Avaliação da teoria de ordem reduzida G3(MP2)//B3 com bases de Dunning em cálculos de afinidade protônica

Gerlane Bezerra da Silva¹ (IC)*, Régis Casimiro Leal^{1,2} (PQ)

*e-mail: gerlanebezerra17@live.com

¹Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Norte (IFRN), 59215-000, Nova Cruz – RN, Brasil

²Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), 13084-970, Campinas, São Paulo – SP, Brasil

Palavras-chave: Afinidade protônica, bases de Dunning, teoria G3(MP2)//B3

Introdução

Combinações de diferentes níveis de teoria com conjuntos de funções de base de natureza variada vêm sendo utilizados, com frequência, principalmente na obtenção de propriedades termoquímicas com precisão elevada [1]. Essas combinações usam a adição de correções a uma energia eletrônica de referência e são conhecidos como métodos compostos, destacando-se as teorias Gaussian-n (Gn) e os métodos CBS [2].

Silva e Leal [3] mostraram que é viável combinar bases de Dunning ao invés da tradicional base 6-31G(d) de Pople, no método composto G3(MP2)//B3. Conseguiu-se uma redução em até 50% nos desvios, em cálculos de energia de ionização (EI₀) e afinidade eletrônica (AE₀) para átomos do conjunto teste G3/05, em relação às teorias G3(MP2)//B3 [4] e G3(MP2)//B3-CEP [5]. Portanto, surge agora a necessidade de verificar o comportamento na obtenção de propriedades em sistemas moleculares.

A afinidade protônica (A.P.) é considerada uma importante propriedade de interesse químico. Dentre as várias definições encontradas na literatura [6,7], a A.P. pode ser determinada simplesmente como a variação de entalpia padrão da reação de desprotonação de um sistema químico qualquer (X), conforme Equação 1.

Nesse trabalho avaliou-se a combinação de bases de Dunning, *cc-pVnZ* e *aug-cc-pVnZ*, na teoria de ordem reduzida G3(MP2)//B3 para obtenção da A.P. do conjunto teste G3/05 [8] frente aos dados experimentais, bem como em relação ao desempenho das outras teorias equivalentes [4,5].

Detalhes Computacionais

Todas as etapas para obtenção da energia G3(MP2)//B3 estão bem estabelecidas na referência [4]. Essa teoria utiliza dois conjuntos de bases, 6-31G(d) e G3MP2*large*. O conjunto de base 6-31G(d) é utilizado para obtenção da geometria (B3LYP), no cálculo das frequências vibracionais (B3LYP) e de correlação eletrônica (QCSID(T)). Neste trabalho substituiu-se o conjunto 6-31G(d) pelos conjuntos de base de correlação consistente desenvolvidos por Dunning *et al.*, mantendo os demais procedimentos para obtenção da energia. Assim, os novos procedimentos aqui testados serão denominados G3(MP2)//B3-D, onde “D” faz referência aos conjuntos de base desenvolvidos por Dunning e colaboradores. Todos os cálculos foram realizados através do *Gaussian 09w*.

Resultados e Discussões

A Tabela 1 sumariza os valores de A.P. experimentais e calculados, o desvio médio (Desv.) e a estimativa do desvio padrão (Std.) são mostrados ao final da tabela. Os menores Desvs., em relação aos dados experimentais, são alcançados quando se usa o conjunto cc-pVQZ (ou 5z) superando de forma satisfatória as teorias correspondentes.

Tabela 1. Afinidade protônica experimental e calculada (em kcal.mol⁻¹) com os métodos compostos G3(MP2)//B3-CEP, G3(MP2)//B3 e G3(MP2)//B3-D

Moléculas	Expt. ^[9]	G3(MP2)//B3-D				G3(MP2)//B3 ^[4]	G3(MP2)//B3-CEP ^[5]
		cc-pVDZ	cc-pVTZ	cc-pVQZ	cc-pV5Z		
H ₂ O	165,1	163,6	163,5	163,6	163,7	163,2	163,6
NH ₃	202,5	203,4	203,0	203,1	203,1	202,8	203,1
C ₂ H ₂	152,3	152,9	152,9	152,9	153,0	152,5	152
H ₂	100,8	99,7	99,8	99,9	99,9	99,6	99,6
HCl	133,6	133,7	132,7	132,3	132,4	133,1	133,1
PH ₃	187,1	186,7	186,1	186,1	186,1	186	187,6
H ₂ S	168,8	168,7	167,1	167,4	167,5	167,9	167,7
SiH ₄	154,0	152,8	152,5	152,5	152,6	153,1	153,3
Br ⁻	322,6	323,8	322,3	321,7	321,6	322,7	324,7
CH ₃ Br	157,3	157,9	156,9	156,5	156,5	157,5	159
Desv.		0,78	0,65	0,56	0,58	0,63	1,01
Std.		0,96	0,81	0,78	0,80	0,75	1,23

Vale a pena ressaltar, informações relacionadas ao erro dos dados experimentais de referência, bem como essas medidas foram obtidas. Por exemplo, A.P. (H₂S, 298 K) = 168,8 ± 1,27 kcal.mol⁻¹ [9] é obtido de uma média de dois resultados estimados para Δ_fH° (H₃S⁺, 298 K). Por causa do alto valor na incerteza da energia de ligação do dímero de van der Waals o valor de referência no caso da A.P. (H₂O, 298 K) = 165,1 ± 0,7 kcal.mol⁻¹ [9] é baseado na estimativa de cálculos teóricos e também em uma medição de equilíbrio de transferência de prótons. Dentre outros exemplos, pode-se sugerir que os cálculos aqui realizados podem ser tomados como informações confiáveis de elevada precisão na estimativa da A.P.

A inclusão de funções difusas tiveram um significado relevante sobre o cálculo de A.P. do Br⁻, provavelmente devido ao par de elétrons livre, sobretudo nos dois menores conjuntos de base avaliados nesse trabalho. O Desv. diminuiu para 0,70 e 0,60 kcal mol⁻¹, com aug-cc-pVDZ e aug-cc-pVTZ, respectivamente.

Conclusões

A substituição da base 6-31G(d) pelas de correlação consistente, no método composto G3(MP2)//B3, continua a ser eficiente para cálculos moleculares de A.P. O menor desvio alcançado foi de apenas 0,56 kcal mol⁻¹, com cc-pVQZ. Esse valor supera até mesmo métodos mais sofisticados como a teoria G4, que apresenta um desvio de 0,84 kcal mol⁻¹ para o mesmo conjunto teste G3/05.

Referências

- [1] Curtiss, LA; Redfern, PC; Raghavachari, K. *WIREs Comput Mol Sci* 2011, 1, 810.
- [2] Morgon, NH; Coutinho, K. *Métodos de química teórica e modelagem molecular*. 1^a ed. São Paulo: Editora Livraria da Física, 2007.
- [3] Silva, GB; Leal, RC. *Anais XIX Simp. Brasileiro de Química Teórica*, 2017.
- [4] Baboul, AG; Curtiss, LA; Redfern, PC; et al. *J. Chem. Phys.* 1999, 110, 7650.
- [5] Rocha, CMR; Pereira, DH; Morgon, NH; Custódio, R. *J. Chem. Phys.* 2013, 139, 184108.
- [6] Lima, JCB; Morgon, NH. *Quím. Nova* 2010, 33, 195.
- [7] Heerdt, G; Morgon, NH. *Quím. Nova* 2011, 34, 868.
- [8] Curtiss, LA; Redfern, PC; Raghavachari, K. *J. Chem. Phys.* 2005, 123, 124107.
- [9] Hunter, EPL; Lias, SG. *J. Phys. Chem. Ref. Data* 1998, 27, 413.