup> (exp)	∆G3CEP (MP2) (nor)	∆G3CEP (MP2) (opt)	∆G3(MP2)
C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> (ciclohexano)	-29,5	-0,9	-1,0	-0,2
C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> (n-hexano)	-39,9	-0,2	-0,4	0,4
C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub> (benzoquinona)	-29,4	0,4	0,3	-0,8
$C_6H_4F_2$ (1,3-difluor-benzeno)	-73,9	1,8	1,7	1,2
$C_6H_4F_2$ (1,4—difluor-benzeno)	-73,3	1,8	1,7	1,2
$C_6H_5CH_3$ (tolueno)	12,0	2,3	2,8	1,2
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CI (cloro-benzeno)	12,4	1,6	1,6	2,1
$C_6H_5$ (fenil_radical)	81,2	0,0	-0,1	-1,1
$C_6H_5NH_2$ (anilina)	20,8	1,8	1,6	0,4
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH (fenol)	-23,0	0,9	0,8	0,2
$C_6H_8$ (1,3-ciclohexadieno)	25,4	0,7	0,6	0,5
$C_6H_8$ (1,4-ciclohexadieno)	25,0	0,1	0,0	0,0
C <sub>7</sub> H <sub>16</sub> (n-heptano)	-44,9	-0,2	-0,4	0,5
C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> (n-octano)	-49,9	-0,3	-0,5	0,6
C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> (ciclooctatetraeno)	70,7	2,1	1,9	1,2
CF <sub>3</sub> Cl	-169,5	0,1	0,1	0,5
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHCN (isobutanonitrila)	5,6	-0,6	-0,7	-1,3
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> CCI (cloreto de t-butila)	-43,5	-0,3	-0,5	1,2
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> CNH <sub>2</sub> (t-butilamina)	-28,9	-0,2	-0,4	-0,6
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub> (t-butil-metil-éter)	-67,8	0,5	0,3	0,4
$(CH_3)_3CSH$ (t-butanotiol)	-26,2	-0,4	-0,6	1,6
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> COCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	-61,6	0,8	0,6	0,5
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> SSCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> (sulfeto de dietila)	-17,9	-3,0	-3,1	0,4
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )NO <sub>2</sub> (nitro-s-butano)	-39,1	0,1	0,0	-0,9
$CH_3CH(OCH3)_2$ (1,1-dimetoxi-etano)	-93,1	0,9	0,8	-1,0
CH <sub>3</sub> COCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> (metil-etil-cetona)	-57,1	0,0	-0,1	-1,6
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>2</sub> (dimetilsulfona)	-89,7	-4,3	-4,4	-4,6
LiNa	43,4	4,1	4,1	3,4
MgCl <sub>2</sub>	-93,8	-1,2	-1,2	0,3
NaF	-69,4	2,5	2,5	0,4
Si(CH3) <sub>4</sub> (tetrametil-silano)	-55,7	-3,9	-4,2	-3,2

**Tabela S.2:** Experimental e Calculado potenciais de lonização (PI) em kcal mol<sup>-1</sup>. Para o conjunto teste do G3(MP2).  $\Delta$ G3CEP(MP2) e  $\Delta$ G3(MP2) é a diferença entre experimental e calculado. Opt e nor refere-se aos cálculos usando otimização e sem otimização do termo HLC.

Espécies	PI <sup>a</sup> (exp)	∆G3CEP (MP2) (nor)	∆G3CEP(MP2) (opt)	∆G3(MP2)
B <sub>2</sub> F <sub>4</sub>	278,3	6,7	6,6	7,1
$B_2H_4$	223,7	1,8	1,7	2,0
BCI <sub>3</sub>	267,5	1,6	1,5	-3,5
BF <sub>3</sub>	358,8	-1,6	-1,7	-6,0
$C_2H_2$	262,9	-0,6	-0,6	-0,7
$C_2H_4$	242,4	-2,5	-2,6	-2,1
$C_2H_4S$ (tiirano)	208,7	2,1	2,0	1,9
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> (2A´)	187,2	-1,5	-1,6	-0,9
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O	241,4	1,2	1,1	1,3
C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> (ciclopropeno)	223,0	-2,8	-2,8	-2,3
C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O (furano)	203,6	-2,5	-2,6	-2,0
C₄H₅N (pirrol)	189,3	-0,7	-0,8	-0,3
$C_6H_5CH_3$ (tolueno)	203,6	-3,6	-3,6	-2,9
$C_6H_5NH_2$ (anilina)	178,0	-3,2	-3,2	-3,0
C <sub>6</sub> H₅OH (fenol)	196,2	-3,3	-3,4	-3,1
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	213,2	-2,3	-2,4	-1,8
CF <sub>2</sub>	263,3	0,7	0,6	-0,5
$CH_2$	239,7	-0,5	-0,6	0,0
CH₂SH	173,8	0,9	0,9	1,1
$CH_2S$	216,2	0,4	0,4	0,3
CH <sub>3</sub> CHO	235,9	-1,5	-1,6	-1,0
CH₃CI	258,7	-1,7	-1,8	-1,9
CH <sub>3</sub> F	287,6	-5,6	-5,7	-5,4
CH <sub>3</sub>	227,0	-1,7	-1,7	-0,9
CH <sub>3</sub> OF	261,5	-1,9	-2,0	-1,2
CH <sub>3</sub> OH	250,4	-1,9	-2,0	-1,4
CH <sub>3</sub> O	247,3	-0,6	-0,7	-0,2
CH <sub>3</sub> SH	217,7	-0,3	-0,4	-0,2
CH <sub>4</sub>	291,0	-1,3	-1,4	-1,1
Cl <sub>2</sub>	265,2	-0,8	-0,9	-0,7
CN	313,6	-1,9	-1,9	-4,7
CO <sub>2</sub>	317,6	0,7	0,6	1,6
00	323,1	-0,1	-0,2	-0,4
COS	257,7	0,2	0,1	0,1
CS <sub>2</sub>	232,2	-2,3	-2,4	-0,9
FGI	291,1	-1,1	-1,2	-0,3
$H_2COH(^-A_1)$	1/4,2	0,4	0,4	0,4
H2O	291,0	0,7	0,6	0,7
HCI	294,0	0,6	0,5	0,6
HCO	187,7	-1,2	-1,2	-0,8
HF	369,9	-0,6	-0,7	-0,4
HOF	293,1	-0,4	-0,5	0,0
HO HS	300,0 238 1	2,5	2,5	2,3

## Continuação da Tabela S.2

	DI â	∆G3CEP	∆G3CEP	
Espécies	PI"	(MP2)	(MP2)	∧G3(MP2)
	(exp)	(nor)	(opt)	
N <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	221,1	-1,5	-1,5	0,0
$N_2H_3$	175,5	-0,2	-0,3	-0,1
N <sub>2</sub> (2Sigm cátion)	359,3	1,1	1,0	0,6
N <sub>2</sub> (2Pi cátion)	385,1	0,4	0,3	0,9
NCCN	308,3	-1,7	-1,8	-1,2
NH <sub>2</sub>	256,9	1,5	1,5	0,6
NH <sub>3</sub>	234,8	1,1	1,0	0,6
NH	312,6	1,4	1,3	1,7
O <sub>2</sub>	278,3	-5,0	-5,0	-4,0
P <sub>2</sub>	242,8	-6,3	-6,4	0,2
PH <sub>2</sub>	226,5	-0,6	-0,7	0,3
$PH_3$	227,6	0,9	0,8	0,4
PH	234,1	-1,5	-1,6	-0,2
S <sub>2</sub>	215,8	-0,6	-0,6	-0,3
SC	261,3	-1,8	-1,9	-2,1
Sec-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	170,0	-3,0	-3,0	-2,2
$SH_{2}(^{2}B_{1})$	241,4	1,1	1,0	1,0
Si <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	189,1	-4,1	-4,2	-1,6
Si <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	186,6	-0,8	-0,9	-1,4
Si <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	175,3	-2,2	-2,2	-2,3
Si <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	224,6	1,3	1,2	1,8
SiH <sub>2</sub>	211,0	0,4	0,3	0,4
SiH <sub>3</sub>	187,6	-0,7	-0,7	-0,5
SiH <sub>4</sub>	253,7	1,8	1,7	1,0
AI	138,0	0,8	0,8	1,1
Ar	363,4	0,1	0,0	0,9
Be	214,9	-10,1	-10,2	-5,4
В	191,4	1,4	1,4	2,5
CI	299,1	2,1	2,0	2,2
С	259,7	2,0	1,9	2,4
F	401,7	0,3	0,3	0,3
He	567,0	0,4	0,4	0,8
Mg	176,3	-4,2	-4,3	-2,5
Ne	497,2	-5,2	-5,3	-1,6
N	335,3	1,8	1,7	1,6
0	313,4	2,0	1,9	1,5
Р	241,9	0,1	0,0	1,9
Si	187,9	1,3	1,2	1,7
S	238,9	3,7	3,6	3,5
Н	313,6	-1,3	-1,4	-1,3
Li	124,3	1,0	0,9	-0,1
Na	118,5	3,3	3,3	3,2

**Tabela S.3:** Experimental e Calculado afinidade eletrônica (AE) em kcal mol<sup>-1</sup>, Para o conjunto teste do G3.  $\Delta$ G3CEP(MP2) e  $\Delta$ G3(MP2) é a diferença entre experimental e calculado. Opt e nor refere-se aos cálculos usando otimização e sem otimização do termo HLC.

Espécies	AE <sup>a</sup> (exp)	∆G3CEP (MP2) (nor)	∆G3CEP(MP2) (opt)	∆G3(MP2)
C <sub>2</sub> H <sub>3</sub>	15,4	-0,7	-0,8	-1,2
C <sub>2</sub> H	68,5	0,9	0,8	-2,0
C <sub>2</sub>	75,5	-1,3	-1,3	-1,2
C <sub>2</sub> O	52,8	-1,1	-1,1	-0,3
$C_3H_2$	41,8	-0,8	-0,8	0,0
$CF_2$	4,1	0,7	0,7	0,9
CH <sub>2</sub> CCH	22,8	2,2	2,1	0,0
CH <sub>2</sub> CHCH <sub>2</sub>	10,9	-0,3	-0,4	-0,6
CH <sub>2</sub> CHO	42,1	-1,9	-1,9	-1,0
CH <sub>2</sub> CN	35,6	-0,3	-0,4	-0,7
CH <sub>2</sub>	15,0	1,8	1,7	1,3
CH <sub>2</sub> NC	24,4	-1,9	-1,9	-2,1
$CH_2S$	10,7	-0,3	-0,4	-0,4
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> O	39,5	-0,2	-0,3	-0,2
$CH_3CH_2S$	45,0	-0,4	-0,5	-0,8
CH₃CO	9,8	0,0	0,0	0,1
$CH_3$	1,8	2,5	2,4	1,7
CH₃O	36,2	-0,4	-0,5	-0,1
CH₃S	43,1	-0,3	-0,4	-0,5
CHCHO	54,2	-0,9	-1,0	1,3
СН	28,6	2,1	2,0	2,1
Cl <sub>2</sub>	55,1	-2,7	-2,7	-2,1
CN	89,0	-2,8	-2,9	-2,2
H <sub>2</sub> CCCH	20,6	0,0	-0,1	-2,2
HCF	12,5	0,5	0,4	0,9
HCO	7,2	-0,3	-0,4	-0,3
HNO	7,8	1,0	1,0	1,5
HO <sub>2</sub>	24,9	0,0	-0,1	0,7
HO	42,2	-0,2	-0,3	0,9

Continuação da tabela S.3.

Espécies	AE <sup>a</sup> (exp)	∆G3CEP (MP2) (nor)	∆G3CEP(MP2) (opt)	∆ <b>G3(MP2)</b>
HS	54,4	0,6	0,5	0,3
LiH	7,9	-2,1	-2,1	-2,1
NCO	83,2	-0,8	-0,8	0,4
NH <sub>2</sub>	17,8	-0,2	-0,3	0,6
NH	8,8	4,0	3,9	4,6
NO <sub>2</sub>	52,4	-0,3	-0,4	-0,1
NO	0,5	0,1	0,1	1,1
O <sub>2</sub>	10,1	1,0	0,9	1,6
O <sub>3</sub>	48,5	-0,9	-0,9	-0,9
OF	52,4	0,6	0,6	1,6
PH <sub>2</sub>	29,3	0,6	0,5	0,0
PH	23,8	2,7	2,6	2,0
PO	25,1	0,2	0,1	1,5
S <sub>2</sub>	38,6	0,1	0,0	-0,2
S <sub>2</sub> O	43,3	-0,2	-0,3	-2,1
SiH <sub>2</sub>	25,9	1,2	1,2	1,0
SiH <sub>3</sub>	32,5	1,2	1,1	0,2
SiH	29,4	0,4	0,4	0,5
SO <sub>2</sub>	25,5	0,5	0,5	-0,9
Al	10,2	1,9	1,9	2,2
В	6,4	4,3	4,3	4,5
CI	83,4	-1,3	-1,4	-1,4
С	29,1	3,8	3,7	3,6
F	78,4	-1,6	-1,7	-0,3
Li	14,3	-11,4	-11,4	-7,4
Na	12,6	-9,4	-9,4	-6,6
0	33,7	2,4	2,4	3,3
Р	17,2	2,6	2,6	2,0
Si	31,9	0,9	0,8	1,1
S	47,9	0,2	0,2	0,0

**Tabela S.4:** Experimental e Calculado afinidades protônica (AP) em kcal mol<sup>-1</sup>, Para o conjunto teste do G3.  $\Delta$ G3CEP(MP2) e  $\Delta$ G3(MP2) é a diferença entre experimental e calculado. Opt e nor refere-se aos cálculos usando otimização e sem otimização do termo HLC.

Espécies	AP <sup>a</sup> (exp)	∆G3CEP(MP2) (nor)	∆G3CEP(MP2) (opt)	∆G3(MP2)
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	152,3	-0,4	-0,4	-0,2
H <sub>2</sub>	100,8	1,6	1,6	1,2
H <sub>2</sub> O	165,1	1,4	1,4	1,9
HCI	133,6	0,8	0,8	0,5
$NH_3$	202,5	-0,7	-0,7	-0,3
$PH_3$	187,1	-0,1	-0,1	1,1
SH <sub>2</sub>	168,8	1,6	1,6	0,9
SiH₄	154.0	0.3	0.3	0.9
**Tabela S.5:** Experimental e Calculado energia de atomização (D<sub>0</sub> (0K)), entalpia de formação ( $\Delta_f H^{\circ}$  (298 K)), potencial de ionização (IP), afinidade eletrônica (EA) e afinidade protônica (PA) para moléculas contendo átomos não transitivos do 3° período, usando o conjunto de teste do método G3(MP2) e G3CEP(MP2).  $\Delta$ G3CEP(MP2) e  $\Delta$ G3(MP2) é a diferença entre experimental e calculado. Opt e nor refere-se aos cálculos usando otimização e sem otimização do termo HLC.

$\begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $
$ \begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$
$ \begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$
AsH <sub>3</sub> 206,0 3,0 3,0 0,2   AsH 64,6 -0,9 -0,9 -0,7
AsH 64,6 -0,9 -0,9 -0,7
DBI 103,5 1,5 1,5 0,3
Br <sub>2</sub> 45,4 1,6 1,6 0,4
BrCl 51,5 0,9 0,8 0,1
BrF 58,9 0,6 0,5 1,5
BrO 55,3 1,0 0,9 2,3
CH <sub>3</sub> Br 358,2 1,6 1,5 -0,1
GaCl 109,9 -3,6 -3,7 -1,9
GeH <sub>4</sub> 270,5 4,0 3,9 -3,1
GeO 155,2 -6,2 -6,3 -4,0
GeS <sub>2</sub> 191,7 1,4 1,3 -4,0
HBr 86,5 -0,7 -0,8 -0,4
K <sub>2</sub> 12,6 -2,6 -2,6 -2,9
KBr 90,5 0,7 0,7 0,0
KCI 101,0 -0,6 -0,6 -0,6
KrF <sub>2</sub> 21,9 2,6 2,5 3,2
NaBr 86,2 -0,8 -0,9 -1,9
SeH <sub>2</sub> 153,2 0,3 0,3 0,1
SeH 74,3 0,7 0,6 1,0
$\Delta H_{f}^{0} = C_{2}H_{3}Br = 18,9 = 1,4 = 1,3 = 2,5$
$C_2H_5Br$ -14,8 -2,1 -2,1 0,9
$(290   C_3H_6Br_2   -1/, 1   -1, 3   -1, 4   2, 2$
K) $C_{3}H_{7}Br$ -23,8 -4,1 -4,2 0,1
$C_5H_8Br_2 -13,1 -4,2 -4,3 0,7$
$C_6H_{13}Br$ -35,4 -7,8 -7,9 0,9
$C_6H_5Br$ 25,2 -0,1 -0,2 2,9
$OU_{3}BF - I0,0 I,0 I,0 3,2$
$G_{3}B_{1}$ -100,0 1,0 1,0 1,0 1,3
$CHF_2DI -101,0 0,0 0,0 0,0 0,0$
$- \frac{100012}{1000000000000000000000000000000$
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$
$G_{a} = \frac{1822}{27} = \frac{182}$
K 100.1 6.3 6.3 0.4

	Kr	322.8	2.8	2.7	0.7
	Se	224,9	3,5	3,4	1,9
	AsH <sub>2</sub>	217,8	0,1	0,0	-1,1
	AsH	222,3	-0,3	-0,3	-3,5
	Br2	242,6	1,7	1,6	-4,4
	BrF	271,7	2,4	2,3	-2,4
	HBr	268,9	3,1	3,0	-2,9
	HOBr	245,3	0,7	0,6	-0,7
	NaBr	191,6	-3,7	-3,8	-5,7
	SeH <sub>2</sub>	228,0	2,4	2,3	0,0
	SeH	227,0	5,8	5,7	3,5
EA	Br	77,6	0,3	0,3	-1,3
	Ge	28,4	1,5	1,4	-0,2
	K	11,5	-6,0	-6,1	-4,9
	BrO	54,4	-2,0	-2,0	-3,2
	SeH	51,0	-1,1	-1,1	-3,0
PA	CH₃Br	157,3	-1,5	-1,5	-0,2
	HBr	322,6	-2,3	-2,3	-0,4

(a) dados da ref [25,26] do capítulo 4.