



CARLOS MURILO ROMERO ROCHA

**DESENVOLVIMENTO E APLICAÇÃO DE MÉTODOS
QUÂNTICOS COMPOSTOS BASEADOS NA TEORIA G3
PARA O ESTUDO DE PROPRIEDADES ATÔMICAS,
MOLECULARES E MECANISMO REACIONAL DE
NITRAÇÃO DO FENOL**

CAMPINAS

2013



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE QUÍMICA

CARLOS MURILO ROMERO ROCHA

DESENVOLVIMENTO E APLICAÇÃO DE MÉTODOS
QUÂNTICOS COMPOSTOS BASEADOS NA TEORIA G3
PARA O ESTUDO DE PROPRIEDADES ATÔMICAS,
MOLECULARES E MECANISMO REACIONAL DE
NITRAÇÃO DO FENOL

ORIENTADOR: PROF. DR. ROGÉRIO CUSTODIO

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO APRE-
SENTADA AO INSTITUTO DE QUÍMICA
DA UNICAMP PARA A OBTENÇÃO DO
TÍTULO DE MESTRE EM QUÍMICA NA
ÁREA DE FÍSICO-QUÍMICA.

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO FINAL DA DISSERTAÇÃO DEFENDIDA
POR CARLOS MURILO ROMERO ROCHA, E ORIENTADA PELO PROF. DR. ROGÉRIO
CUSTODIO.

Assinatura do Orientador

CAMPINAS

2013

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA POR DANIELLE DANTAS DE SOUSA -
CRB8/6490 - BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE QUÍMICA DA UNICAMP**

R582d	<p>Rocha, Carlos Murilo Romero (1988-). Desenvolvimento e aplicação de métodos quânticos compostos baseados na teoria G3 para o estudo de propriedades atômicas, moleculares e mecanismo reacional de nitração do fenol / Carlos Murilo Romero Rocha – Campinas, SP: [s.n.], 2013.</p> <p>Orientador: Rogério Custodio.</p> <p>Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química.</p> <p>1. Teorias Gaussian-n. 2. G3(MP2)B3. 3. Pseudopotencial. 4. Nitração. I. Custodio, Rogério. III. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química. IV. Título.</p>
-------	---

Informações para Biblioteca Digital

Título em inglês: Development and application of composite quantum methods based on G3 theory for the study of atomic, molecular properties and phenol nitration mechanism

Palavras-chave em inglês:

Gaussian-n theory
G3(MP2)B3
Pseudopotential
Nitration

Área de concentração: Físico-Química

Titulação: Mestre em Química na área de Físico-Química

Banca examinadora:

Rogério Custodio [Orientador]
Paulo Fernando Bruno Gonçalves
Nelson Henrique Morgon

Data de defesa: 10/07/2013

Programa de pós-graduação: Química

Aos meus pais.

Agradecimentos

Agradeço à minha família, em especial meus pais, Clezia e Antônio, e meu irmão, Eduardo, pelo amor, companheirismo e apoio nas horas mais difíceis.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Rogério Custodio pelos ensinamentos e amizade. Agradecerei sempre por compartilhar sua vasta experiência e conhecimento, os quais levarei comigo a vida toda.

À Simone pelo carinho, compreensão, apoio, e, cuja presença só traz felicidade e paz de espírito à minha vida.

Ao meu grande amigo, Douglas, sem o qual grande parte das dificuldades seriam bem mais árduas de serem superadas.

Aos demais colegas de trabalho, Maurício, Gabriel, Wagner e Arnaldo.

Aos Professores Drs. Paulo Marcos Donate e Mirela Inês de Sairre por terem proporcionado um enorme aprendizado no início de uma vasta caminhada.

Aos demais amigos que, embora não citados aqui, nunca serão esquecidos.

Ao Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP, e, ao Departamento de Química da Faculdade de Filosofia Ciências e Letras de Ribeirão Preto - USP.

À banca, pela atenção.

Às agências de fomento, CNPQ, FAPESP e CAPES pelas bolsas de Mestrado e Iniciação Científica.

*“... o erro vulgar consiste em confundir o desejar com o querer.
O desejo mede obstáculos; a vontade vence-os.”*

Alexandre Herculano

Curriculum Vitae

Dados Pessoais

- Nome: Carlos Murilo Romero Rocha
- Data e Local de Nascimento: 09/05/1988 - Ribeirão Preto - São Paulo.

Educação

- Colégio Nossa Senhora Auxiliadora, Ensino Fundamental, Ribeirão Preto - SP, 2002.
- Colégio COC, Ensino Médio, Ribeirão Preto - SP, 2005.
- Universidade de São Paulo - USP, Ribeirão Preto - SP, Bacharelado em Química, 2011.
- Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP, Campinas - SP, Mestrado em Química, 2013.

Iniciação Científica

2009 – 2010: Laboratório de Síntese Orgânica, Universidade de São Paulo, Brasil.

- Planejamento e elaboração de rotas sintéticas para obtenção de novos ligantes para Receptores Nucleares de Hormônios Tireoidianos.

2010 – 2011: Research Institute for Medicines and Pharmaceutical Sciences, Universidade de Lisboa, Portugal.

- Avaliação computacional de ligantes policíclicos heteroaromáticos na estabilização de estruturas G-quadruplexo Teloméricas e inibição da enzima Telomerase em células cancerígenas.

Formação Complementar

- Química Heterocíclica Fundamental, Faculdade de Ciências Farmacêuticas de Ribeirão Preto - USP, 2010.
- Química dos Produtos Naturais, Universidade de Lisboa - UL, Portugal, 2011.
- Química dos Glúcidos, Universidade de Lisboa - UL, Portugal, 2011.
- Curso "Estrutura Eletrônica de Compostos de Coordenação", Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP, Prof. André Luiz Barboza Formiga, 2012.

- Curso "*Multiconfigurational Quantum Chemistry: Theory and Applications in Coordination Chemistry*", Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP, Prof.^a Kristine Pierloot (Universidade de Leuven), 2013.

Congressos e Simpósios

- 17^o SIICUSP - Simpósio Internacional de Iniciação Científica da USP, 2009.
- 17^o Encontro da SBQ - Regional Interior Paulista Waldemar Saffiotti, 2009.
- 32^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2009.
- 33^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2010.
- XXXVIII Congress of Theoretical Chemists of Latin Expression - QUITEL, 2012.

Ocupação

- Bolsista de Iniciação Científica, CNPQ, 01/08/2008 - 31/02/2010
- Bolsista de Iniciação Científica, FAPESP, 1/03/2010 - 31/06/2011
- Programa de Bolsas Luso-Brasileiras Santander Universities, 1/09/2010 - 1/02/2011
- Bolsista de Mestrado, CNPQ, 01/08/2011 - 31/07/2013

Resumos em Congressos

- Rocha, C. M. R.; Custodio, R. *Theoretical study of reaction mechanism of phenol nitration by acetyl nitrate in presence of silica catalytic surface*. XXXVII Congress of Theoretical Chemists of Latin Expression, 2012, Natal - RN, Brasil.
- Rocha, C. M. R.; Pereira, D. H.; Custodio, R.; Morgon, N. H. *Implementation of pseudopotential in the G3(MP2B3) and G4(MP2) theories for molecules containing first-, second- row atoms*. 22nd International Conference on Chemical Thermodynamics (ICCT), 2012, Búzios - RJ, Brasil.
- Rocha, C. M. R.; Previde, D.; Sairre, M. I.; Donate, P. M. *Novo método para a síntese de butirrolactonas análogos do Fator-I*. 32^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2009, Fortaleza - CE, Brasil.
- Rocha, C. M. R.; Sairre, M. I.; Donate, P. M. *Síntese do GC-1 e do NH-3: Dois potentes ligantes de receptores nucleares de hormônios tireoidianos*. 17^o SIICUSP - Simpósio Internacional de Iniciação Científica da USP, 2009, Ribeirão Preto - SP, Brasil.

Resumo

DESENVOLVIMENTO E APLICAÇÃO DE MÉTODOS QUÂNTICOS COMPOSTOS BASEADOS NA TEORIA G3 PARA O ESTUDO DE PROPRIEDADES ATÔMICAS, MOLECULARES E MECANISMO REACIONAL DE NITRAÇÃO DO FENOL

No presente trabalho o pseudopotencial CEP foi implementado na teoria G3(MP2)B3 e a adaptação denominada G3CEP(MP2)B3. Tal método foi aplicado no estudo de 247 entalpias padrão de formação, 104 energias de ionização, 63 afinidades eletrônicas, 10 afinidades protônicas e 22 energias de atomização de um conjunto de moléculas contendo elementos representativos do 2º, 3º e 4º períodos da tabela periódica, totalizando 446 dados termoquímicos. Os desvios absolutos médios, em relação aos dados experimentais, foram 1,60 kcal mol⁻¹ e 1,41 kcal mol⁻¹ para as teorias G3CEP(MP2)B3 e G3(MP2)B3, respectivamente, com reduções de 10-40% nos tempos de CPU com a implementação do pseudopotencial CEP. Além disso, a avaliação de outras propriedades tais como cargas atômicas, momentos de dipolo e energias de orbitais HOMO resultou em desvios absolutos médios, em relação ao método G3(MP2)B3 original, de 0,203 *e*, 0,044 *D* e 0,002 *E_h*, respectivamente. Outro objetivo do presente trabalho foi a aplicação do método G3CEP(MP2)B3 no estudo do mecanismo de nitração do fenol, em fase gasosa, promovida pelo eletrófilo NO₂⁺. Tal avaliação mecanística evidenciou-nos a ocorrência de transferências eletrônicas do sistema π aromático ao íon nitrônio em etapas que precedem a formação do complexo-σ, resultados que são convergentes à hipótese do mecanismo SET (*Single Electron Transfer*). Além do mecanismo de substituição eletrofílica aromática, o presente estudo evidenciou a ocorrência, em fase gasosa, de caminhos reacionais alternativos, através dos quais a transferência da espécie O⁺ ao sistema π aromático do fenol seria observada. As excelentes concordâncias entre a teoria G3CEP(MP2)B3 e os demais métodos Gn mais acurados (como G3(MP2)B3, G3CEP e G3) na previsão de barreiras de ativação, revelou-nos interessantes perspectivas quanto à aplicabilidade da teoria G3CEP(MP2)B3 na determinação mecanística de reações orgânicas, bem como na previsão acurada de barreiras rotacionais internas, frente a reduzidos custos computacionais.

Palavras-chave: Teorias Gaussian-n, G3(MP2)B3, Pseudopotencial, Nitração.

Abstract

DEVELOPMENT AND APPLICATION OF COMPOSITE QUANTUM METHODS BASED ON G3 THEORY FOR THE STUDY OF ATOMIC, MOLECULAR PROPERTIES AND PHENOL NITRATION MECHANISM

In this work, the CEP (*Compact Effective Potential*) pseudopotential was adapted in the G3(MP2)B3 theory providing a theoretical alternative referred to as G3CEP(MP2)B3 for calculations involving second-, third-, and fourth-row representative elements. The G3CEP(MP2)B3 theory was applied in the study of 247 standard enthalpies of formation, 104 ionization energies, 63 electron affinities, 20 proton affinities and 22 atomization energies of a test set comprising 446 experimental energies. The total mean absolute deviation was 1.60 kcal mol⁻¹ for G3CEP(MP2)B3 theory against 1.41 kcal mol⁻¹ from all-electron G3(MP2)B3 calculations, with reductions of 10-40% in CPU time for the implemented theory. Furthermore, the assessment of other properties such as atomic charges, dipole moments and *highest occupied molecular orbital* (HOMO) energies resulted in mean absolute deviations, compared with those predicted by the original G3(MP2)B3 theory, of 0.203 *e*, 0.044 *D* and 0.002 *E_h*, respectively. In addition to the adaptation and assessment of G3CEP(MP2)B3 theory, the purpose of this work was also the application of the implemented theory in the study of phenol nitration mechanism, in gaseous phase, promoted by NO₂⁺ electrophile. The mechanistic evaluation at G3CEP(MP2)B3 level showed the occurrence of a single-electron-transfer step from aromatic π-system to the nitronium ion prior to the σ-complex formation, in agreement with the SET (*Single Electron Transfer*) mechanism. Besides electrophilic aromatic substitution reaction, the present work provided insights into alternative reaction mechanisms through which O⁺ species are transferred to the phenol aromatic π-system. Excellent agreement between G3CEP(MP2)B3 theory and other more accurate G_n theories (for instance G3(MP2)B3, G3 and G3CEP) in predicting activation barriers showed that the implemented theory would be a useful tool in the study of reaction mechanisms and also for predicting internal rotational barriers with a significantly reduced computational cost.

Keywords: Gaussian-n Theory, G3(MP2)B3, Pseudopotential, Nitration.

Índice

Lista de Tabelas	xxi
Lista de Figuras	xxiii
1 Introdução	1
2 Objetivos	7
3 Metodologia	9
3.1 A teoria G3(MP2)B3	9
3.2 Pseudopotencial CEP (<i>Compact Effective Potential</i>)	11
3.2.1 Pseudo-orbitais de valência (χ_{li})	11
3.2.2 O Potencial Efetivo de Carço (V_l^{eff})	12
3.3 Propriedades Termoquímicas	13
3.3.1 Entalpias Padrão de Formação ($\Delta_f H^0$)	13
3.3.2 Afinidades Eletrônicas (AE_0)	15
3.3.3 Afinidades Protônicas (AP_0)	15
3.3.4 Energias de Ionização (EI_0)	16
3.4 Implementação do Pseudopotencial CEP na teoria G3(MP2)B3	17
4 Resultados e Discussão	23
4.1 Cálculo das Propriedades Termoquímicas	23
4.1.1 Elementos do 2º e 3º períodos da Tabela Periódica	23
4.1.2 Elementos representativos do 4º período da Tabela Periódica	41
4.1.3 Performance geral e tempos de CPU	45
4.2 Aplicação da teoria G3CEP(MP2)B3 no estudo do mecanismo reacional de nitração do fenol	49
5 Conclusões	57
Referências	59

Apêndices	65
Apêndice A Conjunto de Base GCEP-31G(d)	65
Apêndice B Conjunto de Base G3CEPMP2large	73

Lista de Tabelas

3.1	Correções spin-órbita (em mE_h) para elementos do 2º e 3º períodos, e para elementos representativos do 4º período da tabela periódica e moléculas que os contêm.	10
3.2	Entalpias padrão de formação experimentais a 0K para átomos em estado gasoso e as respectivas correções a 298,15K (em kcal mol ⁻¹).	14
3.3	Parâmetros de Escala ótimos (ζ_{opt}) obtidos para o método G3CEP(MP2)B3, bem como os oriundos da teoria G3CEP.	18
3.4	Conjunto de base G3MP2large original e adaptado para o átomo de Fósforo.	20
3.5	Parâmetros da correção de alto nível otimizados para o método G3CEP(MP2)B3, os oriundos da teoria G3CEP, bem como os parâmetros originais (entre parêntesis) para ambos os métodos (em mE_h).	21
4.1	Entalpias padrão de formação experimentais (em kcal mol ⁻¹) e calculadas para o conjunto de 236 compostos contendo elementos do 2º e 3º períodos. Δ G3CEP(MP2)B3-org, Δ G3CEP(MP2)B3 e Δ G3(MP2)B3 representam a diferença entre entalpias padrão de formação experimentais e calculadas com as teorias G3CEP(MP2)B3-org, G3CEP(MP2)B3 e G3(MP2)B3, respectivamente.	25
4.2	Energias de ionização experimentais (em kcal mol ⁻¹) e calculadas para o conjunto de 87 espécies contendo elementos do 2º e 3º períodos. Δ G3CEP(MP2)B3 e Δ G3(MP2)B3 representam a diferença entre energias de ionização experimentais e calculadas com as teorias G3CEP(MP2)B3 e G3(MP2)B3, respectivamente.	36
4.3	Afinidades eletrônicas experimentais (em kcal mol ⁻¹) e calculadas para o conjunto de 58 espécies contendo elementos do 2º e 3º períodos. Δ G3CEP(MP2)B3 e Δ G3(MP2)B3 representam a diferença entre afinidades eletrônicas experimentais e calculadas com as teorias G3CEP(MP2)B3 e G3(MP2)B3, respectivamente.	39
4.4	Afinidades protônicas experimentais (em kcal mol ⁻¹) e calculadas para o conjunto de 8 compostos contendo elementos do 2º e 3º períodos. Δ G3CEP(MP2)B3 e Δ G3(MP2)B3 representam a diferença entre afinidades protônicas experimentais e calculadas com as teorias G3CEP(MP2)B3 e G3(MP2)B3, respectivamente.	41

4.5	Energias de atomização (D_0), entalpias padrão de formação ($\Delta_f H^0$), energias de ionização (EI_0), afinidades eletrônicas (AE_0) e afinidades protônicas (AP_0) experimentais (em kcal mol ⁻¹) e calculadas para o conjunto de 57 espécies contendo elementos representativos do 4 ^o período. $\Delta G3CEP(MP2)B3-org$, $\Delta G3CEP(MP2)B3$ e $\Delta G3(MP2)B3$ representam a diferença entre os dados experimentais e calculados com as teorias G3CEP(MP2)B3-org, G3CEP(MP2)B3 e G3(MP2)B3, respectivamente.	43
4.6	Redução no tempo de CPU, em porcentagem, para cada etapa do cálculo G3CEP(MP2)B3 em relação ao método G3(MP2)B3.	47
4.7	Cargas NPA obtidas para os fragmentos de cada intermediário.	51
4.8	Barreiras de ativação calculadas com os métodos G3CEP(MP2)B3, G3(MP2)B3, G3CEP e G3.	54

Lista de Figuras

1.1	O mecanismo de Ingold-Hugues.	4
1.2	O mecanismo modificado de Olah.	5
1.3	O mecanismo de transferência mono-eletrônica (SET).	5
4.1	Desvios absolutos médios, em relação aos dados termoquímicos experimentais, obtidos com as teorias G3CEP(MP2)B3 e G3(MP2)B3 em um conjunto de 389 compostos contendo elementos do 2º e 3º períodos. Na parte superior está mostrado o número de compostos referentes a cada propriedade termoquímica considerada.	23
4.2	Histogramas dos desvios obtidos para o cálculo de 236 entalpias padrão de formação de compostos contendo elementos do 2º e 3º períodos. Os conjuntos de dados representam os resultados obtidos com: (a) a teoria G3CEP(MP2)B3 utilizando os parâmetros da correção HLC não otimizados (G3CEP(MP2)B3-org), (b) a teoria G3CEP(MP2)B3, e (c) a teoria G3(MP2)B3 original.	34
4.3	Desvios absolutos médios, em relação aos dados termoquímicos experimentais, obtidos com as teorias G3CEP(MP2)B3 e G3(MP2)B3 em um conjunto de 57 compostos contendo elementos representativos do 4º período. Na parte superior está mostrado o número de compostos referentes a cada propriedade termoquímica considerada.	41
4.4	Desvios absolutos médios, em relação aos dados termoquímicos experimentais, obtidos com as teorias G3CEP(MP2)B3 e G3(MP2)B3 em todo o conjunto de 446 compostos contendo elementos representativos do 2º, 3º e 4º períodos. Na parte superior está mostrado o número de compostos referentes a cada propriedade termoquímica considerada.	45
4.5	Histogramas dos desvios obtidos para o cálculo de 446 dados termoquímicos, incluindo energias de atomização (D_0), entalpias padrão de formação ($\Delta_f H^0$), energias de ionização (EI_0), afinidades eletrônicas (AE_0) e afinidades protônicas (AP_0) de moléculas contendo elementos representativos do 2º, 3º e 4º períodos. Os conjuntos de dados representam os resultados obtidos com: (a) a teoria G3CEP(MP2)B3, (b) a teoria G3(MP2)B3 original.	46
4.6	Curva de Energia Potencial para a nitração do fenol em estado gasoso e a temperatura de 298,15K.	50
4.7	Mecanismo proposto para a obtenção dos produtos <i>orto</i> e <i>para</i> nitrados.	50
4.8	Estrutura dos intermediários iniciais.	51

4.9	Estrutura dos estados de transição TS-SET-<i>ipso</i> e TS-SET-<i>p</i>	52
4.10	Estrutura dos complexos- σ	53
4.11	Estrutura dos estados de transição TS-<i>o</i> e TS-<i>p</i>	53
4.12	Estrutura dos produtos.	55
4.13	Estrutura dos produtos alternativos.	55

1. Introdução

Parte A

Combinações de diferentes métodos *ab initio* com conjuntos de base específicos têm sido extensamente utilizadas na obtenção de propriedades atômicas e moleculares com alta precisão. Tais modelos teóricos, usualmente referidos métodos compostos, consistem em procedimentos práticos para a obtenção de energias eletrônicas baseando-se em estratégias aditivas e/ou extrapolativas. Dessa forma, as energias resultantes são comparáveis, porém com reduzidos custos computacionais, em relação àquelas obtidas por cálculos mecânico-quânticos mais sofisticados e computacionalmente mais dispendiosos [1, 2].

Diversos métodos compostos baseando-se em distintas abordagens teóricas estão presentes na literatura [2]. Dentre tais modelos destacam-se as teorias Gaussian-n ($n = 1, 2, 3$ e 4) desenvolvidas inicialmente por Pople, Curtiss e colaboradores [3–16], os métodos CBS (*Complete Basis Set*) propostos por Petersson e colaboradores [17–19], bem como os métodos Weizmann (W1–4) desenvolvidos por Martin e colaboradores [20–22].

Por serem menos dispendiosas computacionalmente e de fácil implementação, as teorias Gaussian-n ($n = 1, 2, 3$ e 4) estão entre os métodos compostos mais utilizados na predição acurada de propriedades termoquímicas tais como: energias de ionização (EI_0), afinidades eletrônicas (AE_0), entalpias padrão de formação ($\Delta_f H^0$) e afinidades protônicas (AP_0) cujos desvios em relação aos dados experimentais são inferiores a 2 kcal mol^{-1} . As versões mais recentes das teorias Gaussian-n, ou simplesmente teorias Gn, são as famílias de métodos G3 e G4 [3–8, 11, 15] as quais foram introduzidas a partir de modificações nas teorias G1 [9] e G2 [10].

Na teoria G3 [3, 4, 11, 15], a energia final obtida pela combinação dos diferentes métodos *ab initio* (equação 1.1) é comparável a um cálculo em nível QCISD(T,full)/G3large, porém com redução significativa no tempo de computação e espaço em disco. O método utiliza

geometrias moleculares em nível MP2/6-31G(d) e, a energia final G3 (E_{G3}) é dada por:

$$E_{G3} = E[MP4/6 - 31G(d)//MP2/6 - 31G(d)] + \Delta E_{QCI} + \Delta E_+ + \Delta E_{2df,p} + \Delta E_{G3large} + E_{SO} + E_{ZPE'} + \Delta E_{HLC} \quad (1.1)$$

Os termos da equação 1.1 correspondem às seguintes correções na energia MP4/6-31G(d): (a) efeitos de correlação eletrônica além da teoria de perturbação de quarta ordem, $\Delta E_{QCI} = E[QCISD(T)/6 - 31G(d)] - E[MP4/6 - 31G(d)]$; (b) correções devido às contribuições de funções difusas, $\Delta E_+ = E[MP4/6 - 31 + G(d)] - E[MP4/6 - 31G(d)]$; (c) correções devido à funções de polarização adicionais, $\Delta E_{2df,p} = E[MP4/6 - 31G(2df, p)] - E[MP4/6 - 31G(d)]$; (d) correções devido aos efeitos da extensão do conjunto de base, $\Delta E_{G3large} = E[MP2/G3large] - E[MP2/6 - 31G(2df, p)] - E[MP2/6 - 31 + G(d)] + E[MP2/6 - 31G(d)]$; (e) correções na energia devido aos efeitos de acoplamento spin-órbita, E_{SO} ; (f) energia do ponto zero, $E_{ZPE'}$, obtida em nível HF/6-31G(d) e escalonada por um fator de 0,8929; (g) correções empíricas à energia *ab initio*, $\Delta E_{HLC} = -An_\beta - B(n_\alpha - n_\beta)$ para moléculas e $\Delta E_{HLC} = -Cn_\beta - D(n_\alpha - n_\beta)$ para átomos, onde o número de elétrons de valência α e β são iguais a n_α e n_β , respectivamente, e os parâmetros A , B , C e D são determinados de forma a se obter os menores desvios em relação aos dados experimentais.

Curtiss e colaboradores [11] testaram a teoria G3, em sua versão mais recente, frente a um conjunto de teste (conjunto G3/05 [11]) o qual compreende 454 dados termoquímicos experimentais de moléculas contendo elementos representativos do 2º, 3º e 4º períodos da tabela periódica. Tal método apresentou desvio absoluto médio, frente a todo conjunto considerado, de 1,13 kcal mol⁻¹, o que evidencia, portanto, a viabilidade do mesmo na previsão acurada de propriedades termoquímicas.

Apesar da redução nos custos computacionais com a implementação das teorias Gn, ainda assim, para sistemas com muitos elétrons, tais métodos compostos não são praticáveis. Em vista disso, métodos Gaussian-n utilizando teoria de perturbação de Møller-Plesset com ordem reduzida foram implementados visando à aplicabilidade em sistemas moleculares maiores [4, 5, 12–15].

Dentre tais métodos destaca-se a teoria G3(MP2) [4, 12, 15] cuja energia final é aproximada a um cálculo em nível QCISD(T,Frz)/G3MP2large, com reduções ainda maiores nos tempos de computação se comparados à teoria G3. O método utiliza geometrias moleculares em nível MP2/6-31G(d) e, a energia final G3(MP2) ($E_{G3(MP2)}$) é dada por:

$$E_{G3(MP2)} = E[QCISD(T, Frz)/6 - 31G(d)//MP2/6 - 31G(d)] + \Delta E_{G3MP2large} + E_{SO} + E_{ZPE'} + \Delta E_{HLC} \quad (1.2)$$

Os termos da equação 1.2 são similares à teoria G3 porém, as componentes ΔE_+ , $\Delta E_{2df,p}$ e $\Delta E_{G3large}$, mostradas na equação 1.1, são substituídas por apenas uma correção, $\Delta E_{G3MP2large} = E[MP2(Frz)/G3MP2large] - E[MP2(Frz)/6 - 31G(d)]$.

O método G3(MP2) foi testado, por Curtiss e colaboradores [4], frente a um conjunto de teste (conjunto G3/99 [4]) compreendendo 376 dados termoquímicos experimentais, e apresentou desvio absoluto médio de 1,31 kcal mol⁻¹. Além de moléculas contendo elementos do 2º e 3º períodos da tabela periódica, Curtiss e colaboradores [15] testaram a teoria G3(MP2) em um conjunto de 47 compostos contendo elementos representativos do 4º período (K, Ca, Ga-Kr), e o desvio absoluto médio foi similar ao obtido anteriormente (1,30 kcal mol⁻¹).

A acurácia de funcionais de troca-correlação no cálculo de geometrias moleculares de equilíbrio tem sido investigada em diversos estudos [23, 24]. Bauschlicher [23] avaliou o funcional híbrido B3LYP na previsão de 99 parâmetros geométricos experimentais de 53 moléculas do conjunto de teste G2 [10]. Os resultados mostraram menores desvios absolutos médios para geometrias oriundas de cálculos em nível B3LYP/6-31G(d) (0,013 Å e 0,62° para comprimentos e ângulos de ligações, respectivamente), além de menores custos computacionais, se comparados aos obtidos em nível MP2/6-31G(d) (desvios de 0,015 Å e 0,67° para comprimentos e ângulos de ligações, respectivamente).

Assim, variações de métodos G3 baseando-se em geometrias moleculares de equilíbrio e frequências vibracionais oriundas de cálculos utilizando o funcional híbrido B3LYP têm sido propostas. Tais métodos, denominados teorias G3B3 e G3(MP2)B3 [16], foram testados frente ao conjunto G2/97 [16], e apresentaram desvios absolutos médios de 0,99 e 1,25 kcal mol⁻¹, respectivamente.

Recentemente, Pereira e colaboradores [25, 26] implementaram o pseudopotencial CEP (*Compact Effective Potential*), desenvolvido por Stevens, Basch e Krauss [27, 28], na teoria G3. Tal método, referido como G3CEP, foi testado em um conjunto de 446 dados termoquímicos experimentais e apresentou desvio absoluto médio de 1,29 kcal mol⁻¹ contra 1,16 kcal mol⁻¹ do método G3 original porém, com reduções de 7-60% nos tempos de CPU.

A redução nos tempos de computação com a implementação das teorias G3(MP2) [4, 12, 15], G3(MP2)B3 [16], bem como a utilização de pseudopotenciais, por exemplo com a teoria G3CEP [25, 26], possibilitou o estudo acurado de propriedades termoquímicas, barreiras de ativação e mecanismos reacionais de uma ampla variedade de sistemas moleculares [29–39]. Contudo, ainda assim, a extensão dos mesmos continua a ser um fator limitante à utilização dos métodos Gaussian-n.

Parte B

Reações de substituição eletrofílica aromática são amplamente estudadas em toda a Química Orgânica, tanto sob o aspecto experimental quanto do ponto de vista teórico [40, 41]. Dentre tais reações, destaca-se a nitração eletrofílica aromática cujo estudo mecanístico desempenhou papel fundamental na elucidação da reatividade e seletividade de compostos arílicos, bem como na formulação de princípios básicos da Físico-Química Orgânica [40–42].

O mecanismo clássico de nitração aromática foi inicialmente proposto por Ingold e Hugues [43] os quais demonstraram a imprescindível atuação do íon nitrônio (NO_2^+) como eletrófilo reativo no meio reacional. Assim, conforme mostrado na Figura 1.1, o ácido nítrico (HNO_3), na presença de ácido sulfúrico (H_2SO_4), forma o íon NO_2^+ . Posteriormente, na etapa determinante da velocidade, o íon nitrônio reage com o composto aromático, resultando no intermediário de Wheland, íon arênio, ou, usualmente referido, complexo- σ [44]. Tal intermediário sofre rápida desprotonação, promovida por uma base de Lewis ($\text{B}:$), levando ao produto nitrado.

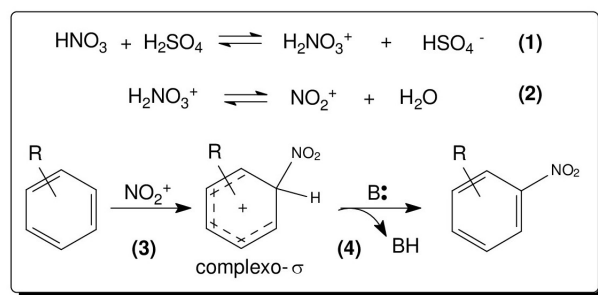


Figura 1.1: O mecanismo de Ingold-Hugues.

Assim, a formação do complexo- σ , bem como sua estabilidade, explicam os efeitos de orientação posicional obtida em tais reações de nitração, ou seja, a presença de grupos laterais (R) doadores de elétrons π e/ou σ , estabiliza o íon arênio formado, originando produtos nitrados nas posições *orto* e *para* em relação ao grupo R. Entretanto, grupos laterais (R) receptores de elétrons π e/ou σ , desestabilizam o íon arênio formado nas posições *orto* e *para* em relação ao grupo R, resultando nos produtos nitrados nas posições *meta* [40–42]. Além disso, diferenças na reatividade e, portanto, nas velocidades de nitração, de substratos aromáticos monossustituídos são atribuídos, segundo o mecanismo de Ingold-Hugues, aos distintos efeitos doadores ou aceptores de grupos substituintes no anel.

Modificações quanto ao mecanismo clássico de Ingold-Hugues foram propostas por Olah e colaboradores [45] os quais sugeriram a existência de um intermediário adicional cuja formação precederia a etapa de obtenção do complexo- σ , conforme mostrado na Figura 1.2.

Tal intermediário inicial foi considerado como um complexo tipo de Dewar, ou complexo- π [46, 47] cujo eletrófilo (NO_2^+) interage de forma fraca, e inespecífica com todo o sistema π aromático.

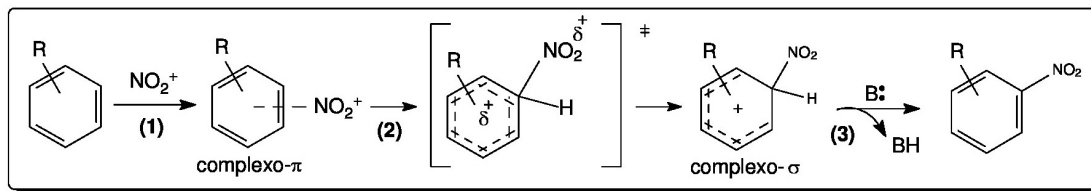


Figura 1.2: O mecanismo modificado de Olah.

Olah propôs que para substratos ativados, ou seja, aqueles que possuem grupos substituintes doadores de elétrons π e/ou σ , a etapa determinante da velocidade reacional consiste na formação do complexo- π . Contudo, para substratos desativados, ou seja, quando grupos substituintes receptores de elétrons π e/ou σ estão presentes, a etapa de obtenção do complexo- σ determinaria a velocidade reacional.

Além dos mecanismos propostos por Ingold-Hugues e Olah, Kenner [48] e Weiss [49] propuseram a existência de caminhos reacionais alternativos, através dos quais etapas de transferências mono-eletrônicas seriam observadas. Tal mecanismo foi confirmado posteriormente por Perrin [50] e Kochi [51].

Dessa forma, conforme ilustrado na Figura 1.3, o mecanismo SET (*Single Electron Transfer*) consiste na formação inicial de um Complexo de Transferência de Cargas (CTC), ou complexo do tipo π [52], o qual, subsequentemente a uma etapa de transferência mono-eletrônica, converte-se no par íntimo SET. Posteriormente, a recombinação do cátion-radical aromático e do radical NO_2 resulta no complexo- σ , a partir do qual obtém-se o produto nitro. Dessa forma, como proposto por Kochi [51], a etapa determinante da velocidade reacional consiste na formação do par íntimo SET.

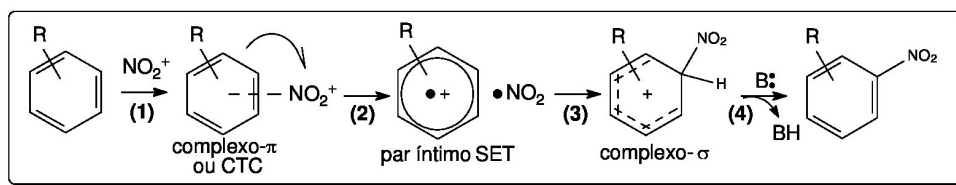


Figura 1.3: O mecanismo de transferência mono-eletrônica (SET).

Além de observações experimentais em fase condensada, estudos teóricos [53–56] visando a investigação mecanística da nitração eletrofílica no benzeno, e derivados monossustituídos,

têm elucidado relevantes aspectos quanto ao processo reacional em fase gasosa, bem como suportado a existência de etapas de transferências mono-eletrônicas.

Recentemente, Queiroz e colaboradores [56], baseando-se em cálculos teóricos em nível *B3LYP/6-311++G(d,p)* e em estudos de espectrometria de massas, propuseram um modelo alternativo para reações de nitração eletrofílica aromática. Tal modelo consiste em um mecanismo contínuo cuja natureza do substituinte no composto aromático determinaria a preferência por caminhos reacionais segundo Ingold-Hugues, Olah ou SET. Assim, para a nitração de substratos contendo grupos *orto/para* dirigentes, a reação convergiria ao mecanismo SET, ao passo que para a nitração de substratos contendo grupos *meta* dirigentes, mecanismos clássicos de Ingold-Hugues e/ou Olah seriam observados.

Além disso, vale ainda ressaltar que a preferência por um caminho reacional em detrimento de outro é substancialmente influenciada por efeitos de solvente e contra-íons [55–58]. Estudos de reações íon-molécula em fase gasosa, utilizando espectrometria de massas, demonstraram que a reação do íon NO_2^+ com o benzeno não leva à formação de produtos nitrados, mas sim à espécie $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}^+$, a qual é resultado da transferência de O^+ ao anel aromático [57]. Tal fato pôde ser comprovado por Esteves e colaboradores [55] os quais efetuaram estudos teóricos da Superfície de Energia Potencial do benzeno na presença do íon nitrônio, e os resultados demonstraram que, em estado gasoso, a espécie oriunda da transferência de O^+ ao anel benzênico era a mais estável, mesmo se comparada ao respectivo composto nitrado. Entretanto, Ashi e colaboradores [58] mostraram que, quando reações íon-molécula em fase gasosa são realizadas utilizando espécies portadoras de íons nitrônio, como $\text{CH}_3\text{OH}-\text{NO}_2^+$, os produtos obtidos são oriundos da nitração direta do composto aromático e a seletividade posicional obtida era similar àquela observada por estudos em fase condensada.

Apesar do grande número de trabalhos presentes na literatura visando o estudo da nitração eletrofílica aromática [43–58], ainda assim, importantes aspectos permanecem não elucidados [56]. Assim, enquanto dados experimentais evidenciam a existência de diversos caminhos reacionais [57–59], estudos teóricos, baseando-se em métodos pouco acurados, consideram o mecanismo de transferência mono-eletrônica (SET) como o caminho reacional mais plausível para a nitração de substratos contendo grupos *orto/para* dirigentes [53–56].

2. Objetivos

O objetivo do trabalho em questão é implementar e testar o pseudopotencial CEP na teoria G3(MP2)B3 [16], e a adaptação será denominada G3CEP(MP2)B3. O método será testado em um conjunto de 446 dados termoquímicos experimentais, compreendendo 247 entalpias padrão de formação, 104 energias de ionização, 63 afinidades eletrônicas, 10 afinidades protônicas e 22 energias de atomização de moléculas contendo elementos representativos do 2º, 3º e 4º períodos da tabela periódica.

A esperada redução nos tempos de CPU, bem como a possibilidade de reproduzir dados experimentais com acurácia química, revela interessantes perspectivas quanto à aplicabilidade da teoria G3CEP(MP2)B3 no estudo de sistemas moleculares maiores, não acessíveis às teorias Gn disponíveis.

Em vista disso, outro interesse do presente trabalho consiste em aplicar a teoria G3CEP(MP2)B3 no estudo do mecanismo reacional de nitração do fenol, em estado gasoso, promovido pelo eletrófilo NO_2^+ . Busca-se avaliar aspectos relevantes dos intermediários formados no processo reacional, bem como racionalizar resultados experimentais obtidos tanto em fase gasosa quanto em fase condensada.

3. Metodologia

3.1. A teoria G3(MP2)B3

A teoria G3(MP2)B3 [16] caracteriza-se por uma sequência de cálculos *ab initio* cuja energia é aproximada à energia obtida por um cálculo QCISD(T,Frz)/G3MP2large de acordo com a seguinte expressão:

$$E_{G3(MP2)B3} = E[QCISD(T, Frz)/6 - 31G(d)//B3LYP/6 - 31G(d)] + \Delta E_{G3MP2large} + \Delta E_{HLC} + E_{ZPE'} + E_{SO} \quad (3.1)$$

As etapas para obtenção da energia G3(MP2)B3 podem assim ser resumidas:

- (1). A otimização da geometria molecular é feita utilizando o funcional híbrido B3LYP e conjunto de base 6-31G(d).
- (2). A estrutura molecular de equilíbrio obtida em nível B3LYP/6-31G(d) é utilizada no cálculo de frequências vibracionais harmônicas, empregando o mesmo nível de teoria, as quais são escalonadas por um fator $\gamma = 0,96$ a fim de corrigir as deficiências associadas à anarmonicidade. Assim, a energia do ponto zero $E_{ZPE'}$ é dada por:

$$E_{ZPE'} = \frac{1}{2}h \left(\sum_{i=1}^{3N-6} \gamma \omega_{e,i} \right) \quad (3.2)$$

em que, h é a constante de Planck, e $\sum_{i=1}^{3N-6} \gamma \omega_{e,i}$ representa o conjunto de $3N-6$ frequências vibracionais harmônicas escalonadas para moléculas não-lineares (e $3N-5$ para moléculas lineares) com número N de átomos.

- (3). A geometria obtida na etapa 1 é utilizada em cálculos de energia 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 *frozen core* [60]). O conjunto de base G3MP2large [3, 15] foi desenvolvido exclusivamente para o método, e consiste em uma base triple- ζ de valência a qual possui funções de polarização 2df para átomos do 2º

período da tabela periódica (Li-Ne), 3d2f para átomos do 3º e 4º períodos (Na-Ar, K, Ca, Ga-Kr), 2p para o hidrogênio, bem como funções difusas para átomos pesados e hidrogênio. A correção na energia devido aos efeitos da extensão adicional do conjunto de base 6-31G(d) é dada por:

$$\Delta E_{G3MP2large} = E[MP2(Frz)/G3MP2large] - E[MP2(Frz)/6 - 31G(d)] \quad (3.3)$$

(4). Apenas para espécies atômicas bem como para moléculas contendo elementos representativos do 4º período da tabela periódica (K, Ca, Ga-Kr), correções à energia devido aos efeitos de interação spin-órbita, E_{SO} , são consideradas. Tais correções foram obtidas na literatura [3, 15], e estão mostradas na Tabela 3.1 abaixo:

Tabela 3.1: Correções spin-órbita (em mE_h) para elementos do 2º e 3º períodos, e para elementos representativos do 4º período da tabela periódica e moléculas que os contêm.

Espécie	E_{SO} ^(a)	Espécie	E_{SO}	Espécie	E_{SO}	Espécie	E_{SO}	Espécie	E_{SO}
<i>B</i> (² <i>P</i>)	-0,05	<i>C</i> ⁺ (² <i>P</i>)	-0,20	<i>B</i> ⁻ (³ <i>P</i>)	-0,03	<i>As</i> ⁺ (³ <i>P</i>)	-8,04	<i>HBr</i> ⁺ (² Π)	-6,26
<i>C</i> (³ <i>P</i>)	-0,14	<i>N</i> ⁺ (³ <i>P</i>)	-0,43	<i>O</i> ⁻ (² <i>P</i>)	-0,26	<i>Se</i> ⁺ (³ <i>P</i>)	-4,30	<i>BrF</i> ⁺ (² Π)	-6,10
<i>O</i> (³ <i>P</i>)	-0,36	<i>F</i> ⁺ (³ <i>P</i>)	-0,67	<i>Al</i> ⁻ (³ <i>P</i>)	-0,28	<i>Br</i> (² <i>P</i>)	-5,60	<i>BrO</i> (² Π)	-2,20
<i>F</i> (² <i>P</i>)	-0,61	<i>Ne</i> ⁺ (² <i>P</i>)	-1,19	<i>P</i> ⁻ (³ <i>P</i>)	-0,45	<i>Br</i> ⁺ (³ <i>P</i>)	-6,71	<i>NaBr</i> ⁺ (² Π)	-3,93
<i>Al</i> (² <i>P</i>)	-0,34	<i>Si</i> ⁺ (² <i>P</i>)	-0,93	<i>S</i> ⁻ (² <i>P</i>)	-0,88	<i>Kr</i> ⁺ (² <i>P</i>)	-8,16	<i>Br</i> ₂ ⁺ (² Π_g)	-6,55
<i>Si</i> (³ <i>P</i>)	-0,68	<i>P</i> ⁺ (³ <i>P</i>)	-1,43	<i>Ga</i> (² <i>P</i>)	-2,51	<i>KBr</i> ⁺ (² Π)	-2,99		
<i>S</i> (³ <i>P</i>)	-0,89	<i>Cl</i> ⁺ (³ <i>P</i>)	-1,68	<i>Ge</i> (³ <i>P</i>)	-4,41	<i>AsH</i> ⁺ (² Π)	-3,54		
<i>Cl</i> (² <i>P</i>)	-1,34	<i>Ar</i> ⁺ (² <i>P</i>)	-2,18	<i>Ge</i> ⁺ (² <i>P</i>)	-5,37	<i>SeH</i> ⁺ (² Π)	-4,21		

^(a) Referências 3 e 15.

(5). É somada uma correção empírica, ΔE_{HLC} (HLC - *Higher Level Correction*), à energia *ab initio* obtida nas etapas (1)-(4) a fim de corrigir quaisquer outros efeitos residuais não considerados nas correções anteriores. A função de correção empírica é definida da seguinte forma:

$$\Delta E_{HLC} = -An_\beta - B(n_\alpha - n_\beta) \text{ para moléculas, e} \quad (3.4)$$

$$\Delta E_{HLC} = -Cn_\beta - D(n_\alpha - n_\beta) \text{ para átomos} \quad (3.5)$$

em que, n_α e n_β são o número de elétrons de valência α e β , respectivamente, com $n_\alpha \geq n_\beta$. Os valores de A , B , C e D são parâmetros otimizados de forma a se obter os menores desvios absolutos médios frente aos dados experimentais, e para a teoria G3(MP2)B3 tais parâmetros são: $A = 10,041mE_h$, $B = 4,995mE_h$ para moléculas e $C = 10,188mE_h$, $D = 2,323mE_h$ para átomos.

3.2. Pseudopotencial CEP (*Compact Effective Potential*)

Pseudopotenciais têm sido extensamente utilizados em métodos *ab initio* visando reduzir o conjunto de base empregado no cálculo, bem como, o número de elétrons em sistemas atômicos e moleculares. Em tal aproximação, apenas elétrons de valência são tratados explicitamente, enquanto que efeitos de elétrons de caroço são parametrizados por potenciais efetivos (Effective Core Potentials - ECPs) [61].

Os ECPs são gerados a partir de cálculos atômicos incluindo todos os elétrons e, posteriormente, utilizados em cálculos moleculares nos quais apenas orbitais de valência são considerados [27, 28]. A equação de Hartree-Fock [62] para um átomo cujo orbital de valência ϕ_{li} possua momento angular l é definida por (em *u.a.*):

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla_r^2 - \frac{Z}{r} + \frac{l(l+1)}{2r^2} + \hat{\mathbf{V}}_{\text{val}} + \hat{\mathbf{V}}_{\text{core}} \right) \phi_{li}(r) = \epsilon_{li}\phi_{li}(r) \quad (3.6)$$

em que, $\hat{\mathbf{V}}_{\text{core}}$ e $\hat{\mathbf{V}}_{\text{val}}$ representam os operadores de Coulomb e Troca somados sobre todo o caroço e demais orbitais de valência ocupados, respectivamente, e ϵ_{li} é a energia orbital (ou auto-valor) do correspondente orbital ϕ_{li} (ou auto-função) o qual é obtido de forma auto-consistente [62].

Dadas as soluções da equação 3.6, é possível construir uma nova equação do tipo Hartree-Fock cujos potenciais de Coulomb e Troca somados sobre todo o caroço ($\hat{\mathbf{V}}_{\text{core}}$) são substituídos por um potencial efetivo $\mathbf{V}_1^{\text{eff}}$ [27, 28], ou seja:

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla_r^2 - \frac{Z_{\text{eff}}}{r} + \frac{l(l+1)}{2r^2} + \hat{\mathbf{V}}'_{\text{val}} + \mathbf{V}_1^{\text{eff}} \right) \chi_{li}(r) = \epsilon_{li}\chi_{li}(r) \quad (3.7)$$

em que, χ_{li} é o pseudo-orbital de valência obtido a partir de ϕ_{li} (ver seção 3.2.1 abaixo), ϵ_{li} é a energia orbital oriunda da equação de Hartree-Fock original (equação 3.6) e Z_{eff} é carga nuclear efetiva, ou seja, a carga nuclear (Z) menos o número de elétrons de caroço. O potencial efetivo $\mathbf{V}_1^{\text{eff}}$, o qual é dependente de l , deve ser obtido de forma a garantir que χ_{li} seja a solução de menor energia para a equação 3.7 com auto-valor ϵ_{li} (ver seção 3.2.2 abaixo).

3.2.1. Pseudo-orbitais de valência (χ_{li})

A fim de serem utilizados em cálculos de estrutura molecular, os pseudo-orbitais atômicos de valência χ_{li} devem ser os mais semelhantes possíveis aos orbitais ϕ_{li} , ou seja, os termos

decorrentes de $\hat{\mathbf{V}}'_{\text{val}}$ na equação 3.7 devem ser similares aos correspondentes $\hat{\mathbf{V}}_{\text{val}}$ na equação 3.6. Dessa forma, pseudo-orbitais suaves e sem nós (na região do caroço) são gerados tais que:

$$\chi_{li}(r) = \begin{cases} \sum_k c_k r^{(l+k+2)} & \text{para } r < R_l \\ \phi_{li} & \text{para } r > R_l \end{cases} \quad (3.8)$$

onde, R_l é a distância radial partir da qual o pseudo-orbital atômico χ_{li} é idêntico ao orbital de valência Hartree-Fock original ϕ_{li} . Para distâncias radiais menores que R_l , χ_{li} é definido como uma função polinomial cujos coeficientes c_k são obtidos de forma a garantir que χ_{li} seja normalizado e o valor de $\sum_k c_k r^{(l+k+2)}$, bem como das três primeiras derivadas em R_l sejam equivalentes aos obtidos por ϕ_{li} .

3.2.2. O Potencial Efetivo de Caroço (V_l^{eff})

Uma vez que o pseudo-orbital atômico χ_{li} e a energia orbital ϵ_{li} são conhecidos, é possível determinar o potencial efetivo $\mathbf{V}_1^{\text{eff}}$ invertendo-se a equação 3.7, ou seja:

$$\mathbf{V}_1^{\text{eff}}(\mathbf{r}) = \epsilon_{li} + \frac{Z_{\text{eff}}}{r} - \frac{l(l+1)}{2r^2} + \frac{(1/2\nabla_r^2 - \hat{\mathbf{V}}'_{\text{val}})\chi_{li}(r)}{\chi_{li}(r)} \quad (3.9)$$

Tal procedimento foi inicialmente proposto por Goddard [63] a fim de gerar potenciais efetivos numéricos os quais são posteriormente ajustados por combinações de funções analíticas [61].

Contudo, com o intuito de gerar representações analíticas mais compactas dos potenciais efetivos de caroço, uma alternativa à inversão da equação de Hartree-Fock (equação 3.9) consiste na resolução da equação 3.7 utilizando potenciais efetivos “tentativa” $\tilde{\mathbf{V}}_1^{\text{eff}}$ do tipo:

$$\tilde{\mathbf{V}}_1^{\text{eff}}(\mathbf{r}) = \sum_k A_{lk} r^{n_{lk}-2} e^{-B_{lk} r^2} \quad \text{para } n_{lk} = 0, 1, 2 \quad (3.10)$$

em que, os parâmetros A_{lk} e B_{lk} são ajustados variacionalmente de forma a se obter a melhor correspondência entre $\tilde{\chi}_{li}$ e $\tilde{\epsilon}_{li}$, obtidos como solução da equação 3.11 abaixo, com o pseudo-orbital χ_{li} e a energia orbital ϵ_{li} (equação 3.7), ou seja, $\langle \chi_{li} | \tilde{\chi}_{li} \rangle \approx 1$ e $\epsilon_{li} - \tilde{\epsilon}_{li} \approx 0$ *u.a.*

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla_r^2 - \frac{Z_{\text{eff}}}{r} + \frac{l(l+1)}{2r^2} + \hat{\mathbf{V}}'_{\text{val}} + \tilde{\mathbf{V}}_1^{\text{eff}} \right) \tilde{\chi}_{li}(r) = \tilde{\epsilon}_{li} \tilde{\chi}_{li}(r) \quad (3.11)$$

No presente estudo, o potencial efetivo compacto (*Compact Effective Potential-CEP*)

desenvolvido por Stevens, Basch e Krauss [27, 28] foi utilizado. Para átomos do 2^o e 3^o períodos da tabela periódica (Li-Ar), os coeficientes A_{lk} e os expoentes B_{lk} das funções analíticas Gaussianas são obtidos conforme descrito na presente seção [27], enquanto que, para elementos representativos do 4^o período (K, Ca, Ga-Kr), potenciais efetivos compactos relativísticos são considerados [28].

3.3. Propriedades Termoquímicas

3.3.1. Entalpias Padrão de Formação ($\Delta_f H^0$)

Para uma molécula genérica do tipo $A_x B_y$, a energia de atomização, D_0 , é definida por [64, 65]:

$$D_0 = (xE[A] + yE[B]) - E[A_x B_y] + E_{ZPE'}[A_x B_y] \quad (3.12)$$

em que, $E[A]$ e $E[B]$ são as energias eletrônicas para os átomos isolados A e B, respectivamente, x é o número de átomos A e y é o número de átomos B presentes na molécula $A_x B_y$ a qual possui energia $E[A_x B_y]$. A energia do ponto zero, $E_{ZPE'}[A_x B_y]$, é definida de acordo com a equação 3.2.

A entalpia padrão de formação a 0K, $\Delta_f H^0(A_x B_y; 0K)$, é dada por [66]:

$$\Delta_f H^0(A_x B_y; 0K) = x\Delta_f H^0(A; 0K) + y\Delta_f H^0(B; 0K) - D_0 \quad (3.13)$$

onde, as entalpias padrão de formação a 0K para os átomos isolados, $\Delta_f H^0(A; 0K)$ e $\Delta_f H^0(B; 0K)$, são obtidas em tabelas de dados termoquímicos experimentais NIST-JANAF [64, 66], e estão mostradas na Tabela 3.2 abaixo:

Tabela 3.2: Entalpias padrão de formação experimentais a 0K para átomos em estado gasoso e as respectivas correções a 298,15K (em kcal mol⁻¹).

Elemento	$\Delta_f H^0(0K)^{(a)}$	$H^0(298, 15K) - H^0(0K)^{(a)}$
<i>H</i>	51,63±0,01	1,01
<i>Li</i>	37,69±0,20	1,10
<i>Be</i>	76,48±1,20	0,46
<i>B</i>	136,20±0,20	0,29
<i>C</i>	169,98±0,10	0,25
<i>N</i>	112,53±0,02	1,04
<i>O</i>	58,99±0,02	1,04
<i>F</i>	18,47±0,07	1,05
<i>Na</i>	25,69±0,17	0,17
<i>Mg</i>	34,87±0,20	1,19
<i>Al</i>	78,23±1,00	1,08
<i>Si</i>	106,60±1,90	0,76
<i>P</i>	75,42±0,20	1,28
<i>S</i>	65,66±0,06	1,05
<i>Cl</i>	28,59±0,01	1,10

^(a) Referência 66.

A entalpia padrão de formação a 298,15K, $\Delta_f H^0(A_x B_y; 298, 15K)$, é calculada através de correções à $\Delta_f H^0(A_x B_y; 0K)$, ou seja [66]:

$$\begin{aligned} \Delta_f H^0(A_x B_y; 298, 15K) &= \Delta_f H^0(A_x B_y; 0K) + [H^0(A_x B_y; 298, 15K) - H^0(A_x B_y; 0K)] \\ &\quad - x[H^0(A; 298, 15K) - H^0(A; 0K)] \\ &\quad - y[H^0(B; 298, 15K) - H^0(B; 0K)] \end{aligned} \quad (3.14)$$

Tais correções são tratadas diferentemente para compostos e elementos. Assim, para a molécula $A_x B_y$, correções a 298,15K são dadas por:

$$[H^0(A_x B_y; 298, 15K) - H^0(A_x B_y; 0K)] = E_{298,15}^{trans} + E_{298,15}^{rot} + E_{298,15}^{vib'} + RT \quad (3.15)$$

em que, $E_{298,15}^{trans}$ é a contribuição na energia devido à translação molecular ($\frac{3}{2}RT$), $E_{298,15}^{rot}$ é a contribuição na energia devido à rotação rígida ($\frac{3}{2}RT$ para moléculas não-lineares e RT para moléculas lineares), e $E_{298,15}^{vib'}$ representa a fração da energia vibracional total a qual é dependente da temperatura, conforme equação 3.16 abaixo [65]:

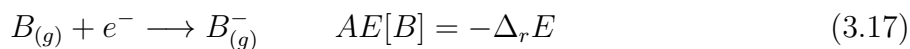
$$E_{298,15}^{vib'} = \sum_{i=1}^{3N-6} \left(\frac{h\gamma\omega_{e,i} N_A}{e^{(h\gamma\omega_{e,i} N_A)/RT} - 1} \right) \quad (3.16)$$

sendo T a temperatura em Kelvin, R a constante universal dos gases e N_A o número de Avogadro.

As correções a 298,15K para os elementos, $[H^0(A; 298, 15K) - H^0(A; 0K)]$ e $[H^0(B; 298, 15K) - H^0(B; 0K)]$, são obtidas diretamente através de dados termoquímicos experimentais NIST-JANAF [64, 66], e estão listadas na terceira coluna da Tabela 3.2.

3.3.2. Afinidades Eletrônicas (AE_0)

A afinidade eletrônica do átomo B é definida como a diferença, em estado gasoso, entre a energia eletrônica do mesmo ($E[B]$) e a energia eletrônica do correspondente ânion ($E[B^-]$) [67, 68], ou seja:



sendo $\Delta_r E$ a diferença entre as energias eletrônicas do produto e reagente na equação 3.17. Assim, podemos definir:

$$AE[B] = E[B] - E[B^-] \quad (3.18)$$

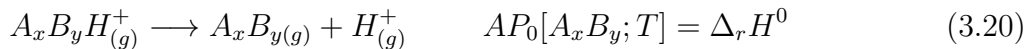
Analogamente, para uma molécula neutra $A_x B_y$, a afinidade eletrônica é definida como a energia de ligação de um elétron à correspondente molécula [69]. Contudo, considerando as distintas Superfícies (ou Curvas) de Energia Potencial para tais espécies, a afinidade eletrônica adiabática (AE_0) consiste na diferença de energia, em estado gasoso e a 0K, entre a molécula neutra e o ânion nas respectivas coordenadas nucleares de equilíbrio (r_e), conforme equação 3.19 abaixo:

$$AE_0[A_x B_y] = \{E[A_x B_y, r_{e, neutra}] + E_{ZPE'}[A_x B_y]\} \\ - \{E[A_x B_y^-, r_{e, \hat{a}nion}] + E_{ZPE'}[A_x B_y^-]\} \quad (3.19)$$

em que, $r_{e, neutra}$, $E_{ZPE'}[A_x B_y]$ e $r_{e, \hat{a}nion}$, $E_{ZPE'}[A_x B_y^-]$ são as coordenadas nucleares de equilíbrio e a energia do ponto zero (equação 3.2) da molécula neutra e do ânion, respectivamente.

3.3.3. Afinidades Protônicas (AP_0)

A afinidade protônica é definida, em estado gasoso, como a variação da entalpia padrão da reação ($\Delta_r H^0$) na qual um ácido conjugado ($A_x B_y H^+$) dissocia em sua correspondente base ($A_x B_y$) e um próton livre (H^+), conforme mostrado abaixo [70]:



Do ponto de vista teórico, a afinidade protônica (AP_0) [71] é estimada considerando-se:

$$AP_0[A_xB_y; T] = \Delta_r E(T) + RT \quad (3.21)$$

em que, $\Delta_r E(T)$ representa a variação nas energias dos produtos e reagente, ou seja:

$$\Delta_r E(T) = \Delta E_e + \Delta E_{ZPE'} + \Delta E_T^{trans} + \Delta E_T^{rot} + \Delta E_T^{vib'} \quad (3.22)$$

em que ΔE_e e $\Delta E_{ZPE'}$ são as diferenças nas energias totais e energias do ponto zero, respectivamente, entre as moléculas A_xB_y e $A_xB_yH^+$. Os termos ΔE_T^{trans} e ΔE_T^{rot} introduzem correções devido às energias translacionais e rotacionais de produtos e reagente (ver seção 3.3.1), e $\Delta E_T^{vib'}$ consiste na variação da energia, para as moléculas A_xB_y e $A_xB_yH^+$, devido à alteração populacional dos níveis vibracionais com o aumento da temperatura (equação 3.16).

Combinando as equações 3.22 e 3.21, e considerando que o próton possui apenas energia translacional ($\frac{3}{2}RT$)[71], a afinidade protônica à temperatura T pode ser definida por:

$$AP_0[A_xB_y; T] = \Delta E_e + \Delta E_{ZPE'} + \Delta E_T^{vib'} + \frac{5}{2}RT \quad (3.23)$$

No presente estudo, as afinidades protônicas foram calculadas a 0K, ou seja, apenas pela diferença entre as energias totais e energias do ponto zero entre moléculas neutras e protonadas, respectivamente, conforme equação 3.24 abaixo:

$$AP_0[A_xB_y; 0K] = \Delta E_e + \Delta E_{ZPE'} \quad (3.24)$$

3.3.4. Energias de Ionização (EI_0)

A energia de ionização de um átomo B é definida como a diferença, em estado gasoso, entre a energia eletrônica do correspondente cátion B^+ e a energia eletrônica de B [69, 70, 72], ou seja:

$$B_{(g)} \longrightarrow B_{(g)}^+ + e^- \quad EI[B] = \Delta_r E = E[B^+] - E[B] \quad (3.25)$$

em que $\Delta_r E$ representa a diferença entre as energias eletrônicas dos átomos B^+ ($E[B^+]$) e B ($E[B]$).

Para uma molécula do tipo A_xB_y , a energia de ionização adiabática (EI_0) consiste na diferença de energia, em estado gasoso e a 0K, entre o cátion e a molécula neutra nas respectivas

coordenadas nucleares de equilíbrio (r_e), conforme equação:

$$EI_0[A_x B_y] = \{E[A_x B_y^+, r_{e, \text{c\aa}tion}] + E_{ZPE'}[A_x B_y^+]\} \\ - \{E[A_x B_y, r_{e, \text{neutra}}] + E_{ZPE'}[A_x B_y^-]\} \quad (3.26)$$

onde, $r_{e, \text{c\aa}tion}$, $E_{ZPE'}[A_x B_y^+]$ e $r_{e, \text{neutra}}$, $E_{ZPE'}[A_x B_y^-]$ s\aa as coordenadas nucleares de equil\aa brio e a energia do ponto zero (equa\aa\c3o 3.2) do c\aa\c3ion e da mol\c3cula neutra, respectivamente.

3.4. Implementa\c3o do Pseudopotencial CEP na teoria G3(MP2)B3

Todos os c\aa\c3culos no presente estudo foram efetuados utilizando-se o programa GAUSSIAN/2009 [73]. Conjuntos de primitivas gaussianas 6d 7f foram utilizadas como fun\c3\c3es de polariza\c3o nos c\aa\c3culos em n\aa\c3vel B3LYP e QCISD(T), ao passo que, em n\aa\c3vel MP2, conjuntos de primitivas 5d 7f foram empregadas, conforme implementa\c3o original da teoria G3(MP2)B3 no programa GAUSSIAN/2009 [73].

A fim de tornar a implementa\c3o da teoria G3CEP(MP2)B3 mais simples, as caracter\xedsticas principais do m\c3todo original foram preservadas, e as mudan\c3as foram efetuadas apenas em contribui\c3\c3es nas quais os c\aa\c3culos com pseudopotencial apresentaram um grande desvio em rela\c3o aos dados experimentais, seguindo a adapta\c3o original da teoria G3CEP [25, 26].

Inicialmente, modifica\c3\c3es nas etapas envolvendo o conjunto de base 6-31G(d) foram feitas de forma a substituir os el\c3\c3trons internos pelo CEP, por\c3m mantendo-se a mesma descri\c3o da val\c3ncia e fun\c3\c3es de polariza\c3o do conjunto de base original. Para elementos representativos do 4\c3o per\aa\c3odo, conjuntos de base 6-31G(d) desenvolvidos por Rassolov e colaboradores [74] foram utilizados, e a truncagem dos mesmos feita de maneira similar ao procedimento adotado para elementos do 2\c3o e 3\c3o per\aa\c3odos.

Dessa forma, o conjunto de base adaptado GCEP-31G(d) (Ap\c3ndice A) foi utilizado nas etapas de otimiza\c3o da geometria molecular, c\aa\c3culo de frequ\c3ncias vibracionais harm\c3nicas, e *single point* QCISD(T).

A grande dificuldade, respons\aa\c3vel por significativos desvios da teoria G3CEP(MP2)B3 frente aos dados experimentais, est\aa no tratamento do extenso conjunto de base G3MP2Large [3, 15] empregado no c\aa\c3culo em n\aa\c3vel MP2. A alternativa mais simples foi, da mesma forma, substituir os el\c3\c3trons internos pelo CEP, mantendo-se a mesma descri\c3o da val\c3ncia, fun\c3\c3es difusas e de polariza\c3o do conjunto de base original. Al\c3m disso, para um conjunto particular de \c3tomos cujas mol\c3culas apresentaram grandes desvios em rela\c3o \c3s entalpias padr\aa\c3o de forma\c3o, ajustes dos par\aa\c3metros de escala (ζ) dos expoentes de fun\c3\c3es s e p remanescentes

foram feitos de modo a minimizar os desvios em relação aos dados experimentais.

Os resultados mostraram que os átomos susceptíveis à adaptação no conjunto de base de valência foram: Carbono, Nitrogênio, Oxigênio, Flúor, Fósforo, Cloro, Arsênio, Selênio e Bromo. Os parâmetros de escala ótimos (ζ_{opt}) para o método G3CEP(MP2)B3, bem como os obtidos na literatura [26] para o método G3CEP, estão mostrados na Tabela 3.3 abaixo:

Tabela 3.3: Parâmetros de Escala ótimos (ζ_{opt}) obtidos para o método G3CEP(MP2)B3, bem como os oriundos da teoria G3CEP.

Elemento	ζ_{opt}	
	G3CEP(MP2)B3	G3CEP ^(a)
<i>C</i>	0,9811	0,9839
<i>N</i>	0,9535	0,9639
<i>O</i>	0,9286	0,9349
<i>F</i>	0,9391	0,9222
<i>P</i>	0,8465	0,8146
<i>Cl</i>	0,9863	1,0154
<i>As</i>	0,8533	0,8282
<i>Se</i>	0,8217	0,8133
<i>Br</i>	0,8204	0,8330

^(a) Referência 26.

A otimização dos parâmetros ζ foi feita em ambiente molecular utilizando o método Simplex modificado de Nelder e Mead [75] cuja função de mínimos quadrados (Q), conforme equação 3.27, foi definida como sendo o quadrado da diferença entre entalpias padrão de formação experimentais ($\Delta_f H_{exp}^0$) e calculadas ($\Delta_f H_{calc}^0$) de um conjunto de n moléculas selecionadas arbitrariamente.

$$Q = \sum_{i=1}^n (\Delta_f H_{exp,i}^0 - \Delta_f H_{calc,i}^0)^2 \quad (3.27)$$

Para os elementos do 2º e 3º períodos (C, N, O, F, P, Cl), o conjunto de compostos utilizados na otimização simultânea de todos os parâmetros de escala foi: C_2H_6 , C_4H_6 (2-butino), C_6H_{14} (3-metil-pentano), $(CH_3)_2SO$, $AlCl_3$, BCl_3 , CH_2Cl_2 , $CHCl_3$, Cl_2 , ClF_3 , $ClNO_2$, FCl , $HOCl$, AlF , CF_4 , $CH_2 = CHF$, CH_2F_2 , F_2 , F_2O , SiF_4 , CH_3NO_2 , CH_3ONO , NH_3 , P_4 , PCl_3 , PCl_5 , H_2O , $HCOOH$ e H_2O_2 . Para os elementos representativos do 4º período (As, Se e Br), a otimização simultânea dos fatores de escala foi feita separadamente, e dentre os compostos selecionados estão: As_2 , AsH_2 , AsH_3 , AsH , BBr , Br_2 , CH_3Br , HBr , KBr , $NaBr$, SeH_2 e SeH .

É importante notar que os parâmetros ζ_{opt} , obtidos a partir do processo acima descrito, são semelhantes aos oriundos da implementação do método G3CEP (Tabela 3.3), mesmo

considerando as distintas extensões dos conjuntos de base G3MP2large e G3large, os quais diferem pela inclusão de funções de polarização internas em G3large [12], bem como as aproximações envolvidas em ambos os métodos. As maiores diferenças entre os parâmetros ζ_{opt} , para os métodos G3CEP(MP2)B3 e G3CEP, foram observadas para os átomos de Fósforo, Cloro e Arsênio.

A Tabela 3.4 exemplifica, para o átomo de Fósforo, o conjunto de base G3MP2large original, bem como o adaptado para ser utilizado com o pseudopotencial CEP, o qual será denominado G3CEPMP2large (Apêndice B). Como anteriormente destacado, o bloco das seis gaussianas contraídas internas foi removido, mantendo-se o conjunto de base de valência, e, além disso, o parâmetro de escala ótimo, neste caso particular $\zeta_{opt} = 0,8465$, foi elevado ao quadrado e multiplicado pelos expoentes das funções Gaussianas s e p remanescentes.

Tabela 3.4: Conjunto de base G3MP2large original e adaptado para o átomo de Fósforo.

Fósforo					
Base original G3MP2large			Base adaptada G3CEPMP2large		
Camada	Expoente	Coefficiente	Shell	Expoente	Coefficiente
S	77492,40000	0,7869211797E-03			
	11605,80000	0,6108244842E-02			
	2645,96000	0,3139688919E-01			
	754,97600	0,1242378968E+00			
	248,75500	0,3811537902E+00			
	91,15650	0,5595371856E+00			
S	91,15650	0,1641616996E+00	S	65,32296	0,1641616996E+00
	36,22570	0,6259096985E+00		25,95942	0,6259096985E+00
	15,21130	0,2620743994E+00		10,90045	0,2620743994E+00
S	4,71380	1,0000000000E+00	S	3,37792	1,0000000000E+00
S	1,78270	1,0000000000E+00	S	1,27749	1,0000000000E+00
S	0,34250	1,0000000000E+00	S	0,24544	1,0000000000E+00
S	0,12460	1,0000000000E+00	S	0,08929	1,0000000000E+00
SP	0,03480	1,0000000000E+00	SP	0,02494	1,0000000000E+00
P	384,84000	0,8967874664E-02	P	275,77726	0,8967874664E-02
	90,55200	0,6904901741E-01		64,88978	0,6904901741E-01
	28,80600	0,2928769890E+00		20,64245	0,2928769890E+00
	10,68800	0,7292493726E+00		7,65905	0,7292493726E+00
P	4,25210	0,6325821629E+00	P	3,04706	0,6325821629E+00
	1,74050	0,4232995752E+00		1,24725	0,4232995752E+00
P	0,59790	1,0000000000E+00	P	0,42846	1,0000000000E+00
P	0,22920	1,0000000000E+00	P	0,16425	1,0000000000E+00
P	0,08380	1,0000000000E+00	P	0,06005	1,0000000000E+00
D	2,20000	1,0000000000E+00	D	2,20000	1,0000000000E+00
D	0,55000	1,0000000000E+00	D	0,55000	1,0000000000E+00
D	0,13750	1,0000000000E+00	D	0,13750	1,0000000000E+00
F	0,90000	1,0000000000E+00	F	0,90000	1,0000000000E+00
F	0,22500	1,0000000000E+00	F	0,22500	1,0000000000E+00

Um ajuste final na teoria G3CEP(MP2)B3 foi a otimização dos parâmetros da correção empírica, ou como serão referidos, parâmetros da correção HLC (ΔE_{HLC}). Para a teoria G3(MP2)B3 todos os parâmetros (A , B , C e D) foram otimizados de forma a se obter os menores desvios frente a todas entalpias padrão de formação, energias de ionização, afinidades eletrônicas e protônicas as quais compreendem o conjunto de teste G2/97 [16].

Contudo, visando a obtenção dos melhores resultados possíveis para a teoria G3CEP (MP2)B3, tais parâmetros foram re-otimizados, utilizando novamente o método Simplex [75], frente a todo o conjunto de 446 dados termoquímicos experimentais, incluindo os compostos contendo elementos representativos do 4^o período não considerados na otimização do método original [16].

Os parâmetros A , B , C e D otimizados para o método G3CEP(MP2)B3, os oriundos da teoria G3CEP [26], bem como os parâmetros originais para ambos os métodos [11, 16] (entre parêntesis), estão na Tabela 3.5:

Tabela 3.5: Parâmetros da correção de alto nível otimizados para o método G3CEP(MP2)B3, os oriundos da teoria G3CEP, bem como os parâmetros originais (entre parêntesis) para ambos os métodos (em mE_h).

Parâmetro	G3CEP(MP2)B3	G3CEP ^(a)
A	10,325 (10,041)	6,314 (6,386)
B	5,307 (4,995)	2,276 (2,977)
C	10,767 (10,188)	6,519 (6,219)
D	2,376 (2,323)	0,942 (1,185)

^(a) Referência 26.

Com base na Tabela 3.5, observa-se que, para a teoria G3CEP(MP2)B3, o processo de otimização resultou em parâmetros da correção HLC ligeiramente maiores se comparados aos obtidos pelo método original. Além disso, vale ressaltar que a melhor performance da teoria G3CEP, se comparada à teoria G3CEP(MP2)B3, é refletida nos menores valores dos parâmetros da correção empírica (terceira coluna da Tabela 3.5).

Para fins comparativos, ambas as teorias serão discutidas durante a apresentação dos resultados, ou seja, a teoria G3CEP(MP2)B3 utilizando os parâmetros da correção HLC não otimizados (entre parêntesis na segunda coluna da Tabela 3.5), será designada G3CEP(MP2)B3-org, ao passo que a teoria implementada no presente estudo no qual se baseou na otimização dos parâmetros A , B , C e D será designada simplesmente teoria G3CEP(MP2)B3. Além disso, os resultados obtidos com a teoria G3(MP2)B3 original também serão apresentados.

4. Resultados e Discussão

4.1. Cálculo das Propriedades Termoquímicas

4.1.1. Elementos do 2^o e 3^o períodos da Tabela Periódica

A fim de testar a acurácia da teoria G3CEP(MP2)B3, foram selecionadas inicialmente 236 entalpias padrão de formação ($\Delta_f H^0$), 87 energias de ionização (EI_0), 58 afinidades eletrônicas (AE_0) e 8 afinidades protônicas (AP_0) referentes a um conjunto de moléculas contendo elementos do 2^o e 3^o períodos.

Os desvios absolutos médios, em relação aos dados experimentais [11], obtidos com os métodos G3CEP(MP2)B3 e G3(MP2)B3 estão mostrados na Figura 4.1. Os conjuntos de dados referentes a G3CEP(MP2)B3 e G3CEP(MP2)B3-org diferem apenas pela inclusão dos parâmetros da correção HLC otimizados e a manutenção dos parâmetros oriundos da teoria G3(MP2)B3 original, respectivamente.

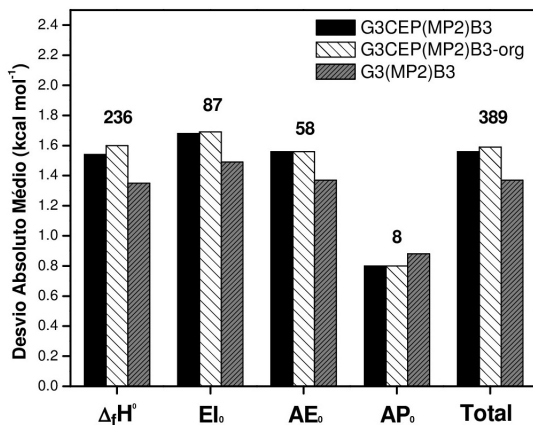


Figura 4.1: Desvios absolutos médios, em relação aos dados termoquímicos experimentais, obtidos com as teorias G3CEP(MP2)B3 e G3(MP2)B3 em um conjunto de 389 compostos contendo elementos do 2^o e 3^o períodos. Na parte superior está mostrado o número de compostos referentes a cada propriedade termoquímica considerada.

Com base na Figura 4.1, observam-se excelentes concordâncias entre as teorias G3CEP(MP2)B3 e G3(MP2)B3. A inclusão dos parâmetros da correção HLC não otimizados (G3CEP(MP2)B3-org) resultaram em desvios absolutos médios semelhantes aos obtidos com os parâmetros otimizados. Os desvios absolutos médios totais para os métodos foram: G3CEP(MP2)B3 = 1,56 kcal mol⁻¹, G3CEP(MP2)B3-org = 1,59 kcal mol⁻¹ e G3(MP2)B3 = 1,37 kcal mol⁻¹.

Vale ressaltar que os menores desvios para o método G3CEP(MP2)B3 foram obtidos nos cálculos de afinidades protônicas, 0,80 kcal mol⁻¹, os quais resultaram em desvios ligeiramente menores àqueles obtidos pelo método G3(MP2)B3 original, 0,88 kcal mol⁻¹. Em contrapartida, energias de ionização apresentaram os maiores desvios absolutos médios, 1,68 kcal mol⁻¹.

A. Entalpias Padrão de Formação

A Tabela 4.1 mostra o conjunto de 236 entalpias padrão de formação experimentais [11], bem como os desvios obtidos com as teorias G3CEP(MP2)B3-org, G3CEP(MP2)B3 e G3(MP2)B3. A quase totalidade dos resultados mostra desvios próximos da precisão química de ± 1 kcal mol⁻¹ e semelhantes aos obtidos com os cálculos empregando todos os elétrons.

Entretanto, para um pequeno grupo de moléculas contendo Flúor e/ou Cloro, os desvios em relação aos dados experimentais foram superiores a ± 4 kcal mol⁻¹, conforme observado para C_2F_4 (4,4 kcal mol⁻¹) e, para o maior desvio obtido, $ClFO_3$ (-12,5 kcal mol⁻¹). Contudo, tais resultados mostraram-se discrepantes mesmo quando calculados com o método G3(MP2)B3 original, ou seja, desvios de 4,5 kcal mol⁻¹ para C_2F_4 e -14,4 kcal mol⁻¹ para $ClFO_3$. Conforme citado por Curtiss e colaboradores [3], a razão para tais desvios não são claras.

Tabela 4.1: Entalpias padrão de formação experimentais (em kcal mol⁻¹) e calculadas para o conjunto de 236 compostos contendo elementos do 2º e 3º períodos. $\Delta G3CEP(MP2)B3\text{-org}$, $\Delta G3CEP(MP2)B3$ e $\Delta G3(MP2)B3$ representam a diferença entre entalpias padrão de formação experimentais e calculadas com as teorias G3CEP(MP2)B3-org, G3CEP(MP2)B3 e G3(MP2)B3, respectivamente.

Molécula	$\Delta_f H_{exp}^0$	$\Delta G3CEP(MP2)B3\text{-org}$	$\Delta G3CEP(MP2)B3$	$\Delta G3(MP2)B3$
C_2H_2	54,2	0,6	0,6	0,4
$C_2H_3(^2A_1)$	76,1	1,4	1,5	1,7
C_2H_4	12,5	0,9	1,0	0,7
C_2H_4S	19,6	1,8	1,6	3,0
$C_2H_5(^2A')$	28,3	-0,8	-0,6	-0,6
C_2H_5SH	-11,1	-1,2	-1,3	0,3
C_2H_6	-20,1	-0,6	-0,5	-0,2
C_3H_4	66,2	-1,3	-1,3	-1,4
(ciclopropeno)				
C_3H_6	12,7	-1,1	-1,0	-0,7
(ciclopropano)				
C_3H_8	-25,0	-0,8	-0,6	-0,2
C_4H_{10}	-32,1	-1,1	-0,8	-0,3
(isobutano)				
C_4H_{10}	-30,0	-0,9	-0,7	-0,1
(n-butano)				
C_4H_4S	27,5	1,4	1,1	2,2
C_4H_6	34,8	0,0	0,1	0,1
(2-butino)				
C_4H_6	51,9	-2,6	-2,5	-1,9
(biciclobutano)				
C_4H_6	37,4	-1,2	-1,1	-1,1
(ciclobuteno)				
C_4H_6	47,9	2,4	2,4	2,3
(metileno ciclopropano)				
C_4H_8	-4,0	0,2	0,4	0,3
(isobuteno)				
C_5H_8	18,0	1,4	1,5	1,0
(isopreno)				
C_5H_8	44,3	-0,5	-0,4	-0,2
(spiropentano)				
C_6H_{14}	-41,1	-1,5	-1,1	-0,3

Continuação na próxima página

Tabela 4.1 – *Continuação da página anterior*

Molécula	$\Delta_f H_{exp}^0$	$\Delta G3CEP(MP2)B3-org$	$\Delta G3CEP(MP2)B3$	$\Delta G3(MP2)B3$
(3-metil-pentano)				
C_6H_6	19,6	1,4	1,3	1,2
CCH	135,1	-0,2	-0,2	1,6
$CH_2 = C = CH_2$	45,5	2,4	2,4	1,6
$CH_2CHCHCH_2$	26,3	1,5	1,6	1,0
$CH_2(^1A_1)$	102,8	0,8	0,9	1,3
$CH_2(^3B_1)$	93,7	1,8	2,1	1,6
CH_3CCH	44,2	0,6	0,6	0,6
$(CH_3)_2CH(^2A')$	21,5	-0,7	-0,4	-0,1
$(CH_3)_2CHOCH(CH_3)_2$	-76,3	-0,1	0,0	0,3
(diisopropil éter)				
$(CH_3)_2SO$	-36,2	-2,4	-2,7	-1,7
$(CH_3)_3C$	12,3	-1,7	-1,4	-0,9
$CH_3 - CH = C = CH_2$	38,8	1,8	1,9	1,2
(1,2-butadieno)				
$CH_3CH = CH_2$	4,8	0,5	0,7	0,5
CH_3	35,0	0,8	1,0	0,6
CH_3SCH_3	-8,9	-0,7	-0,8	0,4
CH_3SH	-5,5	-0,8	-1,0	0,4
CH_3SiH_3	-7,0	-1,9	-1,7	-0,5
$CH_3S(^2A')$	29,8	0,5	0,4	1,4
CH_4	-17,9	-0,5	-0,3	-0,3
CH	142,5	1,9	2,0	2,0
C_4H_8	6,8	-1,8	-1,6	-1,2
(ciclobutano)				
CS_2	28,0	4,3	3,7	5,3
SC	66,9	2,0	1,7	3,3
$AlCl_3$	-139,7	2,7	1,1	2,6
BCl_3	-96,3	-2,6	-4,2	-0,9
C_2Cl_4	-3,0	3,3	1,1	4,6
C_2H_5Cl	-26,8	-0,8	-1,1	-0,2
CCl_4	-22,9	0,8	-1,3	1,9
$CH_2 = CHCl$	8,9	4,4	3,9	4,4
CH_2Cl_2	-22,8	-0,7	-1,6	-0,1
$CH_3CH_2CH_2CH_2Cl$	-37,0	-1,3	-1,6	-0,3

Continuação na próxima página

Tabela 4.1 – *Continuação da página anterior*

Molécula	$\Delta_f H_{exp}^0$	$\Delta G3CEP(MP2)B3-org$	$\Delta G3CEP(MP2)B3$	$\Delta G3(MP2)B3$
<i>CH₃CH₂CH₂Cl</i>	-31,5	-0,6	-0,9	0,2
<i>CH₃Cl</i>	-19,5	-0,3	-0,7	0,0
<i>CH₃COCl</i>	-58,0	0,4	-0,4	0,0
<i>CHCl₃</i>	-24,7	-0,5	-2,0	0,3
<i>Cl₂CO</i>	-52,4	1,5	0,2	1,1
<i>Cl₂</i>	0,0	-2,1	-3,1	-0,7
<i>Cl₂S₂</i>	-4,0	-1,6	-3,2	1,7
<i>ClCN</i>	32,9	2,5	1,9	1,8
<i>ClF₃</i>	-38,0	-4,6	-6,6	-4,8
<i>ClFO₃</i>	-5,1	-10,5	-12,2	-14,5
<i>ClNO₂</i>	2,9	1,2	0,2	-0,2
<i>ClNO</i>	12,4	0,2	-0,6	0,0
<i>ClO</i>	24,2	-2,8	-3,5	-2,5
<i>FCl</i>	-13,2	-2,3	-3,3	-1,6
<i>HCl</i>	-22,1	0,0	-0,4	0,2
<i>HOCl</i>	-17,8	-1,1	-1,8	-0,5
<i>NaCl</i>	-43,8	1,0	0,5	1,2
<i>SCl₂</i>	-4,2	-3,1	-4,4	-0,9
<i>SiCl₂</i>	-40,3	0,6	-0,4	1,3
<i>SiCl₄</i>	-158,0	0,6	-1,4	0,7
<i>SO₂Cl₂</i>	-84,8	-5,2	-7,0	-6,2
<i>AlF₃</i>	-289,0	2,5	0,9	0,1
<i>AlF</i>	-63,5	2,9	2,3	1,9
<i>BeF₂</i>	-190,3	-4,8	-5,9	-6,6
<i>BF₃</i>	-271,4	-1,3	-2,9	-2,1
<i>C₂F₄</i>	-157,4	6,5	4,4	4,5
<i>C₆H₅F</i> (fluorbenzeno)	-27,7	1,9	1,2	1,2
<i>CF₃</i>	-111,3	1,9	0,4	0,8
<i>CF₄</i>	-223,0	1,8	-0,2	0,1
<i>CH₂ = CHF</i>	-33,2	2,1	1,6	1,6
<i>CH₂F₂</i>	-107,7	1,0	0,0	0,4
<i>CH₃COF</i>	-105,7	0,6	-0,1	-0,3
<i>CHF₃</i>	-166,6	1,2	-0,3	0,1
<i>COF₂</i>	-149,1	-2,1	-3,4	-3,7

Continuação na próxima página

Tabela 4.1 – *Continuação da página anterior*

Molécula	$\Delta_f H_{exp}^0$	$\Delta G3CEP(MP2)B3-org$	$\Delta G3CEP(MP2)B3$	$\Delta G3(MP2)B3$
F_2	0,0	-1,6	-2,6	-1,4
F_2O	5,9	-1,6	-2,8	-1,3
HF	-65,1	0,7	0,2	0,4
LiF	-80,1	2,9	2,5	-0,2
SF_6	-291,7	-5,6	-8,8	-10,6
SiF_4	-386,0	-0,2	-2,3	-2,4
C_2H_4NH	30,2	-1,1	-0,9	-0,9
C_4H_5N	25,9	1,3	1,3	0,0
C_5H_5N	33,6	1,9	1,8	1,2
CF_3CN	-118,4	4,2	2,6	1,8
CH_2CHCN	43,2	0,8	0,7	-0,4
$(CH_3)_2NH$	-4,4	-1,0	-0,8	-1,3
$(CH_3)_3N$	-5,7	-0,3	0,0	-0,4
$CH_3CH_2NH_2$	-11,3	-0,2	0,0	-0,3
CH_3CONH_2	-57,0	-0,4	-0,6	-1,8
CH_3NH_2	-5,5	-0,9	-0,7	-1,2
CH_3NO_2	-17,8	0,7	0,3	-0,7
CH_3ONO	-15,9	0,4	-0,1	0,0
CN	104,9	0,2	0,2	0,6
<i>Cyc</i> – $C_5H_{10}NH$	-11,3	-1,4	-1,2	-1,1
HCN	31,5	1,4	1,3	1,0
N_2	0,0	0,7	0,6	-0,6
N_2O_3	19,8	1,2	0,4	-0,5
N_2O	19,6	1,5	1,2	-0,4
$NCCH_2CH_2CN$	50,1	2,7	2,6	1,1
$NCCN$	73,3	2,7	2,6	0,9
NF_3	-31,6	-0,5	-2,1	-0,3
NH_2	45,1	1,1	1,3	0,9
NH_2NH_2	22,8	-1,2	-1,0	-1,8
NH_3	-11,0	-0,4	-0,3	-0,9
NH	85,2	1,7	1,9	1,6
NO_2	7,9	0,9	0,5	-0,4
NO	21,6	-0,8	-1,0	0,1
P_2	34,3	0,0	0,0	0,4
P_4	14,1	-0,2	-0,3	-0,7

Continuação na próxima página

Tabela 4.1 – *Continuação da página anterior*

Molécula	$\Delta_f H_{exp}^0$	$\Delta G3CEP(MP2)B3-org$	$\Delta G3CEP(MP2)B3$	$\Delta G3(MP2)B3$
PCl_3	-69,0	-2,5	-4,0	-2,0
PCl_5	-86,1	3,7	1,2	2,1
PF_3	-229,1	-4,4	-5,9	-5,5
PF_5	-381,1	-3,1	-5,6	-9,0
PH_2	33,1	1,2	1,4	1,6
PH_3	1,3	-1,0	-0,8	-0,8
$POCl_3$	-133,8	-1,5	-3,3	-3,6
BeH	81,7	-5,4	-5,4	-2,8
H_2	0,0	1,1	1,2	1,1
HS	34,2	0,6	0,5	1,3
Li_2	51,6	3,4	3,6	3,0
LiH	33,3	0,6	0,7	0,0
Na_2	34,0	3,5	3,6	3,3
S_2	30,7	-0,9	-1,2	0,6
Si_2H_6	19,1	-1,3	-1,1	1,4
$SiH_2(^1A_1)$	65,2	1,3	1,3	2,5
$SiH_2(^3B_1)$	86,2	2,0	2,2	3,2
SiH_3	47,9	0,6	0,8	2,1
SiH_4	8,2	-0,5	-0,3	1,1
$H_3C = OOC = OCH_3$ (anidrido acético)	-136,8	3,0	2,3	1,2
C_2H_4O (oxirano)	-12,6	-0,1	-0,3	-0,1
$C_2H_5OCH_3$	-51,7	0,4	0,4	0,4
C_4H_4O (furano)	-8,3	1,2	0,9	0,5
C_4H_6O (divinil éter)	-3,3	1,6	1,4	0,5
C_5H_8O (ciclopentanona)	-45,9	0,7	0,5	0,6
CH_2CO	-11,4	2,4	2,1	1,1
$(CH_3)_2CHCHO$ (isobutanal)	-51,6	-0,8	-0,9	-0,8
$(CH_3)_2CHOH$	-65,2	-0,8	-0,8	-0,7
$(CH_3)_3COH$	-74,7	-0,2	-0,2	0,1

Continuação na próxima página

Tabela 4.1 – *Continuação da página anterior*

Molécula	$\Delta_f H_{exp}^0$	$\Delta G3CEP(MP2)B3-org$	$\Delta G3CEP(MP2)B3$	$\Delta G3(MP2)B3$
(t-butanol)				
$CH_3CH_2OCH_2CH_3$	-60,3	-0,2	-0,2	0,0
(éter dietílico)				
CH_3CH_2OH	-56,2	-0,2	-0,3	-0,3
CH_3CH_2O ($^2A''$)	-3,7	0,0	0,0	0,3
$CH_3CH = CHCHO$	-24,0	2,0	1,8	1,4
(crotonaldeído)				
CH_3CHO	-39,7	-0,1	-0,2	-0,4
$CH_3C = OCCH$	15,6	-1,0	-1,4	-1,6
(acetil-acetileno)				
CH_3COCH_3	-51,9	-0,1	-0,2	-0,2
CH_3COF	-105,7	0,2	-0,5	-0,7
CH_3CO ($^2A'$)	-2,4	1,1	0,9	0,6
CH_3CONH_2	-57,0	-0,4	-0,6	-1,8
CH_3COOCH_3	-98,4	1,5	1,1	-0,1
$CH_3C = OOCH(CH_3)_2$	-115,1	1,4	1,1	0,2
(acetato de isopropila)				
CH_3COOH	-103,4	0,4	0,0	-0,5
CH_3OCH_3	-44,0	0,1	0,0	-0,1
CH_3O	4,1	0,6	0,5	-0,5
CO_2	-94,1	3,2	2,7	1,3
CO	-26,4	2,0	1,6	1,4
COS	-33,0	4,5	3,9	3,8
H_2COH	-4,1	0,3	0,3	-0,2
H_2CO	-26,0	1,6	1,4	0,9
H_2O_2	-32,5	-0,9	-1,3	-0,9
H_2O	-57,8	0,2	0,1	-0,2
H_3COH	-48,0	0,2	0,1	-0,1
$HCOCOH$	-50,7	2,3	1,8	1,4
HCO	10,0	1,7	1,6	1,0
$HCOOCH_3$	-85,0	2,3	1,9	1,2
$HCOOH$	-90,5	1,2	0,7	0,1
HO	9,4	1,5	1,4	1,3
N_2O_4	2,2	2,2	1,1	-1,0
O_2	0,0	0,0	-0,3	-0,4

Continuação na próxima página

Tabela 4.1 – *Continuação da página anterior*

Molécula	$\Delta_f H_{exp}^0$	$\Delta G3CEP(MP2)B3-org$	$\Delta G3CEP(MP2)B3$	$\Delta G3(MP2)B3$
O_3	34,1	-0,7	-1,5	-1,4
SiO	-24,6	-0,2	-0,6	1,1
SO_2	-71,0	-1,4	-2,2	-2,6
SO_3	-94,6	-3,0	-4,1	-5,3
SO	1,2	-0,3	-0,6	-0,5
Al_2Cl_6	-309,7	6,9	3,6	6,6
$C_{10}H_8$ (anuleno)	69,1	2,9	2,6	1,7
$C_{10}H_8$ (naftaleno)	35,9	4,6	4,3	3,6
C_2F_6	-321,3	3,8	0,6	1,2
$C_4H_4N_2$ (pirimidina)	46,9	3,9	3,8	2,6
$C_4H_4N_2$ (pirazina)	46,8	-0,4	-0,5	-1,7
C_4H_6S (2,5-di-hidro-tiofeno)	20,8	0,8	0,6	2,0
$C_4H_8O_2$ (1,4-dioxano)	-75,5	0,6	0,3	0,3
C_4H_8O (tetrahidrofurano)	-44,0	-0,8	-0,9	-0,6
C_4H_8NH (tetrahidropirrol)	-0,8	-0,9	-0,8	-0,8
C_4H_8S (tetrahidrotiofeno)	-8,2	-1,6	-1,7	0,1
C_5H_{10} (ciclopentano)	-18,3	-1,5	-1,3	-0,6
$C_5H_{10}O$ (tetrahidropirano)	-53,4	-0,6	-0,6	-0,1
$C_5H_{10}S$ (tetrahidrotiopirano)	-15,2	-1,2	-1,3	0,6
C_5H_{12} (neopentano)	-40,2	-1,3	-1,0	-0,3
C_5H_{12} (n-pentano)	-35,1	-1,2	-0,9	-0,2

Continuação na próxima página

Tabela 4.1 – *Continuação da página anterior*

Molécula	$\Delta_f H_{exp}^0$	$\Delta G3CEP(MP2)B3-org$	$\Delta G3CEP(MP2)B3$	$\Delta G3(MP2)B3$
C_5H_6S (2-metil-tiofeno)	20,0	1,6	1,3	2,5
C_5H_7N	24,6	1,5	1,5	0,2
C_6F_5Cl	-194,1	5,5	2,1	2,9
C_6F_6	-228,4	7,1	3,6	3,5
C_6H_{12} (ciclohexano)	-29,5	-1,4	-1,2	-0,3
C_6H_{14} (n-hexano)	-39,9	-1,2	-0,8	0,1
$C_6H_4O_2$ (benzoquinona)	-29,4	1,8	1,1	0,3
$C_6H_4F_2$ (1,3-difluor-benzeno)	-73,9	2,7	1,5	1,5
$C_6H_4F_2$ (1,4-difluor-benzeno)	-73,3	2,7	1,5	1,4
$C_6H_5CH_3$ (tolueno)	12,0	2,2	2,1	1,4
C_6H_5Cl (cloro-benzeno)	12,4	2,1	1,4	2,2
C_6H_5 (fenil radical)	81,2	-1,4	-1,5	-0,3
$C_6H_5NH_2$ (anilina)	20,8	1,9	1,8	0,8
C_6H_5OH (fenol)	-23,0	1,2	0,9	0,6
C_6H_8 (1,3-ciclohexadieno)	25,4	0,9	0,9	0,8
C_6H_8 (1,4-ciclohexadieno)	25,0	0,3	0,3	0,4
C_7H_{16} (n-heptano)	-44,9	-1,4	-1,0	0,1
C_8H_{18} (n-octano)	-49,9	-1,5	-1,1	0,2
C_8H_8 (ciclooctatetraeno)	70,7	3,0	2,9	1,8

Continuação na próxima página

Tabela 4.1 – *Continuação da página anterior*

Molécula	$\Delta_f H_{exp}^0$	$\Delta G3CEP(MP2)B3-org$	$\Delta G3CEP(MP2)B3$	$\Delta G3(MP2)B3$
CF_3Cl	-169,5	1,6	-0,4	0,3
$(CH_3)_2CHCN$ (isobutanonitrila)	5,6	-0,3	-0,2	-0,8
$(CH_3)_3CCl$ (cloreto de t-butila)	-43,5	-0,3	-0,6	0,8
$(CH_3)_3CNH_2$ (t-butilamina)	-28,9	-0,7	-0,4	-0,4
$(CH_3)_3COCH_3$ (t-butil-metil-éter)	-67,8	0,1	0,2	0,4
$(CH_3)_3CSH$ (t-butanotiol)	-26,2	-0,5	-0,4	1,5
$CH_3CH_2COCH_2CH_3$	-61,6	0,6	0,5	0,7
$CH_3CH_2SSCH_2CH_3$ (sulfeto de dietila)	-17,9	-2,8	-3,0	-0,1
$CH_3CH_2CH(CH_3)NO_2$ (nitro-s-butano)	-39,1	0,8	0,5	-0,1
$CH_3CH(OCH_3)_2$ (1,1-dimetoxietano)	-93,1	0,0	-0,3	-0,6
$CH_3COCH_2CH_3$ (metil-etil-cetona)	-57,1	-0,1	-0,2	-1,4
$(CH_3)_2SO_2$ (dimetilsulfona)	-89,7	-3,8	-4,3	-5,0
$LiNa$	43,4	4,0	4,1	3,4
$MgCl_2$	-93,8	-0,8	-1,9	0,0
NaF	-69,4	2,8	2,3	0,1
$Si(CH_3)_4$ (tetrametilsilano)	-55,7	-5,3	-5,0	-4,0

Como anteriormente destacado, e evidenciado na Tabela 4.1, a otimização dos parâmetros da correção HLC resultou em desvios, em relação aos dados experimentais, ligeiramente menores, notadamente, para entalpias padrão de formação. Os histogramas obtidos a partir do conjunto de desvios $\Delta G_{3CEP}(MP2)B3\text{-org}$, $\Delta G_{3CEP}(MP2)B3$ e $\Delta G_3(MP2)B3$ estão mostrados na Figura 4.2 abaixo:

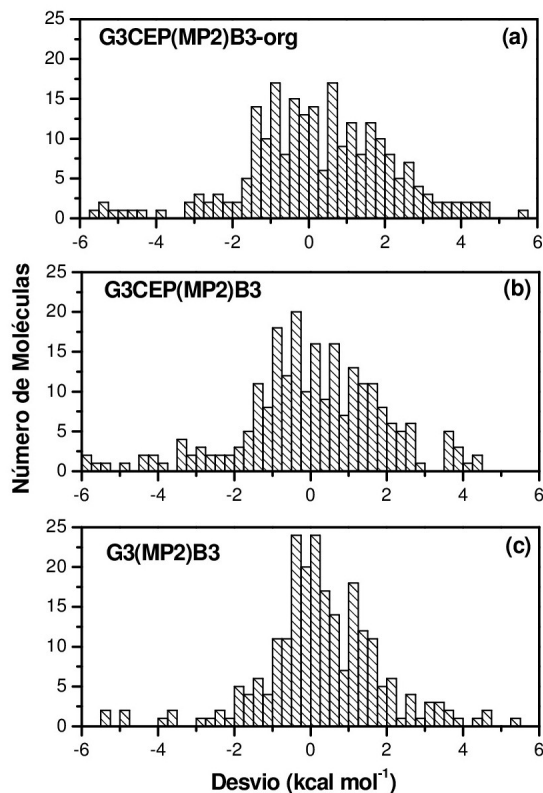


Figura 4.2: Histogramas dos desvios obtidos para o cálculo de 236 entalpias padrão de formação de compostos contendo elementos do 2º e 3º períodos. Os conjuntos de dados representam os resultados obtidos com: (a) a teoria G3CEP(MP2)B3 utilizando os parâmetros da correção HLC não otimizados (G3CEP(MP2)B3-org), (b) a teoria G3CEP(MP2)B3, e (c) a teoria G3(MP2)B3 original.

Uma análise detalhada dos histogramas apresentados na Figura 4.2 revela-nos uma maior dispersão dos resultados obtidos com a teoria G3CEP(MP2)B3-org (Figura 4.2(a)) cujos desvios concentram-se em regiões de $\pm 2 \text{ kcal mol}^{-1}$. Contudo, com a inclusão dos parâmetros da correção HLC otimizados (Figura 4.2(b)), observa-se uma redução do número de desvios próximos a -2 e 2 kcal mol^{-1} , e maiores concentrações dos mesmos em regiões de $\pm 1 \text{ kcal mol}^{-1}$, em conformidade com a teoria G3(MP2)B3 original.

B. Energias de ionização, afinidades eletrônicas e afinidades protônicas

As Tabelas 4.2–4.4 mostram os desvios, em relação aos dados experimentais [11], obtidos para energias de ionização, afinidades eletrônicas e afinidades protônicas, respectivamente. Vale notar que, apesar da inclusão dos parâmetros da correção HLC não otimizados resultar em maiores desvios para todas as propriedades termoquímicas, para EI_0 , AE_0 e AP_0 tais discrepâncias foram menos acentuadas e, portanto, apenas os resultados obtidos com as teorias G3CEP(MP2)B3 e G3(MP2)B3 estão retratados.

De modo geral, avaliando-se os resultados obtidos para as propriedades termoquímicas consideradas (Tabelas 4.2–4.4), observam-se excelentes concordâncias entre os métodos G3CEP(MP2)B3 e G3(MP2)B3. Tal fato pôde ser atribuído à similaridade entre reagentes e produtos os quais, para energias de ionização, afinidades eletrônicas e afinidades protônicas, diferem apenas por um próton ou um elétron.

Vale notar que os consideráveis desvios obtidos nos cálculos de energias de ionização para elementos como Be ($-10.4 \text{ kcal mol}^{-1}$), Ne ($5.6 \text{ kcal mol}^{-1}$), e afinidades eletrônicas para o Li ($-11.7 \text{ kcal mol}^{-1}$) e Na ($-9.7 \text{ kcal mol}^{-1}$) indicam que, para algumas espécies, a distribuição eletrônica de valência é significativamente alterada como o uso de pseudopotenciais, e, portanto, não reproduzindo os resultados obtidos em cálculos considerando todos os elétrons, conforme evidenciado por Stevens, Basch e Krauss [27, 28]. Contudo, tais propriedades apresentaram desvios acentuados mesmo quando calculadas como o método G3(MP2)B3 original conforme observado para o Be ($-5.7 \text{ kcal mol}^{-1}$), Li ($-7.8 \text{ kcal mol}^{-1}$) e Na ($-6.9 \text{ kcal mol}^{-1}$).

Tabela 4.2: Energias de ionização experimentais (em kcal mol⁻¹) e calculadas para o conjunto de 87 espécies contendo elementos do 2º e 3º períodos. $\Delta G3CEP(MP2)B3$ e $\Delta G3(MP2)B3$ representam a diferença entre energias de ionização experimentais e calculadas com as teorias G3CEP(MP2)B3 e G3(MP2)B3, respectivamente.

Espécie	EI_0_{exp}	$\Delta G3CEP(MP2)B3$	$\Delta G3(MP2)B3$
B_2F_4	278,3	7,1	6,9
B_2H_4	223,7	2,3	2,4
BCl_3	267,5	-2,9	-2,3
BF_3	358,8	-5,0	-4,5
C_2H_2	262,9	-1,4	-1,1
C_2H_4	242,4	-2,2	-1,7
C_2H_4S	208,7	1,8	1,3
(tiirano)			
$C_2H_5(^2A')$	187,2	-1,3	-1,5
C_2H_6O	241,4	0,3	1,1
C_3H_4	223,0	-2,0	-1,4
(ciclopropeno)			
C_4H_4O	203,6	-3,2	-2,7
(furano)			
C_4H_5N	189,3	-2,1	-1,6
(pirrol)			
$C_6H_5CH_3$	203,6	-3,9	-2,7
(tolueno)			
$C_6H_5NH_2$	178,0	-4,1	-3,2
(anilina)			
C_6H_5OH	196,2	-3,5	-2,6
(fenol)			
C_6H_6	213,2	-3,0	-2,2
CF_2	263,3	0,6	-0,7
CH_2	239,7	-0,5	-0,2
CH_2SH	173,8	0,7	1,0
CH_2S	216,2	0,4	0,1
CH_3CHO	235,9	-1,2	-0,7
CH_3Cl	258,7	-1,3	-0,9
CH_3F	287,6	-3,3	-4,2
CH_3	227,0	-1,3	-0,8
CH_3OF	261,5	-1,7	-0,9

Continuação na próxima página

Tabela 4.2 – *Continuação da página anterior*

Espécie	EI_0_{exp}	$\Delta G3CEP(MP2)B3$	$\Delta G3(MP2)B3$
CH_3OH	250,4	-1,6	-1,2
CH_3O	247,3	-0,5	0,7
CH_3SH	217,7	0,0	0,1
CH_4	291,0	-1,1	-2,9
Cl_2	265,2	-0,8	-0,8
CN	313,6	-1,0	-5,9
CO_2	317,6	-0,6	0,0
CO	323,1	-0,1	-0,5
COS	257,7	0,0	0,2
CS_2	232,2	-2,3	-1,0
FCl	291,1	-1,4	-0,7
$H_2COH(^2A_1)$	174,2	0,0	0,1
H_2O	291,0	0,5	0,4
HCl	294,0	0,7	0,6
HCO	187,7	0,3	0,5
HF	369,9	-0,9	-0,6
HOF	293,1	-0,9	-0,4
HO	300,0	2,2	2,1
HS	238,1	1,3	2,1
N_2H_2	221,1	-1,2	-1,7
N_2H_3	175,5	-0,3	-0,2
$N_2 (^2\Sigma \text{ cation})$	359,3	0,7	-0,1
$N_2 (^2\Pi \text{ cation})$	385,1	0,1	0,3
$NCCN$	308,3	-2,6	-1,6
NH_2	256,9	1,1	0,4
NH_3	234,8	0,8	0,3
NH	312,6	1,2	1,5
O_2	278,3	-0,9	-0,6
P_2	242,8	-1,4	-0,1
PH_2	226,5	-0,6	0,1
PH_3	227,6	1,0	0,4
PH	234,1	-1,5	-0,5
S_2	215,8	-0,1	0,1
SC	261,3	-1,7	-1,7
$Sec - C_3H_7$	170,0	-3,8	-2,8

Continuação na próxima página

Tabela 4.2 – *Continuação da página anterior*

Espécie	EI_0_{exp}	$\Delta G3CEP(MP2)B3$	$\Delta G3(MP2)B3$
SH_2 (2B_1)	241,4	1,3	1,0
Si_2H_2	189,1	-4,3	-4,4
Si_2H_4	186,6	-0,4	-1,4
Si_2H_5	175,3	-2,2	-2,4
Si_2H_6	224,6	2,0	2,4
SiH_2	211,0	0,4	0,4
SiH_3	187,6	-0,8	-0,7
SiH_4	253,7	0,9	0,6
Al	138,0	0,7	0,9
Ar	363,4	-0,2	0,6
Be	214,9	-10,4	-5,7
B	191,4	1,2	2,3
Cl	299,1	1,8	1,9
C	259,7	1,8	2,2
F	401,7	0,0	0,0
He	567,0	0,1	0,5
Mg	176,3	-4,5	-2,8
Ne	497,2	-5,6	-2,0
N	335,3	1,6	1,4
O	313,4	1,7	1,2
P	241,9	-0,1	1,7
Si	187,9	1,1	1,5
S	238,9	3,3	3,2
H	313,6	-1,5	-1,5
Li	124,3	0,8	-0,3
Na	118,5	3,2	3,0

Tabela 4.3: Afinidades eletrônicas experimentais (em kcal mol⁻¹) e calculadas para o conjunto de 58 espécies contendo elementos do 2^o e 3^o períodos. $\Delta G3CEP(MP2)B3$ e $\Delta G3(MP2)B3$ representam a diferença entre afinidades eletrônicas experimentais e calculadas com as teorias G3CEP(MP2)B3 e G3(MP2)B3, respectivamente.

Espécie	AE_0_{exp}	$\Delta G3CEP(MP2)B3$	$\Delta G3(MP2)B3$
C_2H_3	15,4	-1,5	-1,3
C_2H	68,5	-2,0	-0,3
C_2	75,5	-1,8	-1,4
C_2O	52,8	-1,2	-0,4
C_3H_2	41,8	0,2	-0,2
CF_2	4,1	0,7	0,8
CH_2CCH	22,8	0,1	0,3
CH_2CHCH_2	10,9	-1,6	-1,6
CH_2CHO	42,1	-1,2	-0,9
CH_2CN	35,6	-0,7	-0,6
CH_2	15,0	1,9	1,5
CH_2NC	24,4	-2,7	-2,8
CH_2S	10,7	-0,4	-0,4
CH_3CH_2O	39,5	0,1	0,2
CH_3CH_2S	45,0	-0,3	-0,9
CH_3CO	9,8	0,1	0,6
CH_3	1,8	2,0	1,7
CH_3O	36,2	1,2	0,2
CH_3S	43,1	-0,4	-0,6
$CHCHO$	54,2	-0,1	0,0
CH	28,6	2,1	2,1
Cl_2	55,1	-3,2	-1,7
CN	89,0	-2,7	-0,8
H_2CCCH	20,6	-2,1	-1,9
HCF	12,5	0,6	0,8
HCO	7,2	0,0	-0,2
HNO	7,8	1,0	1,7
HO_2	24,9	-0,3	0,4
HO	42,2	-0,3	0,8
HS	54,4	0,6	0,2
LiH	7,9	-2,6	-2,6
NCO	83,2	-0,7	0,2

Continuação na próxima página

Tabela 4.3 – *Continuação da página anterior*

Espécie	AE_0_{exp}	$\Delta G_3 CEP(MP2)B3$	$\Delta G_3(MP2)B3$
<i>NH₂</i>	17,8	-0,2	0,7
<i>NH</i>	8,8	4,0	4,6
<i>NO₂</i>	52,4	-0,4	-0,3
<i>NO</i>	0,5	-0,9	0,9
<i>O₂</i>	10,1	1,8	2,1
<i>O₃</i>	48,5	1,1	0,7
<i>OF</i>	52,4	0,5	1,5
<i>PH₂</i>	29,3	0,7	0,0
<i>PH</i>	23,8	2,7	2,0
<i>PO</i>	25,1	-0,5	0,6
<i>S₂</i>	38,6	-0,1	-0,3
<i>S₂O</i>	43,3	-0,3	-2,6
<i>SiH₂</i>	25,9	1,1	0,8
<i>SiH₃</i>	32,5	1,3	0,3
<i>SiH</i>	29,4	0,2	0,2
<i>SO₂</i>	25,5	0,2	0,0
<i>Al</i>	10,2	1,7	2,0
<i>B</i>	6,4	4,2	4,3
<i>Cl</i>	83,4	-1,6	-1,7
<i>C</i>	29,1	3,6	3,5
<i>F</i>	78,4	-1,9	-0,6
<i>Li</i>	14,3	-11,7	-7,8
<i>Na</i>	12,6	-9,7	-6,9
<i>O</i>	33,7	2,1	2,9
<i>P</i>	17,2	2,3	1,7
<i>Si</i>	31,9	0,7	1,0
<i>S</i>	47,9	-0,1	-0,3

Tabela 4.4: Afinidades protônicas experimentais (em kcal mol⁻¹) e calculadas para o conjunto de 8 compostos contendo elementos do 2º e 3º períodos. $\Delta G3CEP(MP2)B3$ e $\Delta G3(MP2)B3$ representam a diferença entre afinidades protônicas experimentais e calculadas com as teorias G3CEP(MP2)B3 e G3(MP2)B3, respectivamente.

Molécula	$AP_{0\ exp}$	$\Delta G3CEP(MP2)B3$	$\Delta G3(MP2)B3$
C_2H_2	152,3	0,3	-0,2
H_2	100,8	1,2	1,2
H_2O	165,1	1,5	1,9
HCl	133,6	0,5	0,5
NH_3	202,5	-0,6	-0,3
PH_3	187,1	-0,5	1,1
SH_2	168,8	1,1	0,9
SiH_4	154,0	0,7	0,9

4.1.2. Elementos representativos do 4º período da Tabela Periódica

Além do conjunto de teste referente aos elementos do 2º e 3º períodos, o método G3CEP(MP2)B3 foi aplicado no estudo de 22 energias de atomização (D_0), 11 entalpias padrão de formação ($\Delta_f H^0$), 17 energias de ionização (EI_0), 5 afinidades eletrônicas (AE_0) e 2 afinidades protônicas (AP_0) de moléculas contendo elementos representativos do 4º período.

Na Figura 4.3 estão mostrados os desvios absolutos médios em relação aos dados experimentais de todo o conjunto de 57 moléculas e átomos calculados com os métodos G3CEP(MP2)B3, G3CEP(MP2)B3-org e G3(MP2)B3. A Tabela 4.5 mostra, para cada espécie, o dado experimental [4, 11, 15] e os respectivos desvios obtidos com as teorias consideradas.

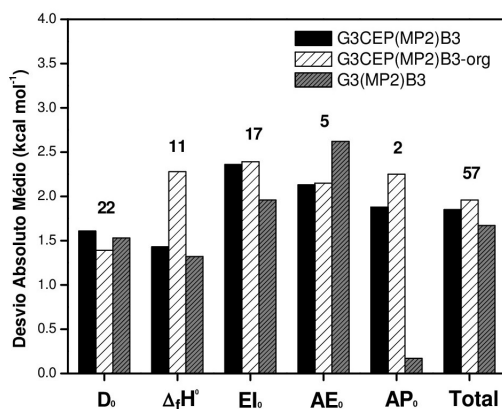


Figura 4.3: Desvios absolutos médios, em relação aos dados termoquímicos experimentais, obtidos com as teorias G3CEP(MP2)B3 e G3(MP2)B3 em um conjunto de 57 compostos contendo elementos representativos do 4º período. Na parte superior está mostrado o número de compostos referentes a cada propriedade termoquímica considerada.

Nota-se, portanto, que os desvios absolutos médios para moléculas contendo elementos representativos do 4^o período são consideravelmente afetados pela inclusão dos parâmetros da correção HLC otimizados, notadamente, para entalpias padrão de formação cujo desvio é reduzido de 2,28 a 1,43 kcal mol⁻¹.

Afinidades protônicas apresentaram um desvio absoluto médio de 0,17 kcal mol⁻¹ para o método G3(MP2)B3, ao passo que para o método G3CEP(MP2)B3, grandes desvios foram obtidos, 1,88 kcal mol⁻¹. Tal fato pode ser justificado pela presença de apenas dois compostos no cálculo das afinidades protônicas, e cuja eficiência dos resultados obtidos, portanto, não pôde ser analisada adequadamente.

De acordo com a Figura 4.3, os menores desvios em relação aos dados experimentais para o método G3CEP(MP2)B3 foram obtidos nos cálculos de entalpias padrão de formação, 1,43 kcal mol⁻¹, enquanto que, para energias de ionização, os maiores desvios foram obtidos, 2,36 kcal mol⁻¹.

Vale aqui comentar que afinidades eletrônicas calculadas com o método G3(MP2)B3 apresentaram um comportamento anômalo, ou seja, desvios ainda maiores foram obtidos, 2,62 kcal mol⁻¹, se comparados aos obtidos pelo método G3CEP(MP2)B3, 2,13 kcal mol⁻¹. Tal fato, aliado à considerável susceptibilidade dos resultados pela inclusão dos parâmetros da correção HLC otimizados, podem ser atribuídos a não implementação do método G3(MP2)B3 original para compostos contendo elementos representativos do 4^o período.

Os desvios absolutos médios totais para moléculas contendo elementos representativos do 4^o período, considerando apenas o conjunto de dados mostrados na Tabela 4.5, foram: G3CEP(MP2)B3 = 1,85 kcal mol⁻¹, G3CEP(MP2)B3-org = 1,96 kcal mol⁻¹ e G3(MP2)B3 = 1,67 kcal mol⁻¹.

Tabela 4.5: Energias de atomização (D_0), entalpias padrão de formação ($\Delta_f H^0$), energias de ionização (EI_0), afinidades eletrônicas (AE_0) e afinidades protônicas (AP_0) experimentais (em kcal mol⁻¹) e calculadas para o conjunto de 57 espécies contendo elementos representativos do 4^o período. $\Delta G3CEP(MP2)B3$ -org, $\Delta G3CEP(MP2)B3$ e $\Delta G3(MP2)B3$ representam a diferença entre os dados experimentais e calculados com as teorias G3CEP(MP2)B3-org, G3CEP(MP2)B3 e G3(MP2)B3, respectivamente.

	Espécie	<i>Exp.</i>	$\Delta G3CEP(MP2)B3$ -org	$\Delta G3CEP(MP2)B3$	$\Delta G3(MP2)B3$	
D_0	<i>As</i> ₂	91,3	-0,1	-0,1	-1,0	
	<i>AsH</i> ₂	131,1	-0,8	-1,0	-1,4	
	<i>AsH</i> ₃	206,0	2,5	2,4	1,1	
	<i>AsH</i>	64,6	-0,9	-1,2	-1,0	
	<i>BBr</i>	103,5	1,6	2,2	0,6	
	<i>Br</i> ₂	45,4	1,6	2,6	0,6	
	<i>BrCl</i>	51,5	0,7	1,7	0,4	
	<i>BrF</i>	58,9	-0,2	0,8	1,7	
	<i>BrO</i>	55,3	0,5	1,1	2,7	
	<i>CH</i> ₃ <i>Br</i>	358,2	-0,1	0,4	0,1	
	<i>GaCl</i>	109,9	-4,1	-3,4	-1,6	
	<i>GeH</i> ₄	270,5	3,0	2,8	-3,4	
	<i>GeO</i>	155,2	-6,1	-5,7	-4,4	
	<i>GeS</i> ₂	191,7	0,9	1,5	-4,0	
	<i>HBr</i>	86,5	-1,1	-0,7	-0,3	
	<i>K</i> ₂	12,6	-2,6	-2,7	-2,7	
	<i>KBr</i>	90,5	0,6	1,0	0,3	
	<i>KCl</i>	101,0	-0,9	-0,5	-0,2	
	<i>KrF</i> ₂	21,9	0,8	2,5	3,3	
	<i>NaBr</i>	86,2	-0,9	-0,5	-1,8	
	<i>SeH</i> ₂	153,2	-0,1	0,0	0,2	
	<i>SeH</i>	74,3	0,5	0,6	0,9	
	$\Delta_f H^0$	<i>C</i> ₂ <i>H</i> ₃ <i>Br</i>	18,9	3,6	3,1	2,5
		<i>C</i> ₂ <i>H</i> ₅ <i>Br</i>	-14,8	0,6	0,2	0,7
		<i>C</i> ₃ <i>H</i> ₆ <i>Br</i> ₂	-17,1	1,8	1,0	1,6
		<i>C</i> ₃ <i>H</i> ₇ <i>Br</i>	-23,8	-0,5	-0,9	-0,3
<i>C</i> ₅ <i>H</i> ₈ <i>Br</i> ₂		-13,1	0,8	-0,2	0,2	
<i>C</i> ₆ <i>H</i> ₁₃ <i>Br</i>		-35,4	-0,4	-0,6	0,5	
<i>C</i> ₆ <i>H</i> ₅ <i>Br</i>		25,2	4,3	3,6	2,9	
<i>C</i> <i>Cl</i> ₃ <i>Br</i>		-10,0	3,1	1,1	2,5	
<i>CF</i> ₃ <i>Br</i>		-155,0	3,5	1,4	1,0	
<i>CHF</i> ₂ <i>Br</i>		-101,6	1,7	0,2	0,3	

Continuação na próxima página

Tabela 4.5 – *Continuação da página anterior*

	Espécie	<i>Exp.</i>	$\Delta G3CEP(MP2)B3\text{-org}$	$\Delta G3CEP(MP2)B3$	$\Delta G3(MP2)B3$
	<i>COBr</i> ₂	-27,1	4,8	3,5	2,2
<i>EI</i> ₀	<i>As</i>	225,7	0,5	0,5	-0,4
	<i>Br</i>	272,4	2,0	1,7	0,2
	<i>Ca</i>	140,9	-2,0	-2,4	-3,9
	<i>Ga</i>	138,3	0,5	0,5	-1,1
	<i>Ge</i>	182,2	2,5	2,5	-0,6
	<i>K</i>	100,1	6,2	6,2	0,2
	<i>Kr</i>	322,8	2,8	2,5	0,4
	<i>Se</i>	224,9	3,5	3,2	1,6
	<i>AsH</i> ₂	217,8	0,1	-0,1	-1,3
	<i>AsH</i>	222,3	-0,3	-0,5	-3,8
	<i>Br</i> ₂	242,6	2,1	2,1	-4,5
	<i>BrF</i>	271,7	2,2	2,3	-2,7
	<i>HBr</i>	268,9	3,0	3,0	-3,0
	<i>HOBr</i>	245,3	0,5	0,5	-0,5
	<i>NaBr</i>	191,6	-4,1	-4,1	-5,8
	<i>SeH</i> ₂	228,0	2,4	2,5	-0,1
	<i>SeH</i>	227,0	5,7	5,8	3,3
<i>AE</i> ₀	Br	77,6	0,3	0,0	-1,6
	Ge	28,4	1,3	1,3	-0,4
	K	11,5	-6,0	-6,3	-5,3
	BrO	54,4	-1,9	-1,9	-2,7
	SeH	51,0	-1,1	-1,1	-3,1
<i>AP</i> ₀	<i>CH</i> ₃ <i>Br</i>	157,3	-1,7	-1,7	-0,2
	<i>Br</i> ⁻	322,6	-2,8	-2,1	-0,1

4.1.3. Performance geral e tempos de CPU

Os desvios em relação aos dados experimentais de todos os 446 dados termoquímicos calculados com os métodos G3CEP(MP2)B3 e G3(MP2)B3 estão mostrados na Figura 4.4. Nota-se que as energias de atomização (D_0) correspondem àquelas obtidas apenas para moléculas contendo elementos representativos do 4º período. Além disso, os desvios obtidos pelo método G3CEP(MP2)B3-org não foram aqui retratados.

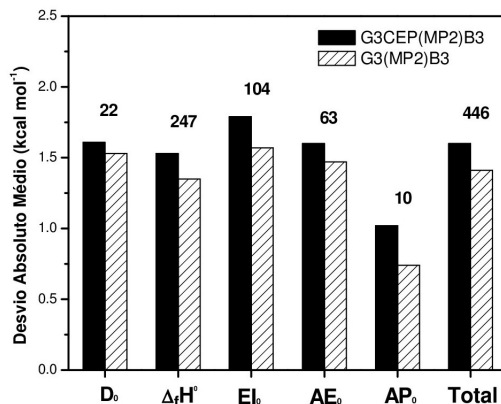


Figura 4.4: Desvios absolutos médios, em relação aos dados termoquímicos experimentais, obtidos com as teorias G3CEP(MP2)B3 e G3(MP2)B3 em todo o conjunto de 446 compostos contendo elementos representativos do 2º, 3º e 4º períodos. Na parte superior está mostrado o número de compostos referentes a cada propriedade termoquímica considerada.

De acordo com a Figura 4.4, os maiores desvios absolutos médios, em relação aos dados experimentais, para o método G3CEP(MP2)B3 foram obtidos para cálculos de energias de ionização, $1,79 \text{ kcal mol}^{-1}$. Tal fato foi observado em ambos os conjuntos de moléculas contendo elementos do 2º, 3º e 4º períodos. Apesar disso, ainda assim, tais resultados são considerados excelentes se comparados aos obtidos por métodos *ab initio* acurados.

As maiores diferenças, comparando-se os métodos G3CEP(MP2)B3 e G3(MP2)B3, foram obtidas para cálculos de afinidades protônicas os quais resultaram em desvios de $1,02 \text{ kcal mol}^{-1}$ e $0,74 \text{ kcal mol}^{-1}$, respectivamente. Em contrapartida, as melhores concordâncias dentre todas as propriedades consideradas foram obtidas para afinidades eletrônicas cujos desvios foram $1,60 \text{ kcal mol}^{-1}$ para o método G3CEP(MP2)B3 e $1,47 \text{ kcal mol}^{-1}$ para o método G3(MP2)B3.

Os desvios absolutos médios, em relação aos dados experimentais, de todos os 446 dados termoquímicos calculados, os quais incluem todo o conjunto de moléculas contendo elementos representativos do 2º, 3º e 4º períodos, foram: G3CEP(MP2)B3 = $1,60 \text{ kcal mol}^{-1}$ e G3(MP2)B3 = $1,41 \text{ kcal mol}^{-1}$.

Os histogramas obtidos a partir do conjunto de desvios $\Delta G3CEP(MP2)B3$ e $\Delta G3(MP2)B3$

B3 mostrados nas Tabelas 4.1–4.5 estão apresentados na Figura 4.5 abaixo:

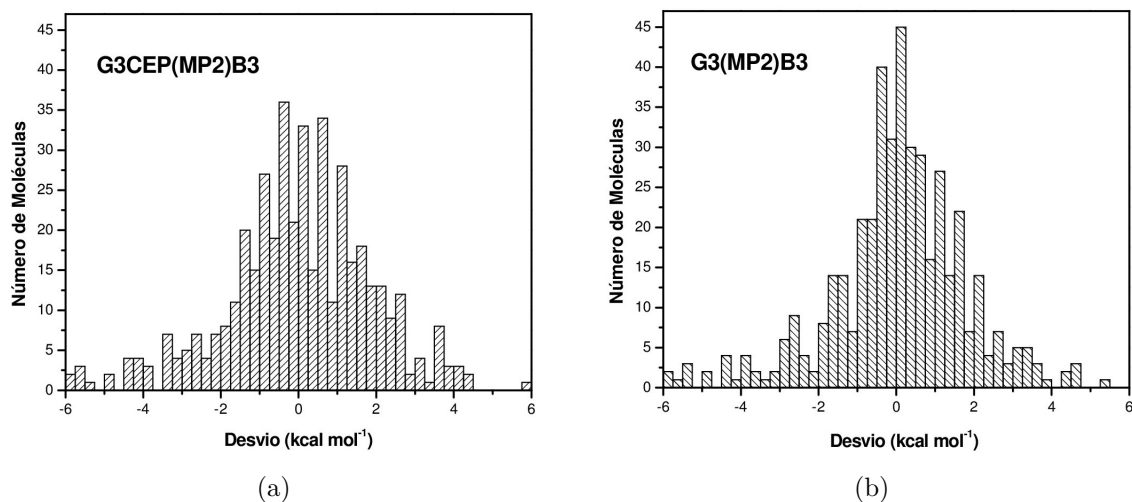


Figura 4.5: Histogramas dos desvios obtidos para o cálculo de 446 dados termoquímicos, incluindo energias de atomização (D_0), entalpias padrão de formação ($\Delta_f H^0$), energias de ionização (EI_0), afinidades eletrônicas (AE_0) e afinidades protônicas (AP_0) de moléculas contendo elementos representativos do 2^o, 3^o e 4^o períodos. Os conjuntos de dados representam os resultados obtidos com: (a) a teoria G3CEP(MP2)B3, (b) a teoria G3(MP2)B3 original.

Uma análise detalhada dos histogramas apresentados na Figura 4.5 revela-nos que, similarmente à teoria G3(MP2)B3 original, para a teoria G3CEP(MP2)B3 grande parte dos desvios obtidos concentraram-se em regiões de ± 2 kcal mol⁻¹, com máximos próximos a 0.0 kcal mol⁻¹ para um conjunto de 35 compostos. Entretanto, observaram-se maiores dispersões para regiões de -1, -2, 1 e 2 kcal mol⁻¹ se comparado aos desvios obtidos com a teoria G3(MP2)B3.

Os melhores resultados obtidos pelo método original refletem a superior descrição das interações eletrônicas valência-carço. Apesar disso, observam-se excelentes concordâncias entre as teorias G3(MP2)B3 e G3CEP(MP2)B3, fato que evidencia a acurácia desta última na previsão de propriedades termoquímicas.

Além da possibilidade de reproduzir dados experimentais com alta precisão, um importante aspecto do método G3CEP(MP2)B3, bem como da utilização de pseudopotenciais em geral, é a esperada redução nos tempos de CPU. Dessa forma, para algumas moléculas selecionadas, avaliou-se a redução no tempo de computação em cada etapa do cálculo, e os resultados estão mostrados na Tabela 4.6:

Tabela 4.6: Redução^(a) no tempo de CPU^(b), em porcentagem, para cada etapa do cálculo G3CEP(MP2)B3 em relação ao método G3(MP2)B3.

Molécula	B3LYP(opt) (%)	B3LYP(freq) (%)	QCISD(T) (%)	MP2(Fr) (%)	Total (%)
<i>C₅H₅N</i>	17,54	7,84	8,20	10,23	9,82
<i>C₆H₅Br</i>	41,40	24,36	55,12	12,59	39,12
<i>CF₃Cl</i>	18,52	16,13	10,28	10,88	12,28
<i>CH₃COCl</i>	14,98	13,82	12,75	7,81	10,64
<i>CH₃CONH₂</i>	44,36	7,64	6,87	13,64	29,92
<i>Cl₂CO</i>	20,88	24,72	27,52	7,51	14,95
<i>Cl₂S₂</i>	21,53	35,83	34,09	3,91	14,26
<i>ClCN</i>	19,67	22,73	18,52	15,68	17,67
<i>N₂O₃</i>	18,14	9,30	8,30	15,24	13,60
<i>PCL₃</i>	29,25	33,00	32,80	9,23	18,78
<i>POCl₃</i>	26,83	30,27	24,91	5,82	15,63
<i>SiCl₄</i>	35,42	32,87	43,35	8,98	24,79
<i>SO₂Cl₂</i>	9,77	29,11	30,19	10,45	17,54
<i>GeS₂</i>	31,88	37,80	63,72	11,71	23,96

^(a) Calculado de acordo com: $[1 - (\text{tempo G3CEP(MP2)B3}/\text{tempo G3(MP2)B3})] \times 100\%$

^(b) Os cálculos foram efetuados utilizando apenas 1 processador Intel Core2 Quad Q6600

A redução no custo computacional com o método G3CEP(MP2)B3, como observado na Tabela 4.6, depende do número de átomos, bem como do número de elétrons internos substituídos pelo pseudopotencial CEP. Assim, para as moléculas selecionadas, reduções de aproximadamente 10-40% nos tempos de CPU foram obtidas com o método G3CEP(MP2)B3 implementado no presente estudo.

Nota-se que os tempos de CPU para algumas etapas em particular foram consideravelmente afetados pela utilização do pseudopotencial. Dessa forma, observaram-se reduções significativas em cálculos *single-point* em nível QCISD(T), bem como nas otimizações das geometrias moleculares com o funcional híbrido B3LYP, considerando que em ambos os cálculos (G3CEP(MP2)B3 e G3(MP2)B3) as mesmas estruturas iniciais foram utilizadas. Contudo, conforme esperado, nas etapas *single-point* em nível MP2 as quais utilizam o conjunto de base G3CEPMP2large, as reduções no custo computacional foram menos acentuadas.

Vale salientar que a otimização das geometrias moleculares utilizando o pseudopotencial CEP, em nível B3LYP/GCEP-31G(d), apresentou estruturas similares às obtidas pelo método original. Os desvios absolutos médios, em relação às geometrias de equilíbrio oriundas do método G3(MP2)B3, foram 0,01 Å para comprimentos de ligação, 0,4° para ângulos de ligação e 0,1° para ângulos diedros. Além disso, avaliou-se o comportamento, em nível MP2/G3CEPMP2large, de outras propriedades tais como cargas atômicas oriundas de análises populacionais de Mulliken [76], momentos de dipolo e energias de orbitais HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*) [62]. Os desvios absolutos médios, em relação ao mé-

todo G3(MP2)B3, foram: 0,203 e para cargas atômicas (em unidades atômicas de carga - e), 0,044 D para momentos de dipolo (em Debye - D) e 0,002 E_h para energias de orbitais HOMO (em hartrees - E_h).

4.2. Aplicação da teoria G3CEP(MP2)B3 no estudo do mecanismo reacional de nitração do fenol

Todos os cálculos foram efetuados utilizando-se o programa GAUSSIAN/2009 [73]. As geometrias moleculares de reagentes, intermediários, estados de transição e produtos foram obtidas em nível B3LYP/GCEP-31G(d), conforme procedimento adotado na teoria G3CEP(MP2)B3. A fim de caracterizar a natureza dos pontos estacionários na Superfície de Energia Potencial, frequências vibracionais harmônicas, obtidas no mesmo nível de teoria utilizado nas otimizações das geometrias moleculares, foram consideradas e, dessa forma, mínimos e estados de transição identificados pela ausência e presença de apenas uma frequência imaginária, respectivamente.

Nas energias obtidas em nível G3CEP(MP2)B3, correções térmicas à 298,15K foram adicionadas. Para etapas elementares nas quais estados de transição foram observados, cálculos de IRC (*Intrinsic Reaction Coordinate*) [77] foram feitos, em nível B3LYP/GCEP-31G(d), a fim de determinar a correta conexão entre os estados de transição e os respectivos reagentes e produtos.

O mecanismo de nitração do fenol foi estudado, no presente trabalho, considerando-se o íon nitrônio (NO_2^+) como eletrófilo reativo no meio reacional. A Curva de Energia Potencial obtida para tal reação, em estado gasoso e à temperatura de 298,15 K, está mostrada na Figura 4.6. Vale notar que as energias G3CEP(MP2)B3 dos intermediários e produtos foram calculadas em relação aos reagentes (íon nitrônio e fenol).

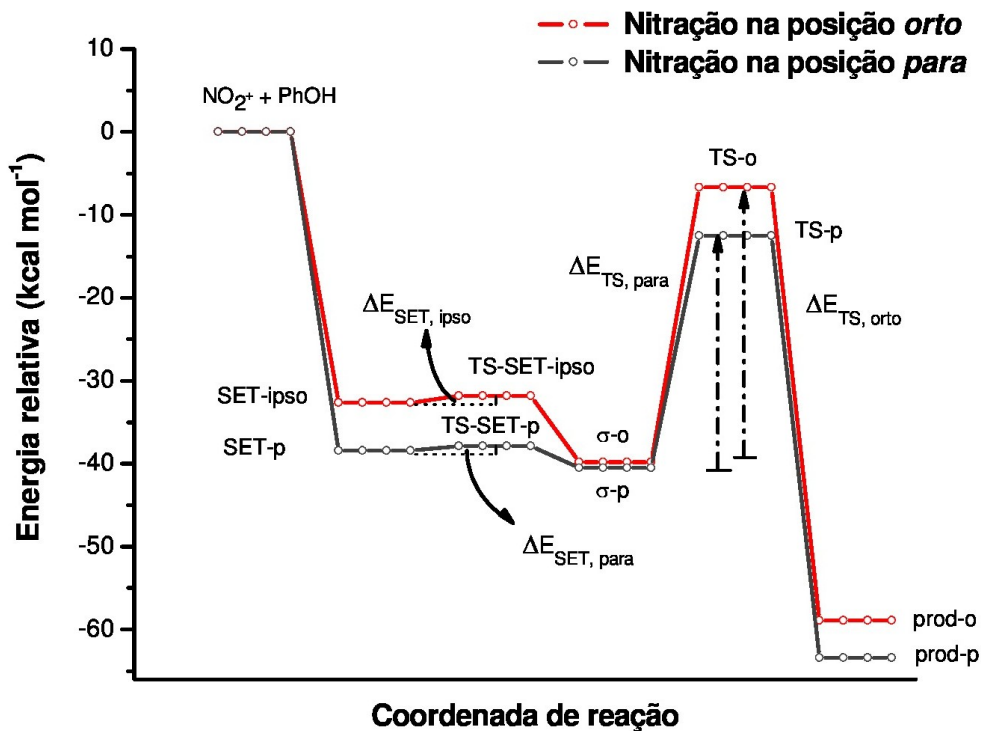


Figura 4.6: Curva de Energia Potencial para a nitração do fenol em estado gasoso e a temperatura de 298,15K.

Baseando-se na Curva de Energia Potencial obtida, os mecanismos reacionais para a obtenção dos produtos *orto* e *para* nitrados podem ser propostos, e estão mostrados na Figura 4.7.

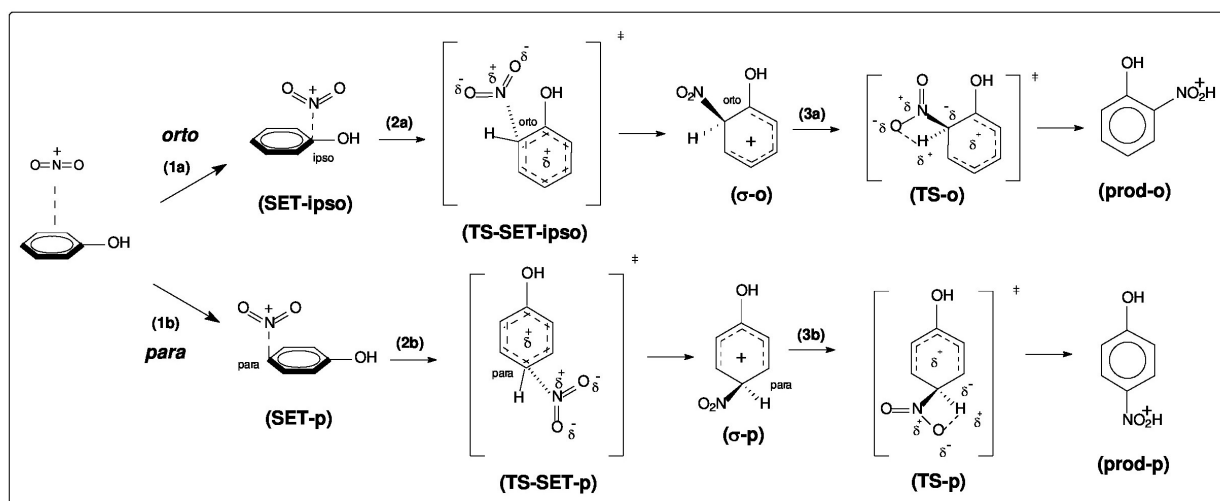


Figura 4.7: Mecanismo proposto para a obtenção dos produtos *orto* e *para* nitrados.

De acordo com as Figuras 4.6 e 4.7, a aproximação do íon nitrônio ao sistema π aromático do fenol leva à formação direta dos intermediários **SET-ipso** e **SET-p** os quais foram obtidos sem a passagem por complexos- π iniciais, com estabilizações relativas de -32,63 e -38,45 kcal mol⁻¹, respectivamente (Figura 4.6). Além disso, em ambos os caminhos reacionais, as etapas para a formação dos intermediários iniciais decorrem sem barreiras de ativação.

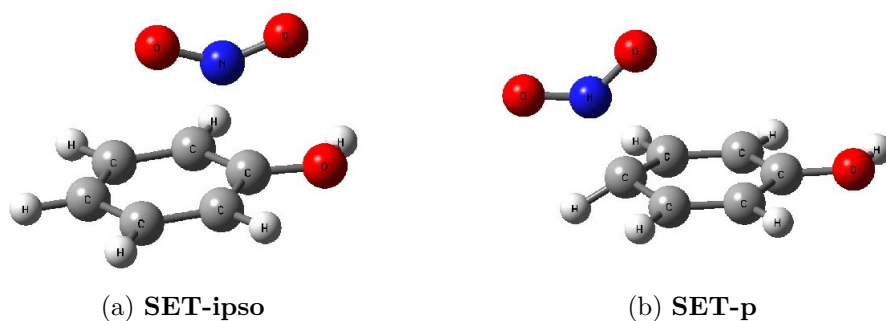


Figura 4.8: Estrutura dos intermediários iniciais.

Analisando tais estruturas (Figura 4.8), observam-se distorções dos ângulos de ligação O-N-O os quais se alteraram de 180°, no caso do íon nitrônio isolado, para 139,9° na espécie **SET-*ipso*** e 130,7° na espécie **SET-*p***. Dados da literatura revelam a proximidade dos mesmos ao ângulo de ligação da molécula de NO_2 (134,1°) [78].

A fim de investigar a natureza das estruturas **SET-*ipso*** e **SET-*p***, análises populacionais de cargas naturais ou cargas NPA (*Natural Population Analysis*) [79] foram obtidas para os fragmentos NO_2 e fenol de cada intermediário. Os resultados estão mostrados na Tabela 4.7.

Tabela 4.7: Cargas NPA obtidas para os fragmentos de cada intermediário.

	$Q_{NPA}(NO_2)$	$Q_{NPA}(C_6H_5OH)$	$d(NO_2-C_6H_5OH)$ (Å)
SET-<i>ipso</i>	0,180	0,820	2,24
SET-<i>p</i>	0,017	0,982	1,68

Conforme observado, as análises de distribuição de cargas naturais indicam que para ambas as estruturas, a carga positiva está quase totalmente (0,820 para **SET-*ipso*** e 0,982 para **SET-*p***) localizada no anel aromático, e cuja magnitude é dependente da distância entre os fragmentos NO_2 e fenol. Tais resultados, aliados às distorções angulares O-N-O observadas, demonstram a ocorrência de transferências eletrônicas do sistema π aromático ao íon nitrônio em etapas que precedem à formação do complexo- σ , assim como proposto por Kochi [51] e observado por Queiroz [56] e Esteves [55].

A conversão das espécies **SET-*ipso*** e **SET-*p*** nos intermediários σ -**o** e σ -**p** (Figura 4.10) ocorre por meio da passagem pelos respectivos estados de transição **TS-SET-*ipso*** e **TS-**

SET-p, mostrados nas Figuras 4.7 e 4.9. Tais espécies foram caracterizadas por meio de cálculos de frequências vibracionais harmônicas os quais mostraram a presença de apenas uma frequência imaginária, ou seja, $117,02i \text{ cm}^{-1}$ e $26,73i \text{ cm}^{-1}$ para **TS-SET-ipso** e **TS-SET-p**, respectivamente.

Conforme evidenciado na Figura 4.9, os modos normais de vibração, com as respectivas frequências imaginárias, correspondem à mobilização e orientação adequada do fragmento NO_2 a fim de se formar as ligações $N-C_{orto}$ e $N-C_{para}$. As barreiras de ativação obtidas, a 298,15K, foram: $\Delta E_{SET,ipso} = 0,82 \text{ kcal mol}^{-1}$ e $\Delta E_{SET,para} = 0,58 \text{ kcal mol}^{-1}$.

Vale notar que, apesar das pequenas barreiras de ativação, tais etapas revelam a correta interconversão entre os intermediários **SET-ipso** e **SET-p** e os respectivos complexos- σ , e, portanto, consistem em etapas rápidas do mecanismo reacional.

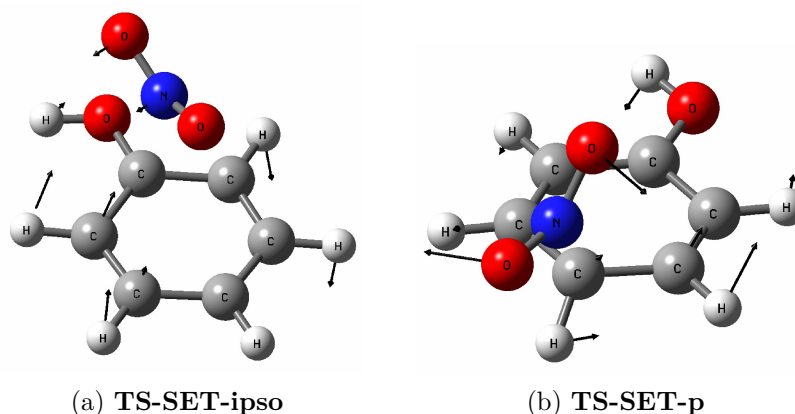


Figura 4.9: Estrutura dos estados de transição **TS-SET-ipso** e **TS-SET-p**.

Conforme mostrados nas Figuras 4.7 e 4.10, os intermediários $\sigma-o$ e $\sigma-p$ são oriundos da completa transferência eletrônica do sistema π aromático ao íon nitrônio, originando portanto, íons arênio ou complexos- σ . Assim, uma grande estabilização relativa é observada para tais espécies, ou seja, $-40,50 \text{ kcal mol}^{-1}$ para $\sigma-p$ e $-39,81 \text{ kcal mol}^{-1}$ para $\sigma-o$ (Figura 4.6).

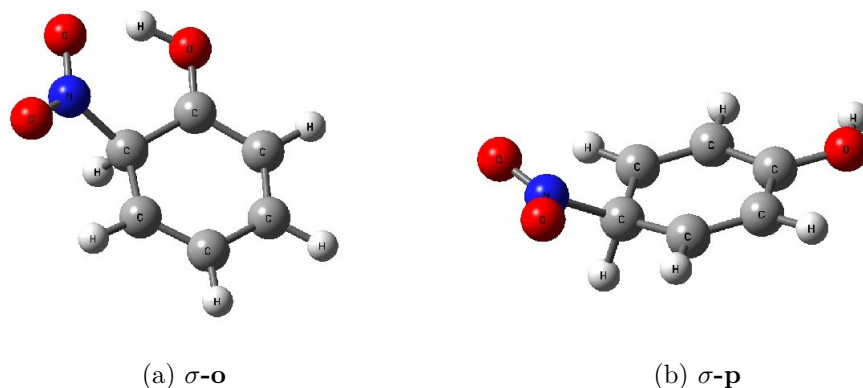


Figura 4.10: Estrutura dos complexos- σ .

Vale ressaltar que, o íon arênio substituído na posição *meta* em relação à hidroxila fenólica não foi observado no presente estudo da Superfície de Energia Potencial. Tal fato evidencia o forte caráter *orto/para* dirigente do grupo hidroxila ($-\text{OH}$).

Nota-se que, em nível G3CEP(MP2)B3, ambos os intermediários **SET-p** e $\sigma\text{-p}$ são mais estáveis que os respectivos **SET-ipso** e $\sigma\text{-o}$, como evidenciado na Figura 4.6. A considerável estabilização da espécie **SET-p** em relação a **SET-ipso** ($5,82 \text{ kcal mol}^{-1}$) reflete a maior proximidade do fragmento NO_2 ao anel aromático ($1,68 \text{ \AA}$ para **SET-p**), como observado na Tabela 4.7.

A conversão dos intermediários $\sigma\text{-o}$ e $\sigma\text{-p}$ aos produtos protonados **prod-o** e **prod-p** ocorre através da passagem pelos respectivos estados de transição **TS-o** e **TS-p**, mostrados nas Figuras 4.7 e 4.11. Tais espécies foram caracterizadas por meio de cálculos de frequências vibracionais harmônicas os quais mostraram a presença de apenas uma frequência imaginária, ou seja, $1764,32i \text{ cm}^{-1}$ para **TS-o** e $1739,36i \text{ cm}^{-1}$ para **TS-p**, ambas obtidas em nível G3CEP(MP2)B3.

Conforme observado na Figura 4.11, tais frequências imaginárias obtidas correspondem à quebra das ligações $\text{C}_{ortho}\text{-H}$ e $\text{C}_{para}\text{-H}$, com formação de ligações ONO-H .

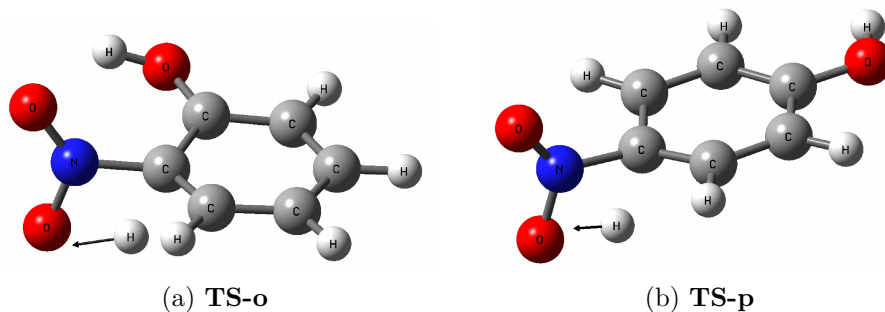


Figura 4.11: Estrutura dos estados de transição **TS-o** e **TS-p**.

O estudo da Superfície de Energia Potencial no presente trabalho decorreu-se em estado gasoso sem considerar, portanto, a presença bases de Lewis e espécies portadoras de íons nitrônio. Dessa forma, como observado nas estruturas **TS-o** e **TS-p**, a desprotonação dos intermediários σ -**o** e σ -**p** ocorre por meio de etapas de isomerização, promovidas pelos átomos de oxigênio dos respectivos grupos nitro ($-NO_2$). As barreiras de ativação foram calculadas utilizando-se, além da teoria G3CEP(MP2)B3, os métodos G3(MP2)B3 [16], G3CEP [25, 26] e G3 [3, 4, 11, 15]. Os resultados estão mostrados na Tabela 4.8 abaixo:

Tabela 4.8: Barreiras de ativação calculadas com os métodos G3CEP(MP2)B3, G3(MP2)B3, G3CEP e G3.

	ΔE_{TS} (kcal mol ⁻¹ 298,15 K)			
	G3CEP(MP2)B3	G3(MP2)B3	G3CEP	G3
$\Delta E_{TS,orto}$	33,12	33,04	33,29	33,29
$\Delta E_{TS,para}$	27,97	27,82	28,09	28,06

Conforme mostrado, as barreiras de ativação para a formação do produto **prod-o** são aproximadamente 5 kcal mol⁻¹ maiores em relação àquelas obtidas para a formação do produto **prod-p**. Além disso, as excelentes concordâncias entre a teoria G3CEP(MP2)B3 e os métodos compostos mais dispendiosos G3(MP2)B3, G3CEP e G3, evidenciam a acurácia do método G3CEP(MP2)B3 no cálculo de barreiras de ativação frente a reduzidos custos computacionais.

O estudo mecanístico em questão demonstra a grande estabilização dos produtos nitrados em relação aos reagentes, ou seja, -58,93 kcal mol⁻¹ para **prod-o** e -63,41 kcal mol⁻¹ para **prod-p** (Figuras 4.7 e 4.12). Nota-se que o produto protonado oriundo da nitração na posição *para* em relação à hidroxila fenólica (**prod-p**) é 4,48 kcal.mol⁻¹ mais estável, além de possuir menores barreiras de ativação, que o respectivo *orto* substituído (**prod-o**).

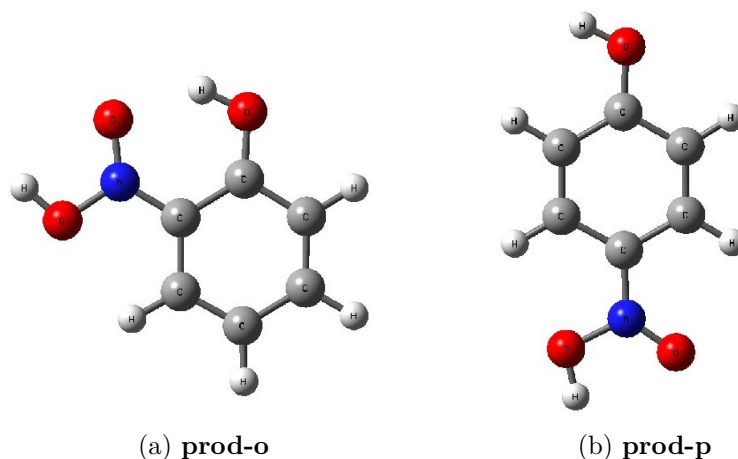


Figura 4.12: Estrutura dos produtos.

Apesar disso, cálculos em nível G3CEP(MP2)B3 foram feitos para as estruturas **prod-o** e **prod-p** desprotonadas, e os resultados obtidos revelam a inversão nas estabilidades relativas das mesmas, ou seja, o composto *o*-nitro-fenol é 2,34 kcal mol⁻¹ mais estável que o *p*-nitro-fenol. Tal fato é observado em estudos experimentais em fase condensada os quais revelam moderada seletividade, no produto reacional obtido, em relação ao isômero *orto*-nitrado [80].

Além da obtenção dos produtos **prod-o** e **prod-p**, espécies oriundas de caminhos reacionais alternativos foram observadas no presente estudo. Tais espécies, denominadas **O-trans-o** e **O-trans-p** (Figura 4.13), foram caracterizadas como mínimos na Superfície de Energia Potencial, e apresentaram estabilizações relativas de 45,46 e 45,61 kcal mol⁻¹, respectivamente. Vale notar que tal caminho reacional não foi representado na Figura 4.7.

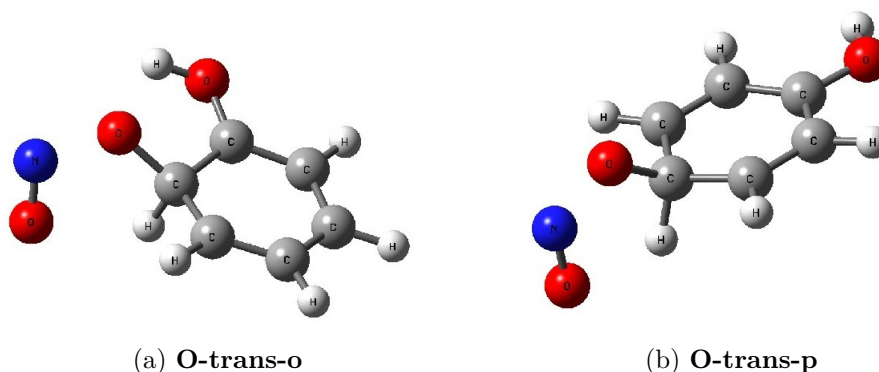


Figura 4.13: Estrutura dos produtos alternativos.

Conforme mostradas na Figura 4.13, as estruturas **O-trans-o** e **O-trans-p** são resultado da transferência direta da espécie O⁺ ao sistema π aromático do fenol, conforme observado

por Schmitt e colaboradores [57] em estudos de reações íon-molécula em fase gasosa para o sistema nitrônio-benzeno.

Dessa forma, o estudo teórico da Superfície de Energia Potencial do sistema nitrônio-fenol evidenciou a ocorrência, em fase gasosa, de dois caminhos reacionais distintos: a substituição eletrofílica aromática a qual resulta nos produtos protonados **prod-o** e **prod-p** (Figura 4.7), e o mecanismo de transferência de O^+ ao sistema π aromático, resultando nos produtos **O-trans-o** e **O-trans-p**. Entretanto, nota-se a maior estabilidade relativa, e, portanto, o favorecimento de **prod-o** e **prod-p** em detrimento das espécies **O-trans-o** e **O-trans-p**.

Vale ainda ressaltar que tais possibilidades mecanísticas evidenciam o caráter eletrofílico bidentado do íon NO_2^+ , uma vez que o mesmo pôde reagir tanto através do átomo de nitrogênio, como observado na nitração do fenol, quanto pelo átomo de oxigênio, conforme demonstrado nas estruturas **O-trans-o** e **O-trans-p** [55].

5. Conclusões

O pseudopotencial CEP foi implementado na teoria G3(MP2)B3 e aplicado no estudo de 247 entalpias padrão de formação, 104 energias de ionização, 63 afinidades eletrônicas, 10 afinidades protônicas e 22 energias de atomização de um conjunto de moléculas contendo elementos representativos do 2^o, 3^o e 4^o períodos da tabela periódica, totalizando 446 dados termoquímicos.

A adaptação da teoria G3CEP(MP2)B3 consistiu-se em 4 etapas principais as quais podem ser assim resumidas: (a) as seis gaussianas contraídas internas do conjunto de base 6-31G(d) foram substituídas pelo CEP, preservando-se a mesma descrição da valência do conjunto de base original; (b) substituição das seis gaussianas contraídas internas do conjunto de base G3MP2large pelo CEP, mantendo-se, da mesma forma como anteriormente, a descrição da valência, funções difusas e de polarização do conjunto de base original; (c) os parâmetros de escala (ζ) dos expoentes de funções s e p do conjunto de base G3CEPMP2large foram ajustados para os átomos de Carbono, Nitrogênio, Oxigênio, Flúor, Fósforo, Cloro, Arsênio, Selênio e Bromo a fim de se obter os menores desvios absolutos médios em relação às entalpias padrão de formação experimentais de algumas moléculas selecionadas; (d) re-otimização dos parâmetros da correção HLC frente o conjunto de teste adotado.

Os desvios absolutos médios, em relação aos dados experimentais de todos os 446 dados termoquímicos, foram 1,60 kcal mol⁻¹ e 1,41 kcal mol⁻¹ para as teorias G3CEP(MP2)B3 e G3(MP2)B3, respectivamente, com reduções de 10-40% nos tempos de CPU com a implementação do pseudopotencial CEP. Além disso, a avaliação de outras propriedades tais como cargas atômicas, momentos de dipolo e energias de orbitais HOMO, em nível MP2, resultou em desvios absolutos médios, em relação ao método G3(MP2)B3 original, de 0,203 *e*, 0,044 *D* e 0,002 *E_h*, respectivamente.

Em suma, os excelentes resultados obtidos pela teoria G3CEP(MP2)B3 evidenciam a acurácia da mesma na previsão de propriedades termoquímicas de moléculas contendo elementos representativos do 2^o, 3^o e 4^o períodos da tabela periódica. Além disso, a redução nos custos computacionais obtidos indica a potencial aplicabilidade da teoria G3CEP(MP2)B3 no estudo de sistemas moleculares maiores, não acessíveis às teorias G_n atualmente disponíveis.

Em vista disso, outro objetivo do presente trabalho foi a aplicação do método G3CEP (MP2)B3 no estudo do mecanismo de nitração do fenol, em fase gasosa, promovida pelo eletrófilo NO_2^+ .

Assim, não foi observada a formação do complexo- π inicial entre o íon nitrônio e o fenol, como proposto por Olah e colaboradores [45]. Contudo, a obtenção direta dos intermediários **SET-*ipso*** e **SET-*p*** e a investigação da natureza dos mesmos, evidenciou a ocorrência de transferências eletrônicas do sistema π aromático ao íon nitrônio em etapas que precedem a formação do complexo- σ , assim como proposto por Kochi [51] e observado por Queiroz [56] e Esteves [55]. Tais resultados, portanto, são convergentes à hipótese do mecanismo SET.

Além do mecanismo de substituição eletrofílica aromática, o presente estudo evidenciou a ocorrência, em fase gasosa, de caminhos reacionais alternativos, através dos quais a transferência da espécie O^+ ao sistema π aromático do fenol seria observada. Apesar disso, a maior estabilidade relativa dos produtos oriundos da nitração do fenol, evidencia o favorecimento dos mesmos em detrimento das espécies **O-*trans-o*** e **O-*trans-p***.

As excelentes concordâncias entre os métodos Gn mais acurados (como G3(MP2)B3, G3CEP e G3) e a teoria G3CEP(MP2)B3 evidenciam a viabilidade desta última na previsão de barreiras de ativação frente a reduzidos custos computacionais. Tal fato revelou-nos interessantes perspectivas quanto à aplicabilidade do método na determinação mecanística de reações orgânicas, bem como na previsão acurada de barreiras rotacionais internas [81], frente a reduzidos custos computacionais.

Referências

- [1] CIOSLOWSKI, J. *Quantum-mechanical prediction of thermochemical data*. New York: Kluwer Academic Press, 2002.
- [2] MORGON, N. H.; COUTINHO, K. *Métodos de química teórica e modelagem molecular*. São Paulo: Editora Livraria da Física, 2007.
- [3] CURTISS, L. A.; RAGHAVACHARI, K.; REDFERN, P. C.; RASSOLOV, V.; POPLE, J. A. *J. Chem. Phys.*, v. 109, p. 7764, 1998.
- [4] CURTISS, L. A.; RAGHAVACHARI, K.; REDFERN, P. C.; POPLE, J. A. *J. Chem. Phys.*, v. 112, p. 7374, 2000.
- [5] CURTISS, L. A.; REDFERN, P. C.; RAGHAVACHARI, K.; POPLE, J. A. *Chem. Phys. Lett.*, v. 313, p. 600, 1999.
- [6] CURTISS, L. A.; REDFERN, P. C.; RAGHAVACHARI, K.; POPLE, J. A. *J. Chem. Phys.*, v. 114, p. 108, 2001.
- [7] CURTISS, L. A.; REDFERN, P. C.; RAGHAVACHARI, K. *J. Chem. Phys.*, v. 126, p. 084108, 2007.
- [8] HENRY, D. J.; SULLIVAN, M. B.; RADOM, L. *J. Chem. Phys.*, v. 118, p. 4849, 2003.
- [9] POPLE, J. A.; HEAD-GORDON, M.; FOX, D. J.; RAGHAVACHARI, K.; CURTISS, L. A. *J. Chem. Phys.*, v. 90, p. 5622, 1989.
- [10] CURTISS, L. A.; RAGHAVACHARI, K.; TRUCKS, G. W.; POPLE, J. A. *J. Chem. Phys.*, v. 94, p. 7221, 1991.
- [11] CURTISS, L. A.; REDFERN, P. C.; RAGHAVACHARI, K. *J. Chem. Phys.*, v. 123, p. 124107, 2005.
- [12] CURTISS, L. A.; REDFERN, P. C.; RAGHAVACHARI, K.; RASSOLOV, V.; POPLE, J. A. *J. Chem. Phys.*, v. 110, p. 4703, 1999.
- [13] CURTISS, L. A.; REDFERN, P. C.; RAGHAVACHARI, K. *J. Chem. Phys.*, v. 127, p. 124105, 2007.
- [14] CURTISS, L. A.; RAGHAVACHARI, K.; POPLE, J. A. *J. Chem. Phys.*, v. 98, p. 1293, 1993.

- [15] CURTISS, L. A.; REDFERN, P. C.; RASSOLOV, V.; KEDZIORA, G.; POPLE, J. A. *J. Chem. Phys.*, v. 114, p. 9287, 2001.
- [16] BABOUL, A. G.; CURTISS, L. A.; REDFERN, P. C.; RAGHAVACHARI, K. *J. Chem. Phys.*, v. 110, p. 7650, 1999.
- [17] PETERSSON, G. A.; BENNETT, A.; TENSFELDT, T. G.; AL-LAHAM, M. A.; SHIRLEY, W. A.; MANTZARIS, J. *J. Chem. Phys.*, v. 89, p. 2193, 1988.
- [18] PETERSSON, G. A.; TENSFELDT, T. G.; J. A. MONTGOMERY, J. *J. Chem. Phys.*, v. 94, p. 6091, 1991.
- [19] J. A. MONTGOMERY, J.; FRISCH, M. J.; OCHTERSKI, J. W.; PETERSSON, G. A. *J. Chem. Phys.*, v. 112, p. 6532, 2000.
- [20] MARTIN, J. M. L.; DE OLIVEIRA, G. *J. Chem. Phys.*, v. 111, p. 1843, 1999.
- [21] BOESE, A. D.; OREN, M.; ATASOYLU, O.; MARTIN, J. M. L.; KALLAY, M.; GAUSS, J. *J. Chem. Phys.*, v. 120, p. 4129, 2004.
- [22] KARTON, A.; RABINOVICH, E.; MARTIN, J. M. L.; RUSCIC, B. *J. Chem. Phys.*, v. 125, p. 144108, 2006.
- [23] BAUSCHLICHER, C. W. *Chem. Phys. Lett.*, v. 246, p. 40, 1995.
- [24] JOHNSON, B. G.; GILL, P. M. W.; POPLE, J. A. *J. Chem. Phys.*, v. 98, p. 5612, 1993.
- [25] PEREIRA, D. H.; RAMOS, A. F.; MORGON, N. H.; CUSTODIO, R. *J. Chem. Phys.*, v. 135, p. 034106, 2011.
- [26] PEREIRA, D. H.; RAMOS, A. F.; MORGON, N. H.; CUSTODIO, R. *J. Chem. Phys.*, v. 135, p. 219901, 2011.
- [27] STEVENS, W. J.; BASCH, H.; KRAUSS, M. *J. Chem. Phys.*, v. 81, p. 6026, 1984.
- [28] STEVENS, W. J.; KRAUSS, M.; BASCH, H.; JASIEN, P. G. *Can. J. Chem.*, v. 70, p. 612, 1992.
- [29] JANOSCHEK, R.; FABIAN, W. M. *J. Mol. Struct.*, v. 661, p. 635, 2003.
- [30] BLANQUART, G.; PITSCH, H. *J. Phys. Chem. A*, v. 111, p. 6510, 2007.
- [31] BURDA, J. V.; ZEIZINGER, M.; SPONER, J.; LESZCZYNSKI, J. *J. Chem. Phys.*, v. 113, p. 2224, 2000.
- [32] CURTISS, L. A.; REDFERN, P. C.; RAGHAVACHARI, K. *Chem. Phys. Lett.*, v. 499, p. 168, 2010.
- [33] ALI, M. A.; RAJAKUMAR, B. *J. Mol. Struct. THEOCHEM*, v. 949, p. 73, 2010.

- [34] FABIAN, W. M. F.; KALCHER, J.; JANOSCHEK, R. *Theor. Chem. Acc.*, v. 114, p. 182, 2005.
- [35] FABIAN, W. M.; JANOSCHEK, R. *J. Mol. Struct. THEOCHEM*, v. 713, p. 227, 2005.
- [36] VOEGELE, A. F.; TAUTERMANN, C. S.; LOERTING, T.; LIEDL, K. R. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, v. 5, p. 487, 2003.
- [37] HO, H.-O.; LI, W.-K. *J. Mol. Struct. THEOCHEM*, v. 723, p. 195, 2005.
- [38] DU, B.; ZHANG, W.; MU, L.; FENG, C.; QIN, Z. *J. Mol. Struct. THEOCHEM*, v. 821, p. 82, 2007.
- [39] LIN, C. Y.; HODGSON, J. L.; NAMAZIAN, M.; COOTE, M. L. *J. Phys. Chem. A*, v. 113, p. 3690, 2009.
- [40] TAYLOR, R. *Electrophilic aromatic substitution*. Chichester, U.K.: John Wiley & Sons, 1990.
- [41] CARDOSO, S. P.; CARNEIRO, J. W. *Quim. Nova*, v. 24, p. 381, 2001.
- [42] OLAH, G. A.; MALHOTRA, R.; NARANG, S. C. *Nitration: Methods and mechanisms*. New York: VCH, 1989.
- [43] HUGHES, E. D.; INGOLD, C. K.; REED, R. I. *J. Chem. Soc.*, p. 2400, 1950.
- [44] WHELAND, G. W. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 64, p. 900, 1942.
- [45] OLAH, G. A.; KUHN, S. J.; FLOOD, S. H. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 83, p. 4571, 1961.
- [46] DEWAR, M. J. S. *J. Chem. Soc.*, v. 406, p. 777, 1946.
- [47] OLAH, G. A. *Acc. Chem. Res.*, v. 4, p. 240, 1971.
- [48] KENNER, J. *Nature*, London, v. 157, p. 340, 1946.
- [49] WEISS, J. *Trans. Faraday Soc.*, v. 42, p. 116, 1946.
- [50] PERRIN, C. L. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 99, p. 5516, 1977.
- [51] KOCHI, J. K. *Acc. Chem. Res.*, v. 25, p. 39, 1992.
- [52] FUKUZUMI, S.; KOCHI, J. K. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 103, p. 7240, 1981.
- [53] PELUSO, A.; DEL RE, G. *J. Phys. Chem.*, v. 100, p. 5303, 1996.
- [54] ALBUNIA, A. R.; BORRELLI, R.; PELUSO, A. *Theor. Chem. Acc.*, v. 104, p. 218, 2000.
- [55] ESTEVES, P. M.; CARNEIRO, J. W.; CARDOSO, S. P.; BARBOSA, A. G. H.; LAALI, K. K.; RASUL, G.; PRAKASH, G. K. S.; OLAH, G. A. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 125, p. 4836, 2003.

- [56] QUEIROZ, J. F. D.; CARNEIRO, J. W.; SABINO, A. A.; SPARRAPAN, R.; EBERLIN, M. N.; ESTEVES, P. M. *J. Org. Chem.*, v. 71, p. 6192, 2006.
- [57] SCHMITT, R. J.; BUTTRILL, S. E.; ROSS, D. S. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 106, p. 926, 1984.
- [58] ASCHI, M.; ATTINA, M.; CACACE, F.; RICCI, A. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 116, p. 9535, 1994.
- [59] ATTINA, M.; CACACE, F.; SPERANZA, M. *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes*, v. 117, p. 37, 1992.
- [60] MCEACHRAN, R. P.; TULL, C. E.; COHEN, M. *Can. J. Phys.*, v. 46, p. 2675, 1968.
- [61] SCHWERDTFEGER, P. *ChemPhysChem*, v. 12, p. 3143, 2011.
- [62] SZABO, A.; OSTLUND, N. S. *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*. Dover Publications, 1996.
- [63] GODDARD, W. A. *Phys. Rev.*, v. 174, p. 659, 1968.
- [64] OCHTERSKI, J. W. *Thermochemistry in Gaussian*. Gaussian, Inc. White Papers, 2000.
- [65] SIMON, J. J. D.; MCQUARRIE, D. D. A. *Physical chemistry: A molecular approach*. Sausalito: University Science Books, 1997.
- [66] CURTISS, L. A.; RAGHAVACHARI, K.; REDFERN, P. C.; POPLE, J. A. *J. Chem. Phys.*, v. 106, p. 1063, 1997.
- [67] RIENSTRA-KIRACOFÉ, J. C.; TSCHUMPER, G. S.; SCHAEFER, H. F.; NANDI, S.; ELLISON, G. B. *Chem. Rev.*, v. 102, p. 231, 2002.
- [68] LIMA, J. C. B.; MORGON, N. H. *Quim. Nova*, v. 33, p. 195, 2010.
- [69] CURTISS, L. A.; REDFERN, P. C.; RAGHAVACHARI, K.; POPLE, J. A. *J. Chem. Phys.*, v. 109, p. 42, 1998.
- [70] MAKSIĆ, Z. B.; KOVAČEVIĆ, B.; VIANELLO, R. *Chem. Rev.*, v. 112, p. 5240, 2012.
- [71] CHANDRA, A. K.; GOURSOT, A. *J. Chem. Phys.*, v. 100, p. 11596, 1996.
- [72] LEVINE, I. *Physical chemistry*. sixth. ed. New York: McGraw-Hill, 2008.
- [73] 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, O.; FORESMAN, J. B.; ORTIZ, J. V.; CIOSLOWSKI, J.; FOX, D. J. Gaussian 09 Revision A.1. Gaussian Inc. Wallingford CT 2009.
- [74] RASSOLOV, V. A.; RATNER, M. A.; POPLE, J. A.; REDFERN, P. C.; CURTISS, L. A. *J. Comp. Chem.*, v. 22, p. 976, 2001.
- [75] NELDER, J. A.; MEAD, R. *Comput. J.*, v. 7, p. 308, 1965.
- [76] MULLIKEN, R. S. *J. Chem. Phys.*, v. 23, p. 1833, 1955.
- [77] FUKUI, K. *Acc. Chem. Res.*, v. 14, p. 363, 1981.
- [78] HERZBERG, G. *Molecular spectra and molecular structure: Electronic spectra and electronic structure of polyatomic molecules*. New York: Van Nostrand, 1966.
- [79] REED, A. E.; WEINSTOCK, R. B.; WEINHOLD, F. *J. Chem. Phys.*, v. 83, p. 735, 1985.
- [80] VOGEL, A. I.; TATCHELL, A. R.; FURNIS, B. S.; HANNAFORD, A. J.; SMITH, P. W. G. *Vogel's textbook of practical organic chemistry (5th edition)*. London: Longman Scientific & Technical, 1989.
- [81] DUCATI, L. C.; CUSTODIO, R.; RITTNER, R. *Int. J. Quantum Chem.*, v. 110, p. 2006, 2010.

Apêndice A

Conjunto de Base GCEP-31G(d)

Conjuntos de base adaptados para serem utilizados com pseudopotencial CEP nas etapas de otimização das geometrias moleculares e cálculos de frequências vibracionais harmônicas em nível B3LYP, bem como em cálculos *single point* QCISD(T).

H

-H 0

```
S 3 1.00 0.000000000000
  0.1873113696D+02 0.3349460434D-01
  0.2825394365D+01 0.2347269535D+00
  0.6401216923D+00 0.8137573261D+00
S 1 1.00 0.000000000000
  0.1612777588D+00 0.1000000000D+01
```

He

-He 0

```
S 3 1.00 0.000000000000
  0.3842163400D+02 0.4013973935D-01
  0.5778030000D+01 0.2612460970D+00
  0.1241774000D+01 0.7931846246D+00
S 1 1.00 0.000000000000
  0.2979640000D+00 0.1000000000D+01
```

Li

-Li 0

```
SP 3 1.00 0.000000000000
  0.2324918408D+01 -0.3509174574D-01 0.8941508043D-02
  0.6324303556D+00 -0.1912328431D+00 0.1410094640D+00
  0.7905343475D-01 0.1083987795D+01 0.9453636953D+00
SP 1 1.00 0.000000000000
  0.3596197175D-01 0.1000000000D+01 0.1000000000D+01
D 1 1.00 0.000000000000
  0.2000000000D+00 0.1000000000D+01
```

Be

-Be 0

SP 3 1.00 0.000000000000
0.3196463098D+01 -0.1126487285D+00 0.5598019980D-01
0.7478133038D+00 -0.2295064079D+00 0.2615506110D+00
0.2199663302D+00 0.1186916764D+01 0.7939723389D+00
SP 1 1.00 0.000000000000
0.8230990070D-01 0.1000000000D+01 0.1000000000D+01
D 1 1.00 0.000000000000
0.4000000000D+00 0.1000000000D+01

B

-B 0

SP 3 1.00 0.000000000000
0.4727971071D+01 -0.1303937974D+00 0.7459757992D-01
0.1190337736D+01 -0.1307889514D+00 0.3078466771D+00
0.3594116829D+00 0.1130944484D+01 0.7434568342D+00
SP 1 1.00 0.000000000000
0.1267512469D+00 0.1000000000D+01 0.1000000000D+01
D 1 1.00 0.000000000000
0.6000000000D+00 0.1000000000D+01

C

-C 0

SP 3 1.00 0.000000000000
0.7868272350D+01 -0.1193324198D+00 0.6899906659D-01
0.1881288540D+01 -0.1608541517D+00 0.3164239610D+00
0.5442492580D+00 0.1143456438D+01 0.7443082909D+00
SP 1 1.00 0.000000000000
0.1687144782D+00 0.1000000000D+01 0.1000000000D+01
D 1 1.00 0.000000000000
0.8000000000D+00 0.1000000000D+01

N

-N 0

SP 3 1.00 0.000000000000
0.1162636186D+02 -0.1149611817D+00 0.6757974388D-01
0.2716279807D+01 -0.1691174786D+00 0.3239072959D+00
0.7722183966D+00 0.1145851947D+01 0.7408951398D+00
SP 1 1.00 0.000000000000
0.2120314975D+00 0.1000000000D+01 0.1000000000D+01
D 1 1.00 0.000000000000
0.8000000000D+00 0.1000000000D+01

O

-O 0

SP 3 1.00 0.000000000000
0.1553961625D+02 -0.1107775495D+00 0.7087426823D-01
0.3599933586D+01 -0.1480262627D+00 0.3397528391D+00
0.1013761750D+01 0.1130767015D+01 0.7271585773D+00

SP 1 1.00 0.000000000000
0.2700058226D+00 0.1000000000D+01 0.1000000000D+01
D 1 1.00 0.000000000000
0.8000000000D+00 0.1000000000D+01

F

-F 0

SP 3 1.00 0.000000000000
0.2084795280D+02 -0.1085069751D+00 0.7162872424D-01
0.4808308340D+01 -0.1464516581D+00 0.3459121027D+00
0.1344069860D+01 0.1128688581D+01 0.7224699564D+00
SP 1 1.00 0.000000000000
0.3581513930D+00 0.1000000000D+01 0.1000000000D+01
D 1 1.00 0.000000000000
0.8000000000D+00 0.1000000000D+01

Ne

-Ne 0

SP 3 1.00 0.000000000000
0.2653213100D+02 -0.1071182872D+00 0.7190958851D-01
0.6101755010D+01 -0.1461638213D+00 0.3495133720D+00
0.1696271530D+01 0.1127773503D+01 0.7199405121D+00
SP 1 1.00 0.000000000000
0.4458187000D+00 0.1000000000D+01 0.1000000000D+01
D 1 1.00 0.000000000000
0.8000000000D+00 0.1000000000D+01

Na

-Na 0

SP 3 1.00 0.000000000000
0.4979660000D+00 -0.2485031593D+00 -0.2302250043D-01
0.8435290000D-01 -0.1317040844D+00 0.9503590176D+00
0.6663500000D-01 0.1233520791D+01 0.5985790111D-01
SP 1 1.00 0.000000000000
0.2595440000D-01 0.1000000000D+01 0.1000000000D+01
D 1 1.00 0.000000000000
0.1750000000D+00 0.1000000000D+01

Mg

-Mg 0

SP 3 1.00 0.000000000000
0.9293400000D+00 -0.2122908985D+00 -0.2241918123D-01
0.2690350000D+00 -0.1079854570D+00 0.1922708390D+00
0.1173790000D+00 0.1175844977D+01 0.8461802916D+00
SP 1 1.00 0.000000000000
0.4210610000D-01 0.1000000000D+01 0.1000000000D+01
D 1 1.00 0.000000000000
0.1750000000D+00 0.1000000000D+01

Al

-Al 0

SP 3 1.00 0.000000000000
0.1277900000D+01 -0.2276069245D+00 -0.1751260189D-01
0.3975900000D+00 0.1445835873D-02 0.2445330264D+00
0.1600950000D+00 0.1092794439D+01 0.8049340867D+00
SP 1 1.00 0.000000000000
0.5565770000D-01 0.1000000000D+01 0.1000000000D+01
D 1 1.00 0.000000000000
0.3250000000D+00 0.1000000000D+01

Si

-Si 0

SP 3 1.00 0.000000000000
0.1727380000D+01 -0.2446310042D+00 -0.1779510605D-01
0.5729220000D+00 0.4315737717D-02 0.2535390863D+00
0.2221920000D+00 0.1098184508D+01 0.8006692724D+00
SP 1 1.00 0.000000000000
0.7783690000D-01 0.1000000000D+01 0.1000000000D+01
D 1 1.00 0.000000000000
0.4500000000D+00 0.1000000000D+01

P

-P 0

SP 3 1.00 0.000000000000
0.2156230000D+01 -0.2529241139D+00 -0.1776531273D-01
0.7489970000D+00 0.3285184468D-01 0.2740581964D+00
0.2831450000D+00 0.1081254762D+01 0.7854215630D+00
SP 1 1.00 0.000000000000
0.9983170000D-01 0.1000000000D+01 0.1000000000D+01
D 1 1.00 0.000000000000
0.5500000000D+00 0.1000000000D+01

S

-S 0

SP 3 1.00 0.000000000000
0.2615840000D+01 -0.2503731142D+00 -0.1451048955D-01
0.9221670000D+00 0.6695676310D-01 0.3102627765D+00
0.3412870000D+00 0.1054506269D+01 0.7544824565D+00
SP 1 1.00 0.000000000000
0.1171670000D+00 0.1000000000D+01 0.1000000000D+01
D 1 1.00 0.000000000000
0.6500000000D+00 0.1000000000D+01

Cl

-Cl 0

SP 3 1.00 0.000000000000
0.3186490000D+01 -0.2518280280D+00 -0.1429931472D-01
0.1144270000D+01 0.6158925141D-01 0.3235723331D+00
0.4203770000D+00 0.1060184328D+01 0.7435077653D+00

SP 1 1.00 0.000000000000
0.1426570000D+00 0.1000000000D+01 0.1000000000D+01
D 1 1.00 0.000000000000
0.7500000000D+00 0.1000000000D+01

Ar

-Ar 0
SP 3 1.00 0.000000000000
0.3860280000D+01 -0.2555929604D+00 -0.1591969040D-01
0.1413730000D+01 0.3780674206D-01 0.3246458042D+00
0.5166460000D+00 0.1080564060D+01 0.7439895512D+00
SP 1 1.00 0.000000000000
0.1738880000D+00 0.1000000000D+01 0.1000000000D+01
D 1 1.00 0.000000000000
0.8500000000D+00 0.1000000000D+01

K

-K 0
SP 3 1.00 0.000000000000
0.7168010000D+00 -0.5237766157D-01 0.3164300053D-01
0.2337410000D+00 -0.2798499878D+00 -0.4046160068D-01
0.3867500000D-01 0.1141545727D+01 0.1012029017D+01
SP 1 1.00 0.000000000000
0.1652100000D-01 0.1000000000D+01 0.1000000000D+01
D 3 1.00 0.000000000000
0.9029078000D+01 0.8747672767D-01
0.2285045000D+01 0.3795635333D+00
0.6638920000D+00 0.7180393629D+00
D 1 1.00 0.000000000000
0.1793890000D+00 0.1000000000D+01
D 1 1.00 0.000000000000
0.4485000000D-01 0.1000000000D+01

Ca

-Ca 0
SP 3 1.00 0.000000000000
0.1032271000D+01 -0.4439718086D-01 -0.4298620974D+00
0.3811710000D+00 -0.3284561584D+00 0.6935828957D-02
0.6513100000D-01 0.1163009499D+01 0.9705932940D+00
SP 1 1.00 0.000000000000
0.2601000000D-01 0.1000000000D+01 0.1000000000D+01
D 3 1.00 0.000000000000
0.1011067000D+02 0.8747671430D-01
0.2558769000D+01 0.3795634753D+00
0.7434200000D+00 0.7180392532D+00
D 1 1.00 0.000000000000
0.2008780000D+00 0.1000000000D+01
D 1 1.00 0.000000000000
0.5020000000D-01 0.1000000000D+01

Ga

-Ga 0
SP 3 1.00 0.000000000000
0.1112438000D+01 0.1970333860D+00 -0.9151868356D-02
0.3287220000D+00 -0.2497644822D+00 0.3111786461D+00
0.1305520000D+00 -0.8749446377D+00 0.7436550102D+00
SP 1 1.00 0.000000000000
0.4758900000D-01 0.1000000000D+01 0.1000000000D+01
D 3 1.00 0.000000000000
0.3911406000D+02 0.8790043141D-01
0.1061218000D+02 0.3915600063D+00
0.3273033000D+01 0.6956990112D+00
D 1 1.00 0.000000000000
0.9156600000D+00 0.1000000000D+01
D 1 1.00 0.000000000000
0.2289000000D+00 0.1000000000D+01

Ge

-Ge 0
SP 3 1.00 0.000000000000
0.1344960000D+01 0.2338815187D+00 -0.1976803716D-01
0.4436620000D+00 -0.2189617175D+00 0.3028905565D+00
0.1760820000D+00 -0.9242006740D+00 0.7562826915D+00
SP 1 1.00 0.000000000000
0.6466500000D-01 0.1000000000D+01 0.1000000000D+01
D 3 1.00 0.000000000000
0.4463105000D+02 0.8431036214D-01
0.1220184000D+02 0.3847726098D+00
0.3823423000D+01 0.7003323178D+00
D 1 1.00 0.000000000000
0.1108831000D+01 0.1000000000D+01
D 1 1.00 0.000000000000
0.2772000000D+00 0.1000000000D+01

As

-As 0
SP 3 1.00 0.000000000000
0.1615315000D+01 0.2645371730D+00 -0.2574061265D-01
0.5513300000D+00 -0.1952736801D+00 0.3072764317D+00
0.2227620000D+00 -0.9595399021D+00 0.7537368777D+00
SP 1 1.00 0.000000000000
0.8292300000D-01 0.1000000000D+01 0.1000000000D+01
D 3 1.00 0.000000000000
0.5030227000D+02 0.8144710531D-01
0.1384166000D+02 0.3792907781D+00
0.4393458000D+01 0.7040400594D+00
D 1 1.00 0.000000000000
0.1310755000D+01 0.1000000000D+01
D 1 1.00 0.000000000000
0.3277000000D+00 0.1000000000D+01

Se

-Se 0

SP 3 1.00 0.000000000000
0.1846991000D+01 0.2823156219D+00 -0.2653919375D-01
0.6471590000D+00 -0.2129616165D+00 0.3357290210D+00
0.2579870000D+00 -0.9545384739D+00 0.7301813282D+00
SP 1 1.00 0.000000000000
0.9410700000D-01 0.1000000000D+01 0.1000000000D+01
D 3 1.00 0.000000000000
0.5618544000D+02 0.7904962606D-01
0.1554808000D+02 0.3746448813D+00
0.4989394000D+01 0.7071644648D+00
D 1 1.00 0.000000000000
0.1523844000D+01 0.1000000000D+01
D 1 1.00 0.000000000000
0.3810000000D+00 0.1000000000D+01

Br

-Br 0

SP 3 1.00 0.000000000000
0.2103651000D+01 0.3029029253D+00 -0.2826713883D-01
0.7547050000D+00 -0.2152659180D+00 0.3503064855D+00
0.3005140000D+00 -0.9633941805D+00 0.7182445703D+00
SP 1 1.00 0.000000000000
0.1090710000D+00 0.1000000000D+01 0.1000000000D+01
D 3 1.00 0.000000000000
0.6225514000D+02 0.7704228460D-01
0.1731284000D+02 0.3707383740D+00
0.5607915000D+01 0.7097627503D+00
D 1 1.00 0.000000000000
0.1746486000D+01 0.1000000000D+01
D 1 1.00 0.000000000000
0.4366000000D+00 0.1000000000D+01

Kr

-Kr 0

SP 3 1.00 0.000000000000
0.2374560000D+01 0.3251183993D+00 -0.3009554417D-01
0.8691930000D+00 -0.2141532995D+00 0.3598893499D+00
0.3474730000D+00 -0.9755082978D+00 0.7103098985D+00
SP 1 1.00 0.000000000000
0.1264790000D+00 0.1000000000D+01 0.1000000000D+01
D 3 1.00 0.000000000000
0.6853888000D+02 0.7530705083D-01
0.1914333000D+02 0.3673551040D+00
0.6251213000D+01 0.7120146078D+00
D 1 1.00 0.000000000000
0.1979236000D+01 0.1000000000D+01
D 1 1.00 0.000000000000
0.4948000000D+00 0.1000000000D+01

Apêndice B

Conjunto de Base G3CEPMP2large

Conjuntos de base adaptados para serem utilizados com pseudopotencial CEP nas etapas *single point* em nível MP2.

H

-H 0

```
S 3 1.00 0.000000000000
  0.3386500000D+02 0.2549381454D-01
  0.5094790000D+01 0.1903731086D+00
  0.1158790000D+01 0.8521614860D+00
S 1 1.00 0.000000000000
  0.3258400000D+00 0.1000000000D+01
S 1 1.00 0.000000000000
  0.1027410000D+00 0.1000000000D+01
S 1 1.00 0.000000000000
  0.3600000000D-01 0.1000000000D+01
P 1 1.00 0.000000000000
  0.1500000000D+01 0.1000000000D+01
P 1 1.00 0.000000000000
  0.3750000000D+00 0.1000000000D+01
****
```

He

-He 0

```
S 3 1.00 0.000000000000
  0.9812430000D+02 0.2874520250D-01
  0.1476890000D+02 0.2080610181D+00
  0.3318830000D+01 0.8376350728D+00
S 1 1.00 0.000000000000
  0.8740470000D+00 0.1000000000D+01
S 1 1.00 0.000000000000
  0.2445640000D+00 0.1000000000D+01
S 1 1.00 0.000000000000
  0.8600000000D-01 0.1000000000D+01
P 1 1.00 0.000000000000
  0.1500000000D+01 0.1000000000D+01
P 1 1.00 0.000000000000
  0.3750000000D+00 0.1000000000D+01
****
```


Li

-Li 0

```
SP 3 1.00 0.000000000000
  0.4868900000D+01 0.9332929951D-01 0.3276609658D-01
  0.8569240000D+00 0.9430449951D+00 0.1597919833D+00
  0.2432270000D+00 -0.2798269985D-02 0.8856669076D+00
SP 1 1.00 0.000000000000
  0.6350700000D-01 0.1000000000D+01 0.1000000000D+01
SP 1 1.00 0.000000000000
  0.2436830000D-01 0.1000000000D+01 0.1000000000D+01
SP 1 1.00 0.000000000000
  0.7400000000D-02 0.1000000000D+01 0.1000000000D+01
D 1 1.00 0.000000000000
  0.4000000000D+00 0.1000000000D+01
D 1 1.00 0.000000000000
  0.1000000000D+00 0.1000000000D+01
F 1 1.00 0.000000000000
  0.1500000000D+00 0.1000000000D+01
****
```

Be

-Be 0

```
SP 3 1.00 0.000000000000
  0.8309380000D+01 0.1086210323D+00 0.3613440323D-01
  0.1740750000D+01 0.9273012759D+00 0.2169580194D+00
  0.4858160000D+00 -0.2971690884D-02 0.8418390753D+00
SP 1 1.00 0.000000000000
  0.1636130000D+00 0.1000000000D+01 0.1000000000D+01
SP 1 1.00 0.000000000000
  0.5672850000D-01 0.1000000000D+01 0.1000000000D+01
SP 1 1.00 0.000000000000
  0.2070000000D-01 0.1000000000D+01 0.1000000000D+01
D 1 1.00 0.000000000000
  0.5100000000D+00 0.1000000000D+01
D 1 1.00 0.000000000000
  0.1275000000D+00 0.1000000000D+01
F 1 1.00 0.000000000000
  0.2600000000D+00 0.1000000000D+01
****
```

B

-B 0

```
SP 3 1.00 0.000000000000
  0.1324150000D+02 0.1174429423D+00 0.4180999887D-01
  0.3001660000D+01 0.9180015486D+00 0.2365749936D+00
  0.9128560000D+00 -0.2651048696D-02 0.8162139779D+00
SP 1 1.00 0.000000000000
  0.3154540000D+00 0.1000000000D+01 0.1000000000D+01
SP 1 1.00 0.000000000000
  0.9885630000D-01 0.1000000000D+01 0.1000000000D+01
SP 1 1.00 0.000000000000
  0.3150000000D-01 0.1000000000D+01 0.1000000000D+01
D 1 1.00 0.000000000000
  0.8020000000D+00 0.1000000000D+01
D 1 1.00 0.000000000000
```

0.2005000000D+00 0.1000000000D+01
F 1 1.00 0.0000000000
0.5000000000D+00 0.1000000000D+01

C

-C 0

SP 3 0.9810698 0.0000000000
0.2096420000D+02 0.1146600807D+00 0.4024869267D-01
0.4803310000D+01 0.919996477D+00 0.2375939567D+00
0.1459330000D+01 -0.3030682134D-02 0.8158538515D+00
SP 1 0.9810698 0.0000000000
0.4834560000D+00 0.1000000000D+01 0.1000000000D+01
SP 1 0.9810698 0.0000000000
0.1455850000D+00 0.1000000000D+01 0.1000000000D+01
SP 1 0.9810698 0.0000000000
0.4380000000D-01 0.1000000000D+01 0.1000000000D+01
D 1 1.00 0.0000000000
0.1252000000D+01 0.1000000000D+01
D 1 1.00 0.0000000000
0.3130000000D+00 0.1000000000D+01
F 1 1.00 0.0000000000
0.8000000000D+00 0.1000000000D+01

N

-N 0

SP 3 0.9535004 0.0000000000
0.3063310000D+02 0.1119060795D+00 0.3831191864D-01
0.7026140000D+01 0.9216666549D+00 0.2374031155D+00
0.2112050000D+01 -0.2569191826D-02 0.8175923978D+00
SP 1 0.9535004 0.0000000000
0.6840090000D+00 0.1000000000D+01 0.1000000000D+01
SP 1 0.9535004 0.0000000000
0.2008780000D+00 0.1000000000D+01 0.1000000000D+01
SP 1 0.9535004 0.0000000000
0.6390000000D-01 0.1000000000D+01 0.1000000000D+01
D 1 1.00 0.0000000000
0.1826000000D+01 0.1000000000D+01
D 1 1.00 0.0000000000
0.4565000000D+00 0.1000000000D+01
F 1 1.00 0.0000000000
0.1000000000D+01 0.1000000000D+01

O

-O 0

SP 3 0.9286286 0.0000000000
0.4211750000D+02 0.1138890124D+00 0.3651139738D-01
0.9628370000D+01 0.9208111006D+00 0.2371529830D+00
0.2853320000D+01 -0.3274470358D-02 0.8197019412D+00
SP 1 0.9286286 0.0000000000
0.9056610000D+00 0.1000000000D+01 0.1000000000D+01
SP 1 0.9286286 0.0000000000
0.2556110000D+00 0.1000000000D+01 0.1000000000D+01

SP 1 0.9286286 0.000000000000
0.8450000000D-01 0.1000000000D+01 0.1000000000D+01
D 1 1.00 0.000000000000
0.2584000000D+01 0.1000000000D+01
D 1 1.00 0.000000000000
0.6460000000D+00 0.1000000000D+01
F 1 1.00 0.000000000000
0.1400000000D+01 0.1000000000D+01

F

-F 0
SP 3 0.9390941 0.000000000000
0.5544410000D+02 0.1145360155D+00 0.3546088738D-01
0.1263230000D+02 0.9205121249D+00 0.2374509155D+00
0.3717560000D+01 -0.3378040458D-02 0.8204577080D+00
SP 1 0.9390941 0.000000000000
0.1165450000D+01 0.1000000000D+01 0.1000000000D+01
SP 1 0.9390941 0.000000000000
0.3218920000D+00 0.1000000000D+01 0.1000000000D+01
SP 1 0.9390941 0.000000000000
0.1076000000D+00 0.1000000000D+01 0.1000000000D+01
D 1 1.00 0.000000000000
0.3500000000D+01 0.1000000000D+01
D 1 1.00 0.000000000000
0.8750000000D+00 0.1000000000D+01
F 1 1.00 0.000000000000
0.1850000000D+01 0.1000000000D+01

Ne

-Ne 0
SP 3 1.00 0.000000000000
0.6912110000D+02 0.1191490559D+00 0.3565740367D-01
0.1583500000D+02 0.9173754306D+00 0.2394770247D+00
0.4673260000D+01 -0.4058391905D-02 0.8184610843D+00
SP 1 1.00 0.000000000000
0.1457560000D+01 0.1000000000D+01 0.1000000000D+01
SP 1 1.00 0.000000000000
0.3970570000D+00 0.1000000000D+01 0.1000000000D+01
SP 1 1.00 0.000000000000
0.1300000000D+00 0.1000000000D+01 0.1000000000D+01
D 1 1.00 0.000000000000
0.4608000000D+01 0.1000000000D+01
D 1 1.00 0.000000000000
0.1152000000D+01 0.1000000000D+01
F 1 1.00 0.000000000000
0.2500000000D+01 0.1000000000D+01

Na

-Na 0
S 3 1.00 0.000000000000
0.3877730000D+02 0.3747618096D+00
0.1457590000D+02 0.5757687076D+00

0.5269930000D+01 0.1129329426D+00
 S 1 1.00 0.000000000000
 0.1827770000D+01 0.1000000000D+01
 S 1 1.00 0.000000000000
 0.6199480000D+00 0.1000000000D+01
 S 1 1.00 0.000000000000
 0.5724000000D-01 0.1000000000D+01
 S 1 1.00 0.000000000000
 0.2404800000D-01 0.1000000000D+01
 SP 1 1.00 0.000000000000
 0.7600000000D-02 0.1000000000D+01 0.1000000000D+01
 P 4 1.00 0.000000000000
 0.1446450000D+03 0.1148500160D-01
 0.3390740000D+02 0.8238301148D-01
 0.1062850000D+02 0.3196580445D+00
 0.3823890000D+01 0.7012950977D+00
 P 2 1.00 0.000000000000
 0.1444290000D+01 0.6385061213D+00
 0.5526210000D+00 0.4253650808D+00
 P 1 1.00 0.000000000000
 0.1887200000D+00 0.1000000000D+01
 P 1 1.00 0.000000000000
 0.4650100000D-01 0.1000000000D+01
 P 1 1.00 0.000000000000
 0.1628500000D-01 0.1000000000D+01
 D 1 1.00 0.000000000000
 0.7000000000D+00 0.1000000000D+01
 D 1 1.00 0.000000000000
 0.1750000000D+00 0.1000000000D+01
 D 1 1.00 0.000000000000
 0.4375000000D-01 0.1000000000D+01
 F 1 1.00 0.000000000000
 0.3000000000D+00 0.1000000000D+01
 F 1 1.00 0.000000000000
 0.7500000000D-01 0.1000000000D+01

Mg

-Mg 0

S 3 1.00 0.000000000000
 0.5139830000D+02 0.2513549844D+00
 0.1991960000D+02 0.6186709616D+00
 0.8024740000D+01 0.1884169883D+00
 S 1 1.00 0.000000000000
 0.2508170000D+01 0.1000000000D+01
 S 1 1.00 0.000000000000
 0.8715310000D+00 0.1000000000D+01
 S 1 1.00 0.000000000000
 0.1081880000D+00 0.1000000000D+01
 S 1 1.00 0.000000000000
 0.4013000000D-01 0.1000000000D+01
 SP 1 1.00 0.000000000000
 0.1460000000D-01 0.1000000000D+01 0.1000000000D+01
 P 4 1.00 0.000000000000
 0.1938540000D+03 0.1018799728D-01
 0.4544200000D+02 0.7535997987D-01
 0.1418640000D+02 0.3074189179D+00

0.5057510000D+01 0.7175748083D+00
 P 2 1.00 0.000000000000
 0.1888610000D+01 0.6673390244D+00
 0.7226520000D+00 0.3946490144D+00
 P 1 1.00 0.000000000000
 0.2364170000D+00 0.1000000000D+01
 P 1 1.00 0.000000000000
 0.9335800000D-01 0.1000000000D+01
 P 1 1.00 0.000000000000
 0.3480900000D-01 0.1000000000D+01
 D 1 1.00 0.000000000000
 0.7000000000D+00 0.1000000000D+01
 D 1 1.00 0.000000000000
 0.1750000000D+00 0.1000000000D+01
 D 1 1.00 0.000000000000
 0.4375000000D-01 0.1000000000D+01
 F 1 1.00 0.000000000000
 0.4000000000D+00 0.1000000000D+01
 F 1 1.00 0.000000000000
 0.1000000000D+00 0.1000000000D+01

AI

-AI 0
 S 3 1.00 0.000000000000
 0.6400550000D+02 0.2023051384D+00
 0.2529250700D+02 0.6247904273D+00
 0.1053491000D+02 0.2274391555D+00
 S 1 1.00 0.000000000000
 0.3206711000D+01 0.1000000000D+01
 S 1 1.00 0.000000000000
 0.1152555000D+01 0.1000000000D+01
 S 1 1.00 0.000000000000
 0.1766780000D+00 0.1000000000D+01
 S 1 1.00 0.000000000000
 0.6523700000D-01 0.1000000000D+01
 SP 1 1.00 0.000000000000
 0.3180000000D-01 0.1000000000D+01 0.1000000000D+01
 P 4 1.00 0.000000000000
 0.2592836200D+03 0.9447999933D-02
 0.6107687000D+02 0.7097399950D-01
 0.1930323700D+02 0.2956359979D+00
 0.7010882000D+01 0.7282189948D+00
 P 2 1.00 0.000000000000
 0.2673865000D+01 0.6444668403D+00
 0.1036596000D+01 0.4174128966D+00
 P 1 1.00 0.000000000000
 0.3168190000D+00 0.1000000000D+01
 P 1 1.00 0.000000000000
 0.1142570000D+00 0.1000000000D+01
 P 1 1.00 0.000000000000
 0.4139700000D-01 0.1000000000D+01
 D 1 1.00 0.000000000000
 0.1300000000D+01 0.1000000000D+01
 D 1 1.00 0.000000000000
 0.3250000000D+00 0.1000000000D+01
 D 1 1.00 0.000000000000

0.8125000000D-01 0.1000000000D+01
F 1 1.00 0.0000000000
0.5000000000D+00 0.1000000000D+01
F 1 1.00 0.0000000000
0.1250000000D+00 0.1000000000D+01

Si

-Si 0

S 3 1.00 0.0000000000
0.7762916800D+02 0.1778809451D+00
0.3063080700D+02 0.6277648062D+00
0.1280129500D+02 0.2476229236D+00
S 1 1.00 0.0000000000
0.3926866000D+01 0.1000000000D+01
S 1 1.00 0.0000000000
0.1452343000D+01 0.1000000000D+01
S 1 1.00 0.0000000000
0.2562340000D+00 0.1000000000D+01
S 1 1.00 0.0000000000
0.9427900000D-01 0.1000000000D+01
SP 1 1.00 0.0000000000
0.3310000000D-01 0.1000000000D+01 0.1000000000D+01
P 4 1.00 0.0000000000
0.3354831900D+03 0.8865998148D-02
0.7890036600D+02 0.6829898573D-01
0.2498815000D+02 0.2909579392D+00
0.9219711000D+01 0.7321168470D+00
P 2 1.00 0.0000000000
0.3621140000D+01 0.6198794404D+00
0.1451310000D+01 0.4391483120D+00
P 1 1.00 0.0000000000
0.5049770000D+00 0.1000000000D+01
P 1 1.00 0.0000000000
0.1863170000D+00 0.1000000000D+01
P 1 1.00 0.0000000000
0.6543200000D-01 0.1000000000D+01
D 1 1.00 0.0000000000
0.1800000000D+01 0.1000000000D+01
D 1 1.00 0.0000000000
0.4500000000D+00 0.1000000000D+01
D 1 1.00 0.0000000000
0.1125000000D+00 0.1000000000D+01
F 1 1.00 0.0000000000
0.6400000000D+00 0.1000000000D+01
F 1 1.00 0.0000000000
0.1600000000D+00 0.1000000000D+01

P

-P 0

S 3 0.8465237 0.0000000000
0.9115650000D+02 0.1641616996D+00

0.3622570000D+02 0.6259096985D+00
 0.1521130000D+02 0.2620743994D+00
 S 1 0.8465237 0.00000000000
 0.4713800000D+01 0.1000000000D+01
 S 1 0.8465237 0.00000000000
 0.1782700000D+01 0.1000000000D+01
 S 1 0.8465237 0.00000000000
 0.3425000000D+00 0.1000000000D+01
 S 1 0.8465237 0.00000000000
 0.1246000000D+00 0.1000000000D+01
 SP 1 0.8465237 0.00000000000
 0.3480000000D-01 0.1000000000D+01 0.1000000000D+01
 P 4 0.8465237 0.00000000000
 0.3848400000D+03 0.8967874664D-02
 0.9055200000D+02 0.6904901741D-01
 0.2880600000D+02 0.2928769890D+00
 0.1068800000D+02 0.7292493726D+00
 P 2 0.8465237 0.00000000000
 0.4252100000D+01 0.6325821629D+00
 0.1740500000D+01 0.4232995752D+00
 P 1 0.8465237 0.00000000000
 0.5979000000D+00 0.1000000000D+01
 P 1 0.8465237 0.00000000000
 0.2292000000D+00 0.1000000000D+01
 P 1 0.8465237 0.00000000000
 0.8380000000D-01 0.1000000000D+01
 D 1 1.00 0.00000000000
 0.2200000000D+01 0.1000000000D+01
 D 1 1.00 0.00000000000
 0.5500000000D+00 0.1000000000D+01
 D 1 1.00 0.00000000000
 0.1375000000D+00 0.1000000000D+01
 F 1 1.00 0.00000000000
 0.9000000000D+00 0.1000000000D+01
 F 1 1.00 0.00000000000
 0.2250000000D+00 0.1000000000D+01

S

-S 0

S 3 1.00 0.00000000000
 0.1087020000D+03 0.1427905039D+00
 0.4315530000D+02 0.6246934169D+00
 0.1810790000D+02 0.2834835077D+00
 S 1 1.00 0.00000000000
 0.5570500000D+01 0.1000000000D+01
 S 1 1.00 0.00000000000
 0.2142700000D+01 0.1000000000D+01
 S 1 1.00 0.00000000000
 0.4340000000D+00 0.1000000000D+01
 S 1 1.00 0.00000000000
 0.1570000000D+00 0.1000000000D+01
 SP 1 1.00 0.00000000000
 0.4050000000D-01 0.1000000000D+01 0.1000000000D+01
 P 4 1.00 0.00000000000
 0.4950400000D+03 0.8196252970D-02
 0.1172200000D+03 0.6364203977D-01

0.3750700000D+02 0.2788059990D+00
 0.1391000000D+02 0.7447403973D+00
 P 2 1.00 0.000000000000
 0.5504500000D+01 0.6168248373D+00
 0.2243300000D+01 0.4402946266D+00
 P 1 1.00 0.000000000000
 0.7762000000D+00 0.1000000000D+01
 P 1 1.00 0.000000000000
 0.2919000000D+00 0.1000000000D+01
 P 1 1.00 0.000000000000
 0.1029000000D+00 0.1000000000D+01
 D 1 1.00 0.000000000000
 0.2600000000D+01 0.1000000000D+01
 D 1 1.00 0.000000000000
 0.6500000000D+00 0.1000000000D+01
 D 1 1.00 0.000000000000
 0.1625000000D+00 0.1000000000D+01
 F 1 1.00 0.000000000000
 0.1100000000D+01 0.1000000000D+01
 F 1 1.00 0.000000000000
 0.2750000000D+00 0.1000000000D+01

Cl

-Cl 0

S 3 0.9863208 0.000000000000
 0.1245380000D+03 0.1370443059D+00
 0.4951350000D+02 0.6231380267D+00
 0.2080560000D+02 0.2903279124D+00
 S 1 0.9863208 0.000000000000
 0.6464800000D+01 0.1000000000D+01
 S 1 0.9863208 0.000000000000
 0.2525400000D+01 0.1000000000D+01
 S 1 0.9863208 0.000000000000
 0.5378000000D+00 0.1000000000D+01
 S 1 0.9863208 0.000000000000
 0.1935000000D+00 0.1000000000D+01
 SP 1 0.9863208 0.000000000000
 0.4830000000D-01 0.1000000000D+01 0.1000000000D+01
 P 4 0.9863208 0.000000000000
 0.5897800000D+03 0.7873331924D-02
 0.1398500000D+03 0.6155459941D-01
 0.4479500000D+02 0.2742513974D+00
 0.1661200000D+02 0.7498993928D+00
 P 2 0.9863208 0.000000000000
 0.6599500000D+01 0.6147640021D+00
 0.2714100000D+01 0.4413416015D+00
 P 1 0.9863208 0.000000000000
 0.9528000000D+00 0.1000000000D+01
 P 1 0.9863208 0.000000000000
 0.3580000000D+00 0.1000000000D+01
 P 1 0.9863208 0.000000000000
 0.1250000000D+00 0.1000000000D+01
 D 1 1.00 0.000000000000
 0.3000000000D+01 0.1000000000D+01
 D 1 1.00 0.000000000000
 0.7500000000D+00 0.1000000000D+01

D 1 1.00 0.000000000000
0.1875000000D+00 0.1000000000D+01
F 1 1.00 0.000000000000
0.1400000000D+01 0.1000000000D+01
F 1 1.00 0.000000000000
0.3500000000D+00 0.1000000000D+01

Ar

-Ar 0

S 3 1.00 0.000000000000
0.1381600000D+03 0.1435930963D+00
0.5498910000D+02 0.6231141839D+00
0.2317070000D+02 0.2840809927D+00
S 1 1.00 0.000000000000
0.7377860000D+01 0.1000000000D+01
S 1 1.00 0.000000000000
0.2923690000D+01 0.1000000000D+01
S 1 1.00 0.000000000000
0.6504050000D+00 0.1000000000D+01
S 1 1.00 0.000000000000
0.2328250000D+00 0.1000000000D+01
SP 1 1.00 0.000000000000
0.6000000000D-01 0.1000000000D+01 0.1000000000D+01
P 4 1.00 0.000000000000
0.6630620000D+03 0.7820021178D-02
0.1570930000D+03 0.6148333140D-01
0.5023110000D+02 0.2754731063D+00
0.1863530000D+02 0.7488402170D+00
P 2 1.00 0.000000000000
0.7446540000D+01 -0.6282210341D+00
0.3095700000D+01 -0.4260202231D+00
P 1 1.00 0.000000000000
0.1106460000D+01 0.1000000000D+01
P 1 1.00 0.000000000000
0.4156010000D+00 0.1000000000D+01
P 1 1.00 0.000000000000
0.1454490000D+00 0.1000000000D+01
D 1 1.00 0.000000000000
0.3400000000D+01 0.1000000000D+01
D 1 1.00 0.000000000000
0.8500000000D+00 0.1000000000D+01
D 1 1.00 0.000000000000
0.2125000000D+00 0.1000000000D+01
F 1 1.00 0.000000000000
0.1700000000D+01 0.1000000000D+01
F 1 1.00 0.000000000000
0.4250000000D+00 0.1000000000D+01

K

-K 0

S 3 1.00 0.000000000000
0.2494522000D+03 0.8810857171D-01

0.6999920000D+02 0.6147206120D+00
 0.2924293000D+02 0.3532877069D+00
 S 1 1.00 0.000000000000
 0.8392400000D+01 0.1000000000D+01
 S 1 1.00 0.000000000000
 0.3399001000D+01 0.1000000000D+01
 S 1 1.00 0.000000000000
 0.8345960000D+00 0.1000000000D+01
 S 1 1.00 0.000000000000
 0.3220370000D+00 0.1000000000D+01
 S 1 1.00 0.000000000000
 0.9404600000D-01 0.1000000000D+01
 S 1 1.00 0.000000000000
 0.2746400000D-01 0.1000000000D+01
 SP 1 1.00 0.000000000000
 0.7000000000D-02 0.1000000000D+01 0.1000000000D+01
 P 6 1.00 0.000000000000
 0.4400036000D+04 0.4154856194D-03
 0.1042028000D+04 0.3643300170D-02
 0.3400151000D+03 0.2002363093D-01
 0.1296942000D+03 0.8321021388D-01
 0.5347660000D+02 0.2789242130D+00
 0.2293009000D+02 0.7059939329D+00
 P 2 1.00 0.000000000000
 0.9931515000D+01 0.5633295250D+00
 0.4321735000D+01 0.4874805216D+00
 P 1 1.00 0.000000000000
 0.1790327000D+01 0.1000000000D+01
 P 1 1.00 0.000000000000
 0.7021280000D+00 0.1000000000D+01
 P 1 1.00 0.000000000000
 0.2609090000D+00 0.1000000000D+01
 P 1 1.00 0.000000000000
 0.4679400000D-01 0.1000000000D+01
 P 1 1.00 0.000000000000
 0.1654000000D-01 0.1000000000D+01
 D 3 1.00 0.000000000000
 0.1559788000D+02 0.5981847848D-01
 0.4148569000D+01 0.3055978922D+00
 0.1341566000D+01 0.7724436803D+00
 D 1 1.00 0.000000000000
 0.4378060000D+00 0.1000000000D+01
 D 1 1.00 0.000000000000
 0.1312870000D+00 0.1000000000D+01
 D 1 1.00 0.000000000000
 0.2000000000D+00 0.1000000000D+01
 D 1 1.00 0.000000000000
 0.5000000000D-01 0.1000000000D+01
 D 1 1.00 0.000000000000
 0.1250000000D-01 0.1000000000D+01
 F 1 1.00 0.000000000000
 0.2400000000D+01 0.1000000000D+01
 F 1 1.00 0.000000000000
 0.6000000000D+00 0.1000000000D+01

Ca

-Ca 0

S 3 1.00 0.000000000000
0.2740539000D+03 0.8883376492D-01
0.7772841000D+02 0.6120359339D+00
0.3266731000D+02 0.3548442196D+00
S 1 1.00 0.000000000000
0.9491802000D+01 0.1000000000D+01
S 1 1.00 0.000000000000
0.3907649000D+01 0.1000000000D+01
S 1 1.00 0.000000000000
0.1047484000D+01 0.1000000000D+01
S 1 1.00 0.000000000000
0.4275380000D+00 0.1000000000D+01
S 1 1.00 0.000000000000
0.1376160000D+00 0.1000000000D+01
S 1 1.00 0.000000000000
0.4429600000D-01 0.1000000000D+01
SP 1 1.00 0.000000000000
0.1500000000D-01 0.1000000000D+01 0.1000000000D+01
P 6 1.00 0.000000000000
0.4982321000D+04 0.4239918767D-03
0.1182910000D+04 0.3709209796D-02
0.3851404000D+03 0.2058407887D-01
0.1469205000D+03 0.8518203532D-01
0.6127718000D+02 0.2792453847D+00
0.2675429000D+02 0.7018460614D+00
P 2 1.00 0.000000000000
0.1179823000D+02 0.5488425975D+00
0.5224737000D+01 0.5001302977D+00
P 1 1.00 0.000000000000
0.2237407000D+01 0.1000000000D+01
P 1 1.00 0.000000000000
0.9160060000D+00 0.1000000000D+01
P 1 1.00 0.000000000000
0.3600130000D+00 0.1000000000D+01
P 1 1.00 0.000000000000
0.8477400000D-01 0.1000000000D+01
P 1 1.00 0.000000000000
0.3062800000D-01 0.1000000000D+01
D 3 1.00 0.000000000000
0.1737912000D+02 0.5981848079D-01
0.4622325000D+01 0.3055979040D+00
0.1494769000D+01 0.7724437102D+00
D 1 1.00 0.000000000000
0.4878020000D+00 0.1000000000D+01
D 1 1.00 0.000000000000
0.1462800000D+00 0.1000000000D+01
D 1 1.00 0.000000000000
0.2000000000D+00 0.1000000000D+01
D 1 1.00 0.000000000000
0.5000000000D-01 0.1000000000D+01
D 1 1.00 0.000000000000
0.1250000000D-01 0.1000000000D+01
F 1 1.00 0.000000000000
0.2400000000D+01 0.1000000000D+01
F 1 1.00 0.000000000000
0.6000000000D+00 0.1000000000D+01

Ga

-Ga 0

S 3 1.00 0.000000000000
0.6828385000D+03 0.8747539767D-01
0.1952256000D+03 0.6018122839D+00
0.8317631000D+02 0.3655149902D+00
S 1 1.00 0.000000000000
0.2527742000D+02 0.1000000000D+01
S 1 1.00 0.000000000000
0.1091314000D+02 0.1000000000D+01
S 1 1.00 0.000000000000
0.3378186000D+01 0.1000000000D+01
S 1 1.00 0.000000000000
0.1335003000D+01 0.1000000000D+01
S 1 1.00 0.000000000000
0.1921440000D+00 0.1000000000D+01
S 1 1.00 0.000000000000
0.7043800000D-01 0.1000000000D+01
SP 1 1.00 0.000000000000
0.1380000000D-01 0.1000000000D+01 0.1000000000D+01
P 4 1.00 0.000000000000
0.4979214000D+04 0.4910782011D-02
0.1180229000D+04 0.4206382009D-01
0.3819186000D+03 0.2207828005D+00
0.1448200000D+03 0.8044421018D+00
P 3 1.00 0.000000000000
0.6046382000D+02 0.3218198815D+00
0.2663636000D+02 0.4780524725D+00
0.1189693000D+02 0.3002091827D+00
P 2 1.00 0.000000000000
0.8057676000D+01 0.3057692100D+00
0.3970334000D+01 0.7252840236D+00
P 1 1.00 0.000000000000
0.1894128000D+01 0.1000000000D+01
P 1 1.00 0.000000000000
0.8240890000D+00 0.1000000000D+01
P 1 1.00 0.000000000000
0.1932930000D+00 0.1000000000D+01
P 1 1.00 0.000000000000
0.5585600000D-01 0.1000000000D+01
D 3 1.00 0.000000000000
0.6534155000D+02 0.5575017190D-01
0.1849837000D+02 0.3076189553D+00
0.6315129000D+01 0.7634790891D+00
D 1 1.00 0.000000000000
0.2163386000D+01 0.1000000000D+01
D 1 1.00 0.000000000000
0.6666990000D+00 0.1000000000D+01
D 1 1.00 0.000000000000
0.1200000000D+01 0.1000000000D+01
D 1 1.00 0.000000000000
0.3000000000D+00 0.1000000000D+01
D 1 1.00 0.000000000000
0.7500000000D-01 0.1000000000D+01
F 1 1.00 0.000000000000
0.8000000000D+00 0.1000000000D+01

F 1 1.00 0.000000000000
0.2000000000D+00 0.1000000000D+01

Ge

-Ge 0

S 3 1.00 0.000000000000
0.7285864000D+03 0.8742576083D-01
0.2085049000D+03 0.6008180057D+00
0.8900106000D+02 0.3664417035D+00
S 1 1.00 0.000000000000
0.2714471000D+02 0.1000000000D+01
S 1 1.00 0.000000000000
0.1177266000D+02 0.1000000000D+01
S 1 1.00 0.000000000000
0.3733565000D+01 0.1000000000D+01
S 1 1.00 0.000000000000
0.1504531000D+01 0.1000000000D+01
S 1 1.00 0.000000000000
0.2437930000D+00 0.1000000000D+01
S 1 1.00 0.000000000000
0.9097400000D-01 0.1000000000D+01
SP 1 1.00 0.000000000000
0.3170000000D-01 0.1000000000D+01 0.1000000000D+01
P 4 1.00 0.000000000000
0.5239829000D+04 0.4886293895D-02
0.1241554000D+04 0.4187695910D-01
0.4014000000D+03 0.2202139953D+00
0.1518197000D+03 0.8052597827D+00
P 3 1.00 0.000000000000
0.6311480000D+02 0.3317035972D+00
0.2772940000D+02 0.4808832959D+00
0.1231351000D+02 0.2877932976D+00
P 2 1.00 0.000000000000
0.8410451000D+01 0.3103082852D+00
0.3871381000D+01 0.7268280655D+00
P 1 1.00 0.000000000000
0.1763903000D+01 0.1000000000D+01
P 1 1.00 0.000000000000
0.7468230000D+00 0.1000000000D+01
P 1 1.00 0.000000000000
0.2303590000D+00 0.1000000000D+01
P 1 1.00 0.000000000000
0.7321200000D-01 0.1000000000D+01
D 3 1.00 0.000000000000
0.7475133000D+02 0.5332128009D-01
0.2129895000D+02 0.3009604005D+00
0.7342004000D+01 0.7684319013D+00
D 1 1.00 0.000000000000
0.2564442000D+01 0.1000000000D+01
D 1 1.00 0.000000000000
0.8194590000D+00 0.1000000000D+01
D 1 1.00 0.000000000000
0.1200000000D+01 0.1000000000D+01
D 1 1.00 0.000000000000
0.3000000000D+00 0.1000000000D+01
D 1 1.00 0.000000000000

0.7500000000D-01 0.1000000000D+01
F 1 1.00 0.0000000000
0.8000000000D+00 0.1000000000D+01
F 1 1.00 0.0000000000
0.2000000000D+00 0.1000000000D+01

As

-As 0

S 3 0.85332220 0.0000000000
0.7723097000D+03 0.8799552623D-01
0.2216642000D+03 0.6004920743D+00
0.9480590000D+02 0.3661216843D+00
S 1 0.85332220 0.0000000000
0.2910096000D+02 0.1000000000D+01
S 1 0.85332220 0.0000000000
0.1267537000D+02 0.1000000000D+01
S 1 0.85332220 0.0000000000
0.4110524000D+01 0.1000000000D+01
S 1 0.85332220 0.0000000000
0.1686066000D+01 0.1000000000D+01
S 1 0.85332220 0.0000000000
0.2977890000D+00 0.1000000000D+01
S 1 0.85332220 0.0000000000
0.1125180000D+00 0.1000000000D+01
SP 1 0.85332220 0.0000000000
0.3150000000D-01 0.1000000000D+01 0.1000000000D+01
P 4 0.85332220 0.0000000000
0.5650069000D+04 0.4858168918D-02
0.1339307000D+04 0.4164740929D-01
0.4331576000D+03 0.2194458963D+00
0.1638679000D+03 0.8060090863D+00
P 3 0.85332220 0.0000000000
0.6806336000D+02 0.3301951186D+00
0.2980479000D+02 0.4831738273D+00
0.1314423000D+02 0.2877985162D+00
P 2 0.85332220 0.0000000000
0.8937471000D+01 0.3127144866D+00
0.4018508000D+01 0.7266891690D+00
P 1 0.85332220 0.0000000000
0.1786613000D+01 0.1000000000D+01
P 1 0.85332220 0.0000000000
0.6864200000D+00 0.1000000000D+01
P 1 0.85332220 0.0000000000
0.2536410000D+00 0.1000000000D+01
P 1 0.85332220 0.0000000000
0.8746200000D-01 0.1000000000D+01
D 3 1.00 0.0000000000
0.8441303000D+02 0.5138075300D-01
0.2417801000D+02 0.2956335173D+00
0.8400142000D+01 0.7723814452D+00
D 1 1.00 0.0000000000
0.2979857000D+01 0.1000000000D+01
D 1 1.00 0.0000000000

0.9787670000D+00 0.1000000000D+01
 D 1 1.00 0.000000000000
 0.1200000000D+01 0.1000000000D+01
 D 1 1.00 0.000000000000
 0.3000000000D+00 0.1000000000D+01
 D 1 1.00 0.000000000000
 0.7500000000D-01 0.1000000000D+01
 F 1 1.00 0.000000000000
 0.8000000000D+00 0.1000000000D+01
 F 1 1.00 0.000000000000
 0.2000000000D+00 0.1000000000D+01

Se

-Se 0

S 3 0.8216766 0.000000000000
 0.8216473000D+03 0.8773439429D-01
 0.2360323000D+03 0.5993777293D+00
 0.1011041000D+03 0.3673669180D+00
 S 1 0.8216766 0.000000000000
 0.3107828000D+02 0.1000000000D+01
 S 1 0.8216766 0.000000000000
 0.1359155000D+02 0.1000000000D+01
 S 1 0.8216766 0.000000000000
 0.4500276000D+01 0.1000000000D+01
 S 1 0.8216766 0.000000000000
 0.1875850000D+01 0.1000000000D+01
 S 1 0.8216766 0.000000000000
 0.3570090000D+00 0.1000000000D+01
 S 1 0.8216766 0.000000000000
 0.1355480000D+00 0.1000000000D+01
 SP 1 0.8216766 0.000000000000
 0.3450000000D-01 0.1000000000D+01 0.1000000000D+01
 P 4 0.8216766 0.000000000000
 0.5993233000D+04 0.4864288015D-02
 0.1420511000D+04 0.4170700013D-01
 0.4596772000D+03 0.2195884007D+00
 0.1740759000D+03 0.8057620025D+00
 P 3 0.8216766 0.000000000000
 0.7239359000D+02 0.3316908973D+00
 0.3176715000D+02 0.4830541961D+00
 0.1403669000D+02 0.2859397977D+00
 P 2 0.8216766 0.000000000000
 0.9628360000D+01 0.3116116933D+00
 0.4316138000D+01 0.7279809844D+00
 P 1 0.8216766 0.000000000000
 0.1918425000D+01 0.1000000000D+01
 P 1 0.8216766 0.000000000000
 0.7077170000D+00 0.1000000000D+01
 P 1 0.8216766 0.000000000000
 0.2724310000D+00 0.1000000000D+01
 P 1 0.8216766 0.000000000000
 0.9517200000D-01 0.1000000000D+01
 D 3 1.00 0.000000000000
 0.9444435000D+02 0.4975579930D-01
 0.2717182000D+02 0.2911432959D+00
 0.9504132000D+01 0.7756931891D+00

D 1 1.00 0.000000000000
 0.3416003000D+01 0.1000000000D+01
 D 1 1.00 0.000000000000
 0.1147657000D+01 0.1000000000D+01
 D 1 1.00 0.000000000000
 0.1200000000D+01 0.1000000000D+01
 D 1 1.00 0.000000000000
 0.3000000000D+00 0.1000000000D+01
 D 1 1.00 0.000000000000
 0.7500000000D-01 0.1000000000D+01
 F 1 1.00 0.000000000000
 0.8000000000D+00 0.1000000000D+01
 F 1 1.00 0.000000000000
 0.2000000000D+00 0.1000000000D+01

Br

-Br 0

S 3 0.8203890 0.000000000000
 0.8657505000D+03 0.8827931634D-01
 0.2500693000D+03 0.5986012430D+00
 0.1073869000D+03 0.3674312264D+00
 S 1 0.8203890 0.000000000000
 0.3316004000D+02 0.1000000000D+01
 S 1 0.8203890 0.000000000000
 0.1456001000D+02 0.1000000000D+01
 S 1 0.8203890 0.000000000000
 0.4911616000D+01 0.1000000000D+01
 S 1 0.8203890 0.000000000000
 0.2076963000D+01 0.1000000000D+01
 S 1 0.8203890 0.000000000000
 0.4197320000D+00 0.1000000000D+01
 S 1 0.8203890 0.000000000000
 0.1602870000D+00 0.1000000000D+01
 SP 1 0.8203890 0.000000000000
 0.3820000000D-01 0.1000000000D+01 0.1000000000D+01
 P 4 0.8203890 0.000000000000
 0.6545221000D+04 0.4743783831D-02
 0.1549336000D+04 0.4088668854D-01
 0.5000910000D+03 0.2173949922D+00
 0.1886600000D+03 0.8084158711D+00
 P 3 0.8203890 0.000000000000
 0.7816583000D+02 0.3292573946D+00
 0.3422610000D+02 0.4835648921D+00
 0.1512504000D+02 0.2880805953D+00
 P 2 0.8203890 0.000000000000
 0.1039886000D+02 0.3100624968D+00
 0.4700037000D+01 0.7286756926D+00
 P 1 0.8203890 0.000000000000
 0.2116383000D+01 0.1000000000D+01
 P 1 0.8203890 0.000000000000
 0.7923930000D+00 0.1000000000D+01
 P 1 0.8203890 0.000000000000
 0.3081120000D+00 0.1000000000D+01
 P 1 0.8203890 0.000000000000
 0.1085130000D+00 0.1000000000D+01
 D 3 1.00 0.000000000000

0.1048231000D+03 0.4837062934D-01
 0.3026975000D+02 0.2873195961D+00
 0.1064819000D+02 0.7785239893D+00
 D 1 1.00 0.000000000000
 0.3869545000D+01 0.1000000000D+01
 D 1 1.00 0.000000000000
 0.1323971000D+01 0.1000000000D+01
 D 1 1.00 0.000000000000
 0.1200000000D+01 0.1000000000D+01
 D 1 1.00 0.000000000000
 0.3000000000D+00 0.1000000000D+01
 D 1 1.00 0.000000000000
 0.7500000000D-01 0.1000000000D+01
 F 1 1.00 0.000000000000
 0.8000000000D+00 0.1000000000D+01
 F 1 1.00 0.000000000000
 0.2000000000D+00 0.1000000000D+01

Kr

-Kr 0
 S 3 1.00 0.000000000000
 0.9253871000D+03 0.8742330661D-01
 0.2659060000D+03 0.5977897768D+00
 0.1141908000D+03 0.3690921857D+00
 S 1 1.00 0.000000000000
 0.3524814000D+02 0.1000000000D+01
 S 1 1.00 0.000000000000
 0.1553271000D+02 0.1000000000D+01
 S 1 1.00 0.000000000000
 0.5332949000D+01 0.1000000000D+01
 S 1 1.00 0.000000000000
 0.2284816000D+01 0.1000000000D+01
 S 1 1.00 0.000000000000
 0.4842180000D+00 0.1000000000D+01
 S 1 1.00 0.000000000000
 0.1852980000D+00 0.1000000000D+01
 SP 1 1.00 0.000000000000
 0.5250000000D-01 0.1000000000D+01 0.1000000000D+01
 P 4 1.00 0.000000000000
 0.6880168000D+04 0.4825233148D-02
 0.1630817000D+04 0.4143591127D-01
 0.5279440000D+03 0.2188400067D+00
 0.2001867000D+03 0.8064212247D+00
 P 3 1.00 0.000000000000
 0.8346463000D+02 0.3266953819D+00
 0.3675634000D+02 0.4819408732D+00
 0.1631158000D+02 0.2914606838D+00
 P 2 1.00 0.000000000000
 0.1124475000D+02 0.3073791895D+00
 0.5136835000D+01 0.7302152751D+00
 P 1 1.00 0.000000000000
 0.2346469000D+01 0.1000000000D+01
 P 1 1.00 0.000000000000
 0.8994560000D+00 0.1000000000D+01
 P 1 1.00 0.000000000000
 0.3527430000D+00 0.1000000000D+01

P 1 1.00 0.000000000000
0.1252350000D+00 0.1000000000D+01
D 3 1.00 0.000000000000
0.1155257000D+03 0.4719216836D-01
0.3346588000D+02 0.2840673901D+00
0.1183115000D+02 0.7809176729D+00
D 1 1.00 0.000000000000
0.4340416000D+01 0.1000000000D+01
D 1 1.00 0.000000000000
0.1507793000D+01 0.1000000000D+01
D 1 1.00 0.000000000000
0.1200000000D+01 0.1000000000D+01
D 1 1.00 0.000000000000
0.3000000000D+00 0.1000000000D+01
D 1 1.00 0.000000000000
0.7500000000D-01 0.1000000000D+01
F 1 1.00 0.000000000000
0.8000000000D+00 0.1000000000D+01
F 1 1.00 0.000000000000
0.2000000000D+00 0.1000000000D+01
