

Estudo Teórico da Afinidade por Próton de Sistemas Moleculares como Metodologia de Desenvolvimento de Funções de Bases Atômicas.

*Maurício Chagas da Silva¹ (PG), Nelson Henrique Morgon² (PQ).

1-2 IQ/UNICAMP, caixa postal: 6154, CEP: 13083-970 mcsilva@igm.unicamp.br

Palavras Chave: Funções de Base, Coordenada Geradora, ECP.

Introdução

Conjuntos de bases atômicas adaptadas ao ECP-SBKJC^[1] foram obtidos segundo o método da coordenada geradora^[2] e validadas através do estudo teórico da afinidade por próton (AP) em fase gasosa de diversos sistemas moleculares neutros e aniônicos, tais como $H, H_2, F^-, HF, Cl^-, HCl, Br^-, HBr, OH^-, H_2O, SH^-, H_2S, CH_2F^-, CH_3F, CH_2Cl^-, CH_3Cl, CH_2Br^-, CH_3Br, CH_3O^-, CH_3OH, CH_3S^-, CH_3SH, PH_2^-, PH_3, NH_2^-, NH_3$ entre outros.

Através desse estudo, avaliou-se a metodologia de desenvolvimento dos conjuntos de base adotada bem como a qualidade desses conjuntos frente a diversas metodologias teórica empregadas (QCISD(T),MP2,B3LYP,B3PW91) no cálculo da AP. Esse estudo permitiu estudar a influência da AP como parâmetro de controle no desenvolvimento de conjuntos de base, visando o posterior uso desses conjuntos em cálculos *ab-initio* e de DFT de estrutura eletrônica molecular.

Resultados e Discussão

Utilizando-se o MCG^[2] e o pacote computacional GAUSSIAN-98, obteve-se conjuntos de bases do tipo (7S5P1D+SBKJC) os quais foram contraídos para [4111/311/1+SBKJC]. A esses conjuntos de base contraídos foram adicionadas funções extras difusas *s* e *p* formando um conjunto denominado **B₀**. Ao conjunto **B₀** foram adicionadas mais duas funções, uma *d* e uma *f*, formando assim o conjunto **B₁**. As energias eletrônicas foram estimadas segundo três diferentes métodos proposto(I,II e III). O método *I* utiliza uma estimativa da energia QCISD(T)/B₁/MP2/B₀, o método *II* utiliza a energia B3LYP/B₁/B3LYP/B₀ e o *III* utiliza a energia B3PW91/B₁/B3PW91/B₀ para calcular a AP dos sistemas químicos estudados.

Os desvios obtidos com a metodologia *I* proposta se encontram na faixa aceitável de ± 10 kJ/mol, os quais se aproximam dos valores obtidos com o método padrão **G3^[3]** implementado no pacote GAUSSIAN-98. Na Tabela (1), podem ser vistos alguns casos estudados, onde se observa uma proximidade dos desvios do método *I*, utilizando bases MCG+SBKJC, e do G3, com exceção à AP do ânion H. Nesse caso o método proposto *I* com os 29^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química

conjuntos de bases desenvolvidas se mostrou mais preciso.

Tabela 1. Desvios absolutos em kJ/mol obtidos para o cálculo da AP de alguns sistemas estudados nos métodos de propostos (I,II,III) e padrões (G3^[3],G3B3^[3])

Espécie	I	II	III	G3	G3B3
H^+	4	0	7	26	24
H_2	2	4	5	8	7
OH^+	1	7	8	2	1
H_2O	1	3	13	2	12
CH_3^+	1	1	12	4	6
NH_2^+	1	2	15	1	1
BH_2^+	3	6	11	2	1

Contudo as metodologias de DFT (G3B3,II e III) empregadas apresentaram desvios considerável em alguns casos. Comparando os desvios absolutos da AP obtida com os métodos propostos, tem-se que os conjuntos de base desenvolvidos (**B₀** e **B₁**) se mostraram mais eficientes (precisos) quando métodos *ab-initio* são empregados ou quando o funcional B3LYP foi utilizado.

Conclusões

O estudo da AP de alguns sistemas moleculares mostrou-se eficaz na construção de conjuntos de bases atômicas adaptadas a ECP, pois os desvios obtidos no cálculo da AP desses sistemas químicos estão intimamente ligados à qualidade das funções de base. Observou-se que para alguns casos há influência do nível de teoria empregado como nos casos empregando DFT.

Agradecimentos

Silva, M. C. agradece ao fomento da CAPES e ao IQ/UNICAMP pela infra-estrutura cedida.

¹ Stevens, W.J. e Kraus, H. B., *J. Chem. Phys.* **1984**, 81, 6026.

² Costa, H. F. M.; Simas, A. M.; Smith, V. H. e Trsic, M. *Chem. Phys. Lett.* **1992**, 192, 195.

³ Pople, J. A.;Head-Gordon, M.;Fox, D. J.; Raghavachari, K. e Curtiss, L. A. *J. Chem. Phys.* **1989**, *90*, 5622.