

## Utilização de modelos empíricos no estudo de métodos de cálculos.

Gabriel Heerdt (PG)\*, Nelson H. Morgon (PQ). \*gabheerdt@iqm.unicamp.br.

Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP; CEP 13083-970, Sala H-306.

Palavras Chave: planejamento fatorial, métodos compostos, energia de ionização.

### Introdução

O estudo de propriedades específicas de algumas moléculas torna-se muito importante no processo de validação de métodos utilizados em química teórica<sup>1</sup>.

Esse trabalho tem por objetivo determinar o melhor método composto, a partir de um planejamento fatorial 2<sup>4</sup>, realizando-se as correções empíricas (escalonamento ZPE e HLC), visando-se obter as melhores respostas para Energia de Ionização (EI) de um grupo de 50 moléculas contendo átomos de H, C, N, O e F.

### Resultados e Discussão

Todos os cálculos foram realizados com o programa Gaussian03<sup>2</sup> e os valores obtidos para EI comparados com dados experimentais<sup>3</sup>.

Na Tabela 1 são apresentados os níveis do planejamento fatorial realizado.

**Tabela 1:** Níveis para o planejamento fatorial 2<sup>4</sup>.

|          |              | -           | +          |
|----------|--------------|-------------|------------|
| Fatores: | 1 – Método 1 | MP2         | B3LYP      |
|          | 2 – Base DZV | cc-pVDZ     | 6-31g*     |
|          | 3 – Base TZV | aug-cc-pVTZ | 6-311++g** |
|          | 4 – Método 2 | CCSD(T)     | QCISD(T)   |

A partir das respostas de erro médio absoluto para EI, obtidas pode-se analisar os efeitos e determinar quais são significativos, e então escolher o melhor nível que será utilizado no processo das correções empíricas. Na Figura 1 é apresentado o gráfico normal dos efeitos onde pode ser observado seus respectivos valores e também quais são significativos.

Percebe-se claramente que somente os efeitos principais 1, 2, 3 e a interação 12 são significativos num nível de 95% de confiança. Sendo assim o ensaio escolhido para realizar os estudos subsequentes consiste dos seguintes cálculos:

**Otimização e Frequência:** B3LYP/cc-pVDZ.

**Energia:** QCISD(T)/cc-pVDZ.

**Energia:** B3LYP/6-311++g\*\*.

Na busca pelos valores ótimos para as correções empíricas, escalonamento de ZPE e HLC, utilizou-se da superfície de resposta para um

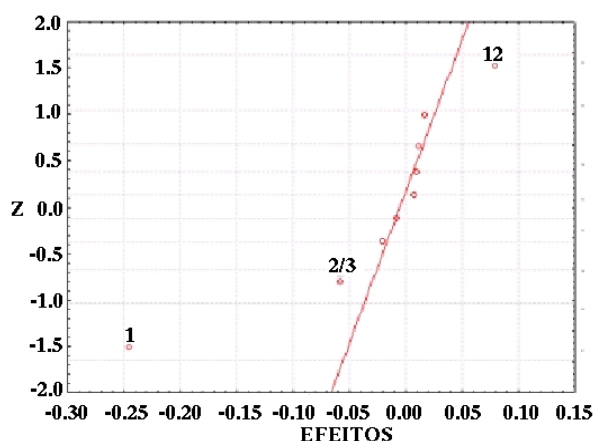
modelo quadrático<sup>4</sup>. O modelo descreve satisfatoriamente o sistema já que existe uma boa concordância entre os valores observados e previstos e a variação explicada pela regressão quadrática é de 98,96%.

Segue abaixo os valores ótimos para as correções bem como o erro médio absoluto para EI:

**Escalaonamento de ZPE:** 1,0876.

**HLC (mhartree):** 9,1155 \* n° elétrons alpha.

**Erro médio absoluto para EI (eV):** 0,0727.



**Figura 1:** Gráfico normal dos efeitos.

### Conclusões

Pode-se comprovar a melhora significativa das respostas ao utilizar-se o método B3LYP ao invés do MP2, já para o restante das variáveis não observa-se significativa importância de variação dos níveis. No processo de obtenção dos valores ótimos para escalonamento de ZPE e HLC o modelo quadrático foi validado, pois descreve de maneira satisfatória o sistema em estudo.

### Agradecimentos

CAPES, CNPQ, FAPESP e IQ/UNICAMP.

1 Curtis, L. A.; Redfern, P. C.; Ragavachari, K.; Rassolov, V. e Pople, J. A. J. Chem. Phys. 1999, 110, 4703.

2 GAUSSIAN – <http://www.gaussian.com/>

3 NIST WEBBASE – <http://webbook.nist.gov/chemistry/>

4 BRUNS, R. E.; SCARMINIO, I. S.; BARROS, B. N. Como fazer experimentos. Editora UNICAMP, Campinas-SP, 2007.