

Livia Tosta (liviattmoreno@yahoo.com.br), Douglas H. Pereira (douglasquimica@yahoo.com.br), Carlos M. R. Rocha (carlosmurilorochoa@hotmail.com) e Rogério Custodio (roger@iqm.unicamp.br)

Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP) – Campinas – BRASIL

Palavras-chave: Métodos Compostos, Pseudopotencial, G3MP2, G3CEP.

## Introdução

A combinação de diferentes métodos *ab initio* com funções de bases específicas tem sido muito utilizada na tentativa de reproduzir energias eletrônicas com alto nível de correlação, frente a um menor custo computacional.<sup>1</sup> Dentre tais métodos compostos, a teoria *Gaussian n* se destaca por apresentar uma elevada precisão para cálculos de dados termodinâmicos com um desvio médio absoluto menor que 2 kcal mol<sup>-1</sup>. Em um recente trabalho realizado por nosso grupo, o pseudopotencial CEP foi implementado na teoria G3, método denominado G3CEP, cujos resultados obtidos mostraram uma precisão similar ao método original e com significativa redução no custo computacional.<sup>2</sup>

## Objetivo

O objetivo deste trabalho é expandir a teoria G3CEP, implementando e testando o pseudopotencial CEP para ser usado no método G3(MP2) para moléculas contendo átomos do 1° e 2° período.

## Metodologia

A adaptação do pseudopotencial CEP para o método G3(MP2) será referido como G3CEP(MP2). Considerando os excelentes resultados obtidos com o método G3CEP,<sup>2</sup> a mesma metodologia foi utilizada no presente trabalho cujo passo inicial foi o truncamento dos conjuntos de bases, removendo as funções de base internas, ou de caroço, e mantendo-se as funções de valência. A base G3MP2large foi inicialmente otimizada de acordo com o procedimento adotado para a implementação da teoria G3CEP.<sup>2</sup> Um ajuste final, a otimização do termo de "correção de alto nível", denominado HLC (*High Level Correction*), foi realizado em relação a todas as moléculas do conjunto teste. No método G3CEP(MP2) a energia final é determinado pela equação 1, e é definido pelas seguintes contribuições:

$$E_{G3CEP(MP2)} = E[QCISD(T) / GCEP - 31G(d)] + \Delta E_{G3MP2Large} + E_{SO} + E_{HLC} + E_{ZPE} \quad (1)$$

## Resultados e Discussão

Inicialmente, a metodologia G3CEP(MP2) foi aplicado para o estudo de 65 moléculas contendo átomos do 1° e 2° períodos, e com as respectivas energias obtidas para cada molécula, entalpias de formação foram calculadas. Assim como na metodologia G3CEP, primeiramente nos cálculos de entalpia de formação, a função de base G3MP2large sem otimização foi utilizada, resultando em um desvio médio absoluto de 3.5 kcal mol<sup>-1</sup> contra 1.5 kcal mol<sup>-1</sup> do método G3(MP2) original. Após a otimização dos expoentes, o desvio médio observado para o método G3CEP(MP2) foi significativamente menor e igual a 1.9 kcal mol<sup>-1</sup>.

Além da otimização dos expoente da base G3MP2large, o termo HLC também foi reotimizado levando em consideração todas as moléculas do conjunto teste inicialmente estudado e o desvio médio absoluto obtido, utilizando o termo HLC otimizado, reduziu-se para 1.58 kcal mol<sup>-1</sup>.

Uma melhor distribuição dos erros encontrados, para todas as moléculas estudadas após a otimização da base G3MP2large e do termo HLC, pode ser vista pela Figura I, na qual estão representados os métodos G3(MP2) e G3CEP(MP2). Os resultados dos histogramas mostram que a distribuição entre os métodos se assemelham.

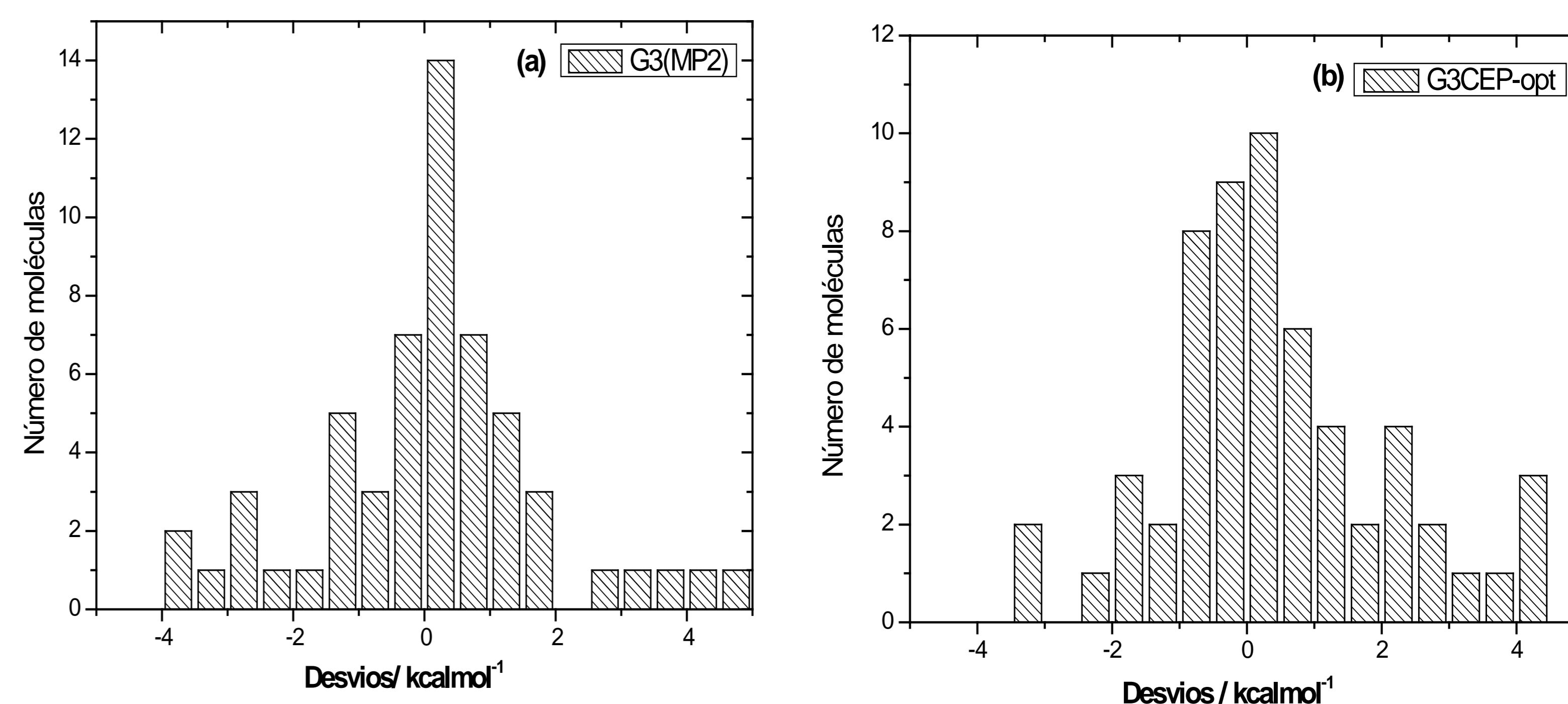


Figura I: Histograma da distribuição dos desvios para o a) G3(MP2) e b) G3CEP(MP2)

Com a utilização do pseudopotencial, observamos que o tempo computacional dos cálculos reduziu-se de 7 a 40% dependendo da molécula em estudo. Tal redução no custo computacional mostra a importância do método G3CEP(MP2), uma vez que a diferença nos desvios médios absolutos entre os métodos é pequena.

Em adição à metodologia usada por nosso grupo no método G3CEP, alternativas, como por exemplo, um conjunto de função de base mais adaptado ou flexível usado com pseudopotencial, a fim de minimizar os desvios entre valores calculados e os valores experimentais, esta sendo testado. É importante também ressaltar que muitas aplicações estão sendo testadas com o uso de métodos compostos com pseudopotencial e que os resultados previamente encontrados são excelentes.

## Conclusões

A partir dos resultados obtidos, observamos que o método G3CEP(MP2) é bem preciso, pois apresentou uma pequena diferença quando comparado com o método original e aos valores experimentais, o que o torna uma boa ferramenta para cálculos de propriedades termodinâmicas e com um menor custo computacional.

## Referencias Bibliográficas

1. Curtiss L.A.; Redfern P.C.; Raghavachari K. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science* 2011, 1, 5, 810-825.
2. a) Pereira, D.H.; Ramos A.F.; Morgon, N.H.; Custodio, R. *J. Chem. Phys.* 135, 034106 (2011). b) Pereira, D.H.; Ramos A.F.; Morgon, N.H.; Custodio, R. *J. Phys. Chem* 135, 219901 (2011).

## Agradecimentos

FAPESP, CNPq, CAPES and FAPEX-UNICAMP.