UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE QUÍMICA

GUILHERME LUIZ CHININI

DESENVOLVIMENTO DE MÉTODOS COMPOSTOS BASEADOS NA SÉRIE NUMÉRICA DE TAYLOR E PSEUDOPOTENCIAL PARA CÁLCULOS RIGOROSOS DE PROPRIEDADES ELETRÔNICAS E TERMOQUÍMICAS

CAMPINAS
2020

GUILHERME LUIZ CHININI

DESENVOLVIMENTO DE MÉTODOS COMPOSTOS BASEADOS NA SÉRIE NUMÉRICA DE TAYLOR E PSEUDOPOTENCIAL PARA CÁLCULOS RIGOROSOS DE PROPRIEDADES ELETRÔNICAS E TERMOQUÍMICAS

Tese de Doutorado apresentada ao Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Doutor em Ciências.

Orientador: Prof. Dr. Rogério Custodio

O arquivo digital corresponde à versão final da Tese defendida pelo aluno Guilherme Luiz Chinini e orientada pelo Prof. Dr. Rogério Custódio.

CAMPINAS
2020

Ficha catalográfica
Universidade Estadual de Campinas
Biblioteca do Instituto de Química
Simone Luiz Alves - CRB 8/9094

C441d

Chinini, Guilherme Luiz, 1986-
Desenvolvimento de métodos compostos baseados na série numérica de Taylor e pseudopotencial para cálculos rigorosos de propriedades eletrônicas e termoquímicas / Guilherme Luiz Chinini. – Campinas, SP : [s.n.], 2020.

Orientador: Rogérico Custodio.
Tese (doutorado) – Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química.

1. Métodos compostos. 2. Taylor, Séries de. 3. Método pseudopotencial. I. Custodio, Rogério, 1958-. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em outro idioma: Development of composite methods based on the numerical Taylor series and pseudopotential techniques for rigorous calculations of electronic and thermochemical properties
Palavras-chave em inglês:
Composite methods
Taylor's series
Pseudopotential method
Área de concentração: Físico-Química
Titulação: Doutor em Ciências
Banca examinadora:
Rogério Custodio
Kaline Rabelo Coutinho
Fabrício Ronil Sensato
Nelson Henrique Morgon
Miguel Angel San Miguel Barrera
Data de defesa: 19-06-2020
Programa de Pós-Graduação: Química

Identificação e informações acadêmicas do(a) aluno(a)
- ORCID do autor: https://orcid.org/0000-0001-8548-0696
- Currículo Lattes do autor: http://lattes.cnpq.br/8779203176912828

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Rogério Custodio (Orientador)

Profa. Dra. Kaline Rabelo Coutinho (USP)

Prof. Dr. Fabrício Ronil Sensato (UNIFESP)

Prof. Dr. Nelson Henrique Morgon (Unicamp)

Prof. Dr. Miguel Angel San Miguel Barrera (Unicamp)

A Ata da defesa assinada pelos membros da Comissão Examinadora, consta no SIGA/Sistema de Fluxo de Dissertação/Tese e na Secretaria do Programa da Unidade.

Este exemplar corresponde à redação final da Tese de Doutorado defendida pelo aluno **Guilherme Luiz Chinini**, aprovada pela Comissão Julgadora em 19 de junho de 2020.

A minha esposa Bruna

Agradecimentos

A minha esposa Bruna, pelo apoio incondicional, companheirismo, amizade e carinho durante todo esse tempo.

Aos meus pais, Maria Goreti e Antonio Carlos e o meu irmão Gabriel pelos valores, apoio e força.

Ao Prof. Dr. Rogério Custodio por sua mente inquieta, pela confiança, por todo aprendizado e ajuda, sem a qual a concepção desse trabalho não seria possível.

Aos membros da banca Kaline Rabelo Coutinho, Júlio Ricardo Sambrano, Fabricio Ronil Sensato, Nelson Henrique Morgon, Miguel Angel San Miguel Barrera, Diego Pereira dos Santos e Leandro Martinez. Aos professores do IQ Unicamp, Pedro Antônio Muniz Vazquez, Pablo Sebastián Fernández e Adalberto Bono Maurízio Sacchi Bassi, por toda a contribuição direta e indireta em minha formação e no resultado final deste trabalho.

Aos colegas de laboratório Mariana, Régis, Cleuton, Guilherme, Pedro, Felipe, Nicola e Gabriel e colegas de corredor, Leonardo, Wagner, Arnaldo e Manoel pela troca de conhecimento, parceira de café e ajuda durante esse período.

A FAPESP (Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo, CCES *Center for Computational Engineering e Sciences*, concessão 2013/08293-7 e 2017/11485-6) pelo aporte financeiro e estrutura computacional fornecida.

A FAEPEX-Unicamp (Fundo de Apoio ao Ensino, à Pesquisa e à Extensão da Unicamp) por todo apoio financeiro na participação de eventos e divulgação dos trabalhos científicos.

A todos os funcionários e servidores do IQ Unicamp e a própria Unicamp pela dedicação, amor a profissão e contribuição direta e indireta durante este difícil período.

Resumo

Métodos compostos e extrapolação de funções de base E_{CBS}, representam hoje metodologias eficientes para o cálculo de propriedades termoquímicas e eletrônicas, com uma exatidão próxima de 1 kcal mol^{-1}, sem comprometer o custo computacional. Neste trabalho, foram desenvolvidos cinco métodos compostos distintos, explorando a interpretação da série de Taylor numérica no cálculo da energia eletrônica, fórmulas de extrapolação de base DFT, e implementação de funções do tipo pseudopotencial. O primeiro método validado e denominado CBS-QB3-Taylor, desenvolvido a partir do método CBS-QB3 com erro médio absoluto de 0,83 kcal mol^{-1} para um conjunto de 123 energias. Fórmulas de extrapolação CBS foram exploradas no desenvolvimento de métodos compostos baseado nos funcionais B2PLYP e B3LYP com correções empíricas HLC e EnAt. Estes métodos foram aplicados com sucesso na descrição da entalpia padrão de formação de 248 espécies. Com um erro médio absoluto de 2,5 e 1,5 kcal mol^{-1} para B3LYP e B2PLYP respectivamente. O método CBS-QB3-Taylor, desenvolvido neste trabalho, e o método CBS-QB3 foram submetidos a implementação de funções do tipo pseudopotencial, dando origem aos métodos CBS-QB3-Taylor/CEP-31G(d)/CEP e CBS-QB3//CEP-31G(d)/CEP. O método CBS-QB3-Taylor/CEP-31G(d)/CEP foi validado com base na descrição de 123 energias, com um erro médio absoluto de 1,06 kcal mol^{-1} contra 0,83 kcal mol^{-1} no método original, com uma redução significativa no custo computacional. O método CBS-QB3-Taylor/CEP-31G(d)/CEP foi validado com base na descrição de 410 energias retiradas do conjunto G3/05, com a mesma exatidão do método original CBS-QB3 1,7 kcal mol^{-1}. O conjunto de métodos desenvolvidos neste trabalho apresentam uma justificativa para o sucesso dos métodos compostos, demonstrando a equivalência na exatidão entre métodos descritos na literatura e métodos baseados na série de Taylor numérica.

Abstract

Composite methods e extrapolation formulas based on E_{CBS}, represent efficient methodologies for thermochemical e electronic properties descriptions, with an accuracy close to 1 kcal mol^{-1}, without compromising the computational cost. In this work, five distinct composite methods were developed, exploring the interpretation of the numerical Taylor series in the calculation of electronic energy, extrapolation formulas based on DFT, e implementation of pseudopotential functions. The first validated method, called CBS-QB3-Taylor, developed from the CBS-QB3 method with an mean absolute error of 0.83 kcal mol^{-1} for a set of 123 energies. CBS extrapolation formulas were explored in the development of composite methods based on the functional B2PLYP e B3LYP with empirical corrections HLC e EnAt. These methods have been successfully applied to describe the standard enthalpy of formation of 248 species. With an mean absolute error of 2.5 e 1.5 kcal mol^{-1} for B3LYP e B2PLYP respectively. The CBS-QB3-Taylor method, developed in this work, e the CBS-QB3 method were submitted to the implementation of pseudopotential functions, giving rise to the CBS-QB3-Taylor/CEP-31G(d)/CEP e CBS-QB3//CEP-31G(d)/CEP methods. The CBS-QB3-Taylor/CEP-31G(d)/CEP method was validated based on the description of 123 energies, with an mean absolute error of 1.06 kcal mol^{-1} against 0.83 kcal mol^{-1} in the original method, with a significant reduction in computational cost. The CBS-QB3-Taylor/CEP-31G(d)/CEP method was validated based on the description of 410 energies taken from the G3/05 test set, with the same accuracy as the original CBS-QB3 1.7 kcal mol^{-1} method. The set of methods developed in this work presents a justification for the success of the composite methods, demonstrating the equivalence in the accuracy between methods described in the literature e methods based on the numerical Taylor series.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Gráfico de barras contendo o erro médio absoluto dos métodos testados em relação aos dados experimentais. Dados em kcal mol^{-1}. 41

Figura 2: Histogramas contendo a distribuição do erro (Teórico - Experimental) para o método CBS-QB3-Taylor: (a) e (b) ordem zero com derivadas a direita e esquerda, (c) e (d) série completa. 44

Figura 3: Algoritmo para cálculo da energia total de um sistema segundo as equações de Kohn-Sham. 54

Figura 4: Histogramas dos desvios (teórico - experimental) no cálculo da entalpia padrão de formação Eq. 35 a) B2PLYP; b) B2PLYP com HLC e enat; c) B3LYP e d) B3LYP com HLC e enat. Dados em kcal mol^{-1}. 66

Figura 5: Histogramas para o erro (teórico - experimental) dos métodos CBS-QB3 e CBS-QB3//CEP-31G(d)/CEP para o conjunto de 410 energias. Dados em kcal mol^{-1}. 76

Figura 6: Comparação do método CBS-QB3//CEP-31G(d)/CEP em relação ao método CBS-QB3 para o conjunto de 410 energias e em relação a outros métodos compostos para um conjunto de 34 moléculas. Dados em kcal mol^{-1}. 77

Figura 7: Histogramas para o erro (teórico - experimental) dos métodos CBS-QB3-Taylor e CBS-QB3-Taylor/CEP-31G(d)/CEP com derivadas a esquerda A e C, e direita B e D, para o conjunto de 123 energias. Dados em kcal mol^{-1}. 80

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Dados de entalpia padrão de formação $\Delta_f H^0$ a 0 K para os átomos isolados e as respectivas correções térmicas H^0(298,15 k) – H^0(0 K). Valores em kcal mol-1. 35

Tabela 2: Valores de erro médio, desvio padrão e erro médio absoluto, para o método Taylor-Dunning truncado em diferentes ordens, com derivadas a direita e esquerda. Dados em kcal mol^{-1}. 37

Tabela 3: Valores de erro médio, desvio padrão e erro médio absoluto, para o método Taylor-Pople truncado em diferentes ordens, com derivadas a direita e esquerda. Dados em kcal mol^{-1}. 37

Tabela 4: Valores de erro médio, desvio padrão e erro médio absoluto, para o método G4-Taylor truncado em diferentes ordens, e G4 original. Dados em kcal mol^{-1}..... 39

Tabela 5: Valores de erro médio, desvio padrão e erro médio absoluto, para o método ccCA-TZ-Taylor truncado em diferentes ordens, com derivadas a direita e esquerda e ccCA-TZ original. Dados em kcal mol^{-1}. 39

Tabela 6: Valores de erro médio, desvio padrão e erro médio absoluto, para o método CBS-QB3-Taylor truncado em diferentes ordens, com derivadas a direita e esquerda, e o métodos CBS-QB3 original. Dados em kcal mol^{-1}. 40

Tabela 7: Valores de média, desvio padrão e erro médio absoluto (kcal mol-1) para o conjunto de 123 energias do método CBS-QB3-Taylor em relação aos valores experimentais. Dados em kcal mol^{-1}. 43

Tabela 8: Erro médio absoluto para entalpia padrão de formação (kcal mol-1) para 40 moléculas usando diferentes funcionais, conjunto de funções de base e fórmulas de extrapolação. 57

Tabela 9: Erro médio absoluto para entalpia padrão de formação (kcal mol-1) para 40 moléculas usando diferentes metodologias para a descrição da otimização de geometria e correção ZPE. 59

Tabela 10: Parâmetros HLC otimizados (dados em mHartree) para os funcionais B3LYP, B2PLYP, fórmula de potência, e série de Taylor (Eq. 35). 61

Tabela 11: Distribuição do erro da entalpia padrão de formação de 248 energias, considerando os funcionais B3LYP e B2PLYP. I) fórmula de potência (ξ e b) sem HLC, II) formula de potência com HLC, III) Eq. 35 sem HLC, e IV) Eq. 35 com HLC. 61

Tabela 12: Energias de atomização experimental e escaladas para os elementos a 0 K utilizando os funcionais B3LYP e B2PLYP, fórmula de potência, e série de Taylor (Eq. 35). Dados em kcal mol^{-1}. 63

Tabela 13: Parâmetros HLC otimizados (dados em mHartree) para os funcionais B3LYP, B2PLYP, fórmula de potência, e série de Taylor (Eq. 35). Parâmetros otimizados em conjunto com a correção EnAt. 64

Tabela 14: Distribuição do erro da entalpia padrão de formação de 248 energias, considerando os funcionais B3LYP e B2PLYP. I) formula de potência e II) Eq. 35. Ambas incluindo o fator de escalamento EnAt. 64

Tabela 15: Valores de ln(α) e expoentes α máximos utilizados no corte do conjunto CBSB3 e implementação do pseudopotencial CEP. 74

Tabela 16: Dados de média, desvio padrão, limite superior para o erro e limite inferior para o erro, para o conjunto de 410 energias calculados pelo método CBS-QB3//CEP-31G(d)/CEP e CBS-QB3. Dados em kcal mol^{-1}. 75

Tabela 17: Valores de erro médio absoluto, média e desvio padrão para os métodos (a) CBS-QB3-Taylor/CEP-31G(d)/CEP e (b) CBS-QB3-Taylor/CBSB3/CEP, truncado em diferentes ordens, com derivadas numéricas à direita e esquerda. Dados em kcal mol^{-1}. 78

Tabela 18: Valores de erro médio absoluto, média e desvio padrão para os métodos CBS-QB3-Taylor e CBS-QB3-Taylor/CEP-31G(d)/CEP, truncado em diferentes ordens, com derivadas numéricas à direita e esquerda. Dados em kcal mol^{-1}. 79

Tabela 19: Erros (teórico – experimental) e estatística de erros, estimados de acordo com o método CBS-QB3-Taylor, para entalpia padrão de formação e erro experimental para espécies neutras do primeiro e segundo período (kcal mol^{-1}). 99

Tabela 20: Erros (teórico – experimental) e estatística de erros, estimados de acordo com o método CBS-QB3-Taylor, para afinidade eletrônica e erro experimental (kcal mol^{-1}). 100

Tabela 21: Erros (teórico – experimental) e estatística de erros, estimados de acordo com o método CBS-QB3-Taylor, para potencial de ionização e erro experimental (kcal mol^{-1}). 100

Tabela 22: Erros (teórico – experimental) e estatística de erros, estimados de acordo com o método CBS-QB3-Taylor, para entalpia padrão de formação e erro experimental de íons (kcal mol^{-1}). 101

Tabela 23: Parâmetros otimizados (b, ξ e Cn) para o conjunto de 40 moléculas, utilizando diferentes funcionais e fórmulas de extrapolação CBS. 103

Tabela 24: Entalpia experimental, erros experimentais e erros (Teórico - Experimental), calculado pela fórmula de potência, com e sem correções HLC e correções EnAt. Dados em kcal mol^{-1}. 103

Tabela 25: Entalpia experimental, erros experimentais e erros (Teórico - Experimental), calculado pela fórmula de Taylor (Eq. 35), com e sem correções HLC e correções EnAt. Dados em kcal mol^{-1}. 108

Tabela 26: Dados de entalpia padrão de formação experimental e o erro (teórico - experimental) na descrição da entalpia pelos métodos CBS-QB3 e CBS-QB3//CEP-31G(d)/CEP para o conjunto de 248 energias. Dados em kcal mol^{-1}. 132

Tabela 27: Dados de potencial de ionização experimental e o erro (teórico - experimental) na descrição do potencial de ionização pelos métodos CBS-QB3 e

CBS-QB3//CEP-31G(d)/CEP para o conjunto de 101 energias. Dados em kcal mol^{-1}. 137

Tabela 28: Dados de afinidade eletrônica experimental e o erro (teórico - experimental) na descrição da afinidade eletrônica pelos métodos CBS-QB3 e CBS-QB3//CEP-31G(d)/CEP para o conjunto de 61 energias. Dados em kcal mol^{-1}. 140

Tabela 29: Erros (teórico – experimental) e estatística de erros, estimados de acordo com o método CBS-QB3-Taylor/CEP-31G(d)/CEP, para entalpia padrão de formação e erro experimental para espécies neutras do primeiro e segundo período (kcal mol^{-1}). 166

Tabela 30: Erros (teórico – experimental) e estatística de erros, estimados de acordo com o método CBS-QB3-Taylor/CEP-31G(d)/CEP, para afinidade eletrônica e erro experimental (kcal mol^{-1}). 167

Tabela 31: Erros (teórico – experimental) e estatística de erros, estimados de acordo com o método CBS-QB3-Taylor/CEP-31G(d)/CEP, para potencial de ionização e erro experimental (kcal mol^{-1}). 167

Tabela 32: Erros (teórico – experimental) e estatística de erros, estimados de acordo com o método CBS-QB3-Taylor/CEP-31G(d)/CEP, para entalpia padrão de formação e erro experimental de íons (kcal mol^{-1}). 168

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO 15
OBJETIVOS GERAIS 19
CAPÍTULO 1 20
Desenvolvimento de Métodos Compostos Baseados na Série de Taylor: Método CBS-QB3-Taylor e o Sucesso dos Métodos Compostos 20
1.1 INTRODUÇÃO 21
1.2 OBJETIVOS 24
1.3 MÉTODOS COMPOSTOS BASEADOS NA SÉRIE DE TAYLOR 24
1.3.1 Método CBS-QB3-Taylor 28
1.3.2 Método G4-Taylor 30
1.3.3 Método ccCA-TZ-Taylor 32
1.4 CALIBRAÇÃO DOS MÉTODOS COMPOSTOS 33
1.4.1 Entalpia Padrão de Formação ($\Delta_f H^0$) 34
1.4.2 Afinidade Eletrônica (AE_0) 35
1.4.3 Potencial de Ionização (PI_0) 36
1.4.4 Resultados da Calibração 36
1.5 VALIDAÇÃO DO MÉTODO CBS-QB3-TAYLOR 41
1.5.1 Entalpia Padrão de Formação de Íons 41
1.6 CONCLUSÕES 44
CAPÍTULO 2 46
Desenvolvimento de Métodos Compostos Baseados na Teoria do Funcional de Densidade e Fórmulas de Extrapolação CBS 46
2.1 INTRODUÇÃO 47
2.2 OBJETIVOS 49
2.3 FÓRMULAS DE EXTRAPOLAÇÃO 50
2.4 FUNDAMENTOS DA TEORIA DFT 52
2.4.1 B3LYP 54
2.4.2 BMK 55
2.4.3 M06-2X 56
2.4.4 B2PLYP 56
2.5 RESULTADOS PRELIMINARES 57
2.6 CORREÇÕES HLC 59
2.7 VALIDAÇÃO E CORREÇÕES EnAt 62
2.8 CONCLUSÕES 66
CAPÍTULO 3 68

Desenvolvimento do Método CBS-QB3//CEP-31G(d)/CEP e Método CBS-QB3-Taylor/CEP-31G(d)/CEP 68
3.1 INTRODUÇÃO 69
3.2 OBJETIVOS 71
3.3 PSEUDOPOTENCIAL CEP 71
3.3.1 Inclusão de Funções do tipo Pseudopotencial em Métodos Compostos 72
3.4 DESENVOLVIMENTO DO MÉTODO CBS-QB3//CEP-31G(d)/CEP 73
3.5 VALIDAÇÃO DO MÉTODO CBS-QB3//CEP-31G(d)/CEP 75
3.6 DESENVOLVIMENTO DO MÉTODO CBS-QB3-TAYLOR/CEP-31G(d)/CEP 77
3.7 VALIDAÇÃO DO MÉTODO CBS-QB3-TAYLOR/CEP-31G(d)/CEP 78
3.8 CONCLUSÕES 80
CONCLUSÕES GERAIS 82
PERSPECTIVAS FUTURAS 83
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 84
APÊNDICE A 89
APÊNDICE B 99
APÊNDICE C 103
APÊNDICE D 115
APÊNDICE E 132
APÊNDICE F 142
APÊNDICE G 166

INTRODUÇÃO

Dentre os mais importantes marcos históricos da química quântica, dois são bastante importantes para a descrição de propriedades eletrônicas e termoquímicas de alto nível, de um lado a implementação de algoritmos da teoria CC (*Coupled Cluster*) nos primeiros programas, por Barlett e colaboradores[1,2], e também o conjunto de funções de base do tipo *correlation-consistent* de Dunning e colaboradores[3,4]. Estes dois marcos, representam até os dias atuais uma combinação de teorias de alta qualidade em cálculos como CCSDTQ5/aug-cc-pV6Z. No entanto, juntamente com o rigor teórico, esses métodos são acompanhados de um alto custo computacional e, em muitos casos, são impraticáveis para a maior parte dos sistemas contendo mais de uma dezena de elétrons[1].

Para contornar parte do problema citado, técnicas de extrapolação de funções de base para o nível CBS (*Complete Basis Set*) foram desenvolvidas a partir de funções de base hierarquizadas, desde que, apresentem uma convergência assintótica em função de algum índice relacionado à base[5,6]. Neste contexto, fórmulas de extrapolação to tipo exponencial[5,6], série de potências[7,8] e derivadas[9,10] formam uma alternativa de mais baixo custo, em que uma função de base de cardinalidade n , com $n \rightarrow \infty$, exige o cálculo *single-point*, em duas ou três bases menores. Metodologias como HF/CBS, MP2/CBS e MP4(SDTQ)/CBS se tornaram alternativas interessantes com base no custo e qualidade destes métodos, uma vez que um cálculo CCSDT/CBS seria em muitos casos proibitivo.

A barreira de custo, inerente a cálculos do tipo CCSDT, começaram a ser rompidas, utilizando aproximações denominadas de métodos compostos. Na teoria dos métodos compostos, a partir de uma energia de referência, são implementadas correções aditivas para a energia de correlação e função de base. Tendo início com o método Gaussian-1[11,12], para uma energia de referência MP4/6-311G(d,p), obtida para geometrias de equilíbrio MP2(full)/6-31G(d), são adicionadas correções para correlação ΔE(QCI) = E(QCISD(T)/6-311G(d,p)) - E(MP4/6-311G(d,p)), funções de base, ΔE(+) = E(MP4/6-311+G(d,p)) - E(MP4/6-311+G(d,p)) e ΔE(2df) = E(MP4/6-311G(2df,p)) – E(MP4/6-311G(d,p)), além de uma correção de natureza empírica ΔE(emp) = -

An_β - Bn_α, em que n_β e n_α são, respectivamente, os elétrons de valência de spin α e β e A e B são parâmetros otimizados para um conjunto de dados experimentais de referência[13]. De acordo com a proposta da teoria G1, essas correções culminariam na energia eletrônica equivalente à um cálculo do tipo QCISD(T)/6-311+G(2df,p).

A partir dos resultados obtidos pelo método G1[12], foram desenvolvidos os métodos G2[14–16], G3[13,17,18] e derivados[19,20]. Dentre as modificações propostas estão incluídas diferentes alternativas para a obtenção da geometria de equilíbrio e correção de energia do ponto zero (ZPE – do inglês "zero point energy") e níveis de teoria diferentes para a energia de referência. No entanto, a maior evolução foi a implementação da correção ΔE(Large) ou simplesmente Δ no método G2[14]. Esse termo inclui uma correção tanto para função difusa quanto para polarização, de forma geral: ΔE(Large) = E(6-31+G(2df,p)) – E(6-31+G(d)) – E(6-31G(2df,p)) + E(6-31G(d)). A correção ΔE(Large), foi incluída nos métodos Gn, com o objetivo de recuperar parte da energia eletrônica devido a não aditividade das correções ΔE(+) e ΔE(2df).

Em detrimento dos bons resultados obtidos pelos métodos Gn, DeYonker e colaboradores apresentaram uma adaptação a essa teoria, utilizando o conjunto de funções de base cc de Dunning e denominado métodos ccCA-n[21]. Os métodos ccCA-DZ e ccCA-TZ representam adaptações do método G2 em que as correções ΔE(+) e ΔE(2df) são substituídas pelos termos ΔE(aug) = E(aug-cc-pVnZ) – E(cc-pVnZ) e ΔE(ζ) = E(cc-pV(n+1)Z) – E(cc-pVnZ). Nos métodos ccCA-n são incluídos também uma correção para tratar o efeito da energia de correlação do tipo *core-valence*, E(CV) = E(MP2(full)/aug-cc-pCVTZ) – E(MP2/aug-cc-pVTZ).

Com o tempo, tanto a teoria dos métodos compostos quanto as fórmulas de extrapolação CBS foram aglutinadas e deram origem a métodos compostos de alta precisão, dentre eles os métodos CBS-APNO e CBS-QB3[22–24], ccCA-CBS-n[21], o método G4 e derivados[25,26], a família de métodos W-n[27–29] e os métodos HEAT[30,31]. Em comum, os métodos descritos são capazes de descrever a energia eletrônica de um sistema com ala precisão. Como não é factível obter a energia eletrônica exata para a maior parte das moléculas de interesse, é seguro inferir sobre a alta precisão destes métodos, baseado no erro

ao reproduzir dados experimentais rigorosos, tais como entalpia padrão de formação, afinidade eletrônica, potencial de ionização dentre outras.

A aplicação destes métodos, no entanto, pode ser inviável quando, o sistema de interesse extrapola 100 elétrons e há necessidade de representar uma molécula com vários isômeros conformacionais. Para casos como este, a necessidade de redução no custo computacional sem comprometer a precisão é altamente indicada. Uma metodologia bastante eficiente para esse propósito, consiste na substituição de elétrons internos por funções analíticas conhecidas como pseudopotencial e foi apresentado por Pereira e colaboradores[32] no desenvolvimento do método G3CEP e também por Rocha e colaboradores G3(MP2)//B3-CEP, derivados dos métodos originais G3[17] e G3(MP2)//B3[33]. Nestes trabalhos, os autores substituíram as funções de base com expoentes associados aos elétrons de caroço nas bases de Pople pelo pseudopotencial CEP[34], com ganho um de 5 à 60% no tempo de CPU e uma perda de acurácia de 0,2 kcal mol^{-1} em relação aos métodos originais[32,35]. Metodologias similares foram adotadas por Leal e colaboradores[36] utilizando funções de base CEP-31G(d)[37] e por Silva[38] no desenvolvimento do método G4CEP, em que as bases aug-cc-pVnZ, n = Q e 5 foram submetidas ao um corte baseado na representação eletrônica a partir da matriz de densidade reduzida[39] e o caroço tratado com pseudopotencial CEP.

Outra característica destes métodos, é baseada na forma em que a alta precisão é obtida. Em mecânica quântica, a função de onda ótima está associada a menor energia do sistema obtida em um processo iterativo, a partir de uma função de onda tentativa em que a energia é otimizada gerando a função de onda ótima do sistema em questão. Nos métodos compostos, apenas a energia eletrônica é otimizada, segundo um processo aditivo em relação a uma energia de referência, portanto, não existe uma função de onda definida. Para os métodos compostos, qualquer propriedade pode ser obtida com a mesma precisão da energia eletrônica, desde que exista uma relação funcional conhecida entre ambas.

Em consequência da precisão dos métodos compostos, associada ao baixo custo computacional relativo, o presente trabalho foi desenvolvido explorando essas duas importantes características: a interpretação dos métodos

compostos e extrapolação de funções de base CBS como séries numéricas de Taylor[40] e a implementação de funções do tipo pseudopotencial CEP nos métodos CBS-n. Mais detalhes sobre esses métodos serão apresentados ao longo do texto.

Os métodos desenvolvidos neste trabalho serão aplicados para reproduzir dados experimentais de entalpia padrão de formação, afinidade eletrônica e potencial de ionização de espécies retiradas dos conjuntos ATcT[41–44] e G3/05[20]. O conjunto ATcT é utilizado como conjunto de teste, ou de treinamento por conter cerca de 1600 entalpias padrão de formação experimentais de menor erro reportados na literatura, não contendo átomos de metais de transição ou transição interna em seu conjunto. O conjunto G3/05, além de contemplar todas as propriedades experimentais exploradas neste trabalho, contém espécies do primeiro até o quarto período da tabela periódica. No entanto, alguns destes dados não foram revisados e, portanto, este conjunto é mais aplicado na etapa de validação.

Nos próximos capítulos do presente texto serão apresentados os detalhes dos métodos compostos desenvolvidos neste trabalho.

OBJETIVOS GERAIS

O objetivo central do presente trabalho é desenvolver e validar métodos compostos para descrição de propriedades eletrônicas e termoquímicas de alta precisão. Em concordância com essa proposta serão desenvolvidos métodos compostos baseados na série numérica de Taylor

Ainda em acordo com a objetivo central, e tendo em vista o grande número de métodos compostos presentes na literatura, os métodos G4[25], ccCA-TZ[21] e CBS-QB3[24] serão reescritos segundo o formalismo da série numérica de Taylor. Com os resultados dessa etapa, os autores pretendem avaliar se essa interpretação é uma justificativa para o sucesso dos métodos compostos.

O interesse em desenvolver métodos compostos, deve-se a necessidade de cálculos precisos aliada a um custo computacional praticável a maior parte dos sistemas de interesse químico. Pensando nessa proposta serão desenvolvidos métodos compostos de baixo custo computacional, baseados em extrapolação DTF/CBS (*Complete Basis Set*) e correções empíricas para descrição da entalpia padrão de formação.

Visando a redução do tempo de CPU de cálculos *ab initio*, serão avaliados a implementação de funções do tipo pseudopotencial CEP[37] nos método CBS-QB3[24] e CBS-QB3-Taylor, em ambos os casos serão avaliados a mudança da precisão destes métodos na reprodução de dados termoquímicos e eletrônicos em relação aos métodos originais.

CAPÍTULO 1

Desenvolvimento de Métodos Compostos Baseados na Série de Taylor: Método CBS-QB3-Taylor e o Sucesso dos Métodos Compostos

1.1 INTRODUÇÃO

A descrição de propriedades eletrônicas e termoquímicas para átomos e moléculas como resultado de cálculos teóricos de alto nível apresenta-se hoje como um dos grandes desafios da química computacional. O uso de métodos *ab initio* de alto nível são extremamente caros computacionalmente e, consequentemente, impraticáveis para sistemas moleculares com mais de uma dezena de átomos. Dentre as alternativas existentes no domínio dos métodos quânticos verifica-se o desenvolvimento e uso de modelos baseados na teoria do funcional de densidade (DFT)[45,46], Monte Carlo quântico (QMC)[47], métodos multiconfiguracionais[48] e métodos compostos[28,30]. Dentre estas possibilidades, uma das mais populares reside no desenvolvimento de métodos compostos. Estes métodos apresentam como objetivo a busca por resultados para propriedades atômicas e moleculares com um nível de exatidão inferior à 1,0 kcal mol^{-1}, mas utilizando não um único cálculo *ab initio* de alto nível, mas a combinação de vários cálculos em diferentes níveis de teoria, em uma contribuição aditiva, daí a origem do nome que classifica estes métodos.

O algoritmo genérico que define a energia eletrônica de um sistema segundo um método composto pode ser classificado em quatro etapas distintas das quais: (i) otimização da geometria ou confôrmero de equilíbrio; (ii) avaliação de efeitos de funções de base em um nível de cálculo conveniente; (iii) aprimoramento da energia de correlação eletrônica e expansão do número de funções de base e (iv) correções de ordem superior, empíricas e térmicas (ZPE).

Desde sua primeira publicação em 1989[11], a teoria Gn propunha como premissa que a energia eletrônica de um sistema em nível QCISD(T)/6-311+G(2df,p), poderia ser descrita pela combinação de uma energia de referência calculada em MP4(SDTQ)/6-311G(d,p) com uma série de correções aditivas. O propósito dessas correções era de recuperar parte da correlação eletrônica e efeitos provenientes do conjunto de função de base.

A teoria utilizada para o desenvolvimento dos métodos Gn[11,14,25,33], também serviu como base para o surgimento e concepção de outros métodos compostos. Dentre os métodos compostos mais difundidos pode-se destacar: CBS-n[22–24]; ccCA-n[21]; MC-n[49,50]; W-n[28,29] e outros. O maior interesse no uso

dessa classe de métodos, está no sucesso na descrição de propriedades eletrônicas e termoquímicas para a maior parte dos sistemas de interesse químico sem comprometer o custo computacional envolvido.

Uma das características que mais chama a atenção nos métodos compostos, é que em sua maioria, apenas as correções aditivas de efeitos provenientes de função de base e correlação eletrônica não são suficientes para garantir resultados no nível FullCI/CBS. Nos métodos G2[51], G3[17], G4[25] e derivados[19,20] além das correções aditivas para funções de base considerando funções difusas, $\Delta E(+)$, de polarização, $\Delta E(2df)$, e correlação eletrônica, $\Delta E(CCSD(T))$ ou $\Delta E(QCISD(T))$, são adicionados os termos $E(HLC)$ e $E(SO)$, que correspondem a uma correção empírica relacionada aos elétrons de valência e correções de spin-órbital , respectivamente. O termo Δ no método G2[51], ou por $\Delta E(Large)$ nos métodos G3[17], G4[25] e variações desses métodos é outra correção presente na teoria Gn. Em ambos os casos, a justificativa para inclusão destes termos é baseada na não aditividade das correções $\Delta E(+)$ e $\Delta E(2df)$. Uma análise algébrica sobre os termos Δ e $\Delta E(Large)$, mostra a existência de uma correção de segunda ordem para esses termos.

Outra proposta dentro da teoria Gn, denominada Scaled Gaussian-3 ou simplesmente G3S[13,19] e depois adaptada para G3SX[52] e derivados utiliza correções aditivas semelhantes aos métodos G2 e G3. No entanto, há a implementação de coeficientes de escalamento aplicados sob as correções de funções de base e de energia de correlação. Uma proposta análoga também foi aplicada nos métodos PCIX[53] de Siegbahn e colaboradores e no método SAC[54] de Rossi e Truhlar . Vale apontar que a introdução desses multiplicadores não melhora significativamente a descrição de propriedades experimentais como entalpia de formação, potencial de ionização e afinidade eletrônica quando comparados com os métodos de referência G3[33]; G3(MP2)[18] e G3(MP3)[13] .

Assim como no G3S e G3XS, técnicas de escalamento formam também a base de outra classe de métodos compostos conhecida como *multi-coefficient correlation methods*, MCCM[49] , MC-QCISD[50] dentre outros. A atual teoria Gn tem como principais representantes os métodos G4(MP2)[26] e G4[25], esse último com um erro médio absoluto de 0,83 kcal mol^{-1} para 454 energias experimentais retiradas do conjunto G3/05[20]. Nessa metodologia a principal

modificação em relação aos métodos da teoria Gn ocorre com a implementação da extrapolação do conjunto de funções de base utilizando o modelo exponencial no nível HF/aug-cc-pVnZ e n = Q e 5.

A estratégia de extrapolação de funções de base foi desenvolvida primeiramente por Peterson e colaboradores através dos métodos compostos CBS-APNO[22] até a versão mais recente CBS-QB3[24]. Além da extrapolação CBS, estes métodos também fazem uso de correções empíricas sendo elas: $\Delta\mathrm{E(emp)}$ que depende do quadrado do traço dos coeficientes da função de onda e da integral de sobreposição dos spin-orbitais e $\Delta\mathrm{E(spin)}$ uma correção proporcional a contaminação de spin[24].

A necessidade de correções empíricas, técnicas de escalamento e de justificativas algébricas mais consistentes nos métodos compostos são observações que despertam interesse. Nesse contexto, a série de Taylor numérica representa uma alternativa bastante promissora, por não depender explicitamente de uma função analítica, o único pré-requisito são os valores de energia eletrônica dentro de uma série em diferentes tamanhos de base e níveis de correlação. O número de termos dessa série indica qual é a ordem em que a série de Taylor numérica pode ser truncada. Outra possibilidade que vale ser pontuada é a descrição natural das correções Δ e $\Delta\mathrm{E(Large)}$, que ocorre com a inclusão dos termos cruzados na série de Taylor.

Espera-se que com a série de Taylor numérica para duas, três ou quatro variáveis, truncada para termos de primeira, segunda e terceira ordem, forneça uma descrição satisfatória de propriedades eletrônicas e termoquímicas, assim como os métodos compostos empregados atualmente, sem a necessidade da inclusão de correções empíricas. Somadas essas considerações e o sucesso recente no desenvolvimento de fórmulas de extrapolação baseadas na série de Taylor[40], o presente texto têm por objetivo descrever o desenvolvimento do método CBS-QB3-Taylor, apresentando uma interpretação dos métodos compostos como simplificações da série de Taylor numérica, sendo essa última, uma provável justificativa para o sucesso dos métodos compostos.

1.2 OBJETIVOS

O objetivo do presente trabalho consiste em avaliar e implementar diferentes formas da série de Taylor numérica como expressões algébricas para a equação dos métodos compostos. No primeiro momento foram avaliados dois modelos denominados Taylor-Dunning de duas variáveis e Taylor-Pople para três variáveis, que foram submetidos a um conjunto de teste para descrição da entalpia padrão de formação, afinidade eletrônica e potencial de ionização retirados do conjunto ATcT[41].

Com o objetivo de avaliar a viabilidade da implementação da série de Taylor numérica, os métodos compostos CBS-QB3[24], G4[25] e ccCA-TZ[21] foram selecionados e reescritos em acordo com a metodologia proposta. Os métodos desenvolvidos CBS-QB3-Taylor, G4-Taylor e ccCA-TZ-Taylor foram submetidos ao mesmo conjunto de teste e comparados com os métodos originais.

1.3 MÉTODOS COMPOSTOS BASEADOS NA SÉRIE DE TAYLOR

Para uma função dependente de muitas variáveis a série de Taylor é escrita como:

$$F(x_1, x_2, x_3, \cdots, x_k) = \\ = \sum_{n_1=0}^{\infty} \sum_{n_2=0}^{\infty} \sum_{n_3=0}^{\infty} \cdots \sum_{n_k=0}^{\infty} \left[\frac{(x_1 - a_1)^{n_1} (x_2 - a_2)^{n_2} (x_3 - a_3)^{n_3} \cdots (x_k - a_k)^{n_k}}{n_1!\, n_2!\, n_3! \cdots n_k!} \frac{\partial^{n_1+n_2+n_3+\cdots+n_k} f(a_1, a_2, a_3, \cdots, a_k)}{\partial x_1^{n_1}\, \partial x_2^{n_2}\, \partial x_3^{n_3} \cdots \partial x_k^{n_k}} \right] \quad 1$$

Para uma função da energia eletrônica $E = f(x_1, x_2, x_3, \cdots, x_k)$ em que o conjunto $X = \{x_1, x_2, x_3, \cdots, x_k\}$ representa diferentes variáveis de um cálculo teórico como: conjunto de funções difusas, funções de polarização, nível de correlação e outros. No presente texto, duas metodologias foram avaliadas, sendo elas: (a) Série de Taylor de duas variáveis e $E_2 = f_2(x_1, x_2)$ em que x_1 representa o nível de correlação na série UMP2; UMP4(SDQ); UMP4(SDTQ); CCSD e CCSD(T) e x_2 o conjunto de funções de base de Dunning[3,55] cc-pVnZ e aug-cc-pVnZ, n = D, T, Q e 5; (b) Série de Taylor de três variáveis $E_3 =$

$f_3(x_1, x_2, x_3)$, sendo x_1 a variável associada ao incremento de funções difusas no conjunto de Pople[11,56] 6-31G(d): 6-31+G(d); 6-31++G(d) e 6-31+++G(d), sendo essa última gerada a partir do método de progressão algébrica de $\ln(\alpha_k)$ por $\Delta\Omega$ [57,58], segundo a equação:

$$\ln(\alpha_k) = \Omega_0 + (k-1)\Delta\Omega \qquad 2$$

Na Eq. 2, a partir de um expoente Ω_0 mais externo dos elétrons de valência, novos expoentes α_k são gerados de acordo com a relação linear entre $\ln(\alpha_k)$ e $\ln(\alpha_{(k-1)})$, para o coeficiente angular $\Delta\Omega = \Omega_i - \Omega_{i-1}$. As funções de base geradas de acordo com a Eq. 2 estão descritas no Apêndice A. A variável x_2 como descritor das funções de polarização do mesmo conjunto: 6-31G(2d,p); 6-31G(2df,2p) e 6-31G(3df,3p) e a variável x_3 representando o nível de correlação na mesma série descrita anteriormente. As equações que representam as metodologias (a) e (b) são:

$$E_1 = f_1(x_1, x_2) = \sum_{n_1=0}^{\infty}\sum_{n_2=0}^{\infty} \frac{(x_1-a_1)^{n_1}(x_2-a_2)^{n_2}}{n_1!\,n_2!} \frac{\partial^{n_1+n_2}E(a_1,a_2)}{\partial x_1^{n_1}\,\partial x_2^{n_2}} \qquad 3$$

$$E_2 = f_2(x_1, x_2, x_3) = \\ = \sum_{n_1=0}^{\infty}\sum_{n_2=0}^{\infty}\sum_{n_3=0}^{\infty} \frac{(x_1-a_1)^{n_1}(x_2-a_2)^{n_2}(x_3-a_3)^{n_3}}{n_1!\,n_2!\,n_3!} \frac{\partial^{n_1+n_2+n_3}E(a_1,a_2,a_3)}{\partial x_1^{n_1}\,\partial x_2^{n_2}\,\partial x_3^{n_3}} \qquad 4$$

Substituindo as derivadas por aproximações numéricas do tipo diferenças finitas, tem-se:

$$E_1 = f_1(x_1, x_2) = \\ = \sum_{n_1=0}^{\infty}\sum_{n_2=0}^{\infty} \frac{(x_1-a_1)^{n_1}(x_2-a_2)^{n_2}}{n_1!\,n_2!} \left[\frac{1}{(\Delta x_1)^{n_1}(\Delta x_2)^{n_2}} \sum_{i=0}^{n_1}\sum_{j=0}^{n_2} (-1)^{i+j}\binom{n_1}{i}\binom{n_2}{j} \right. \qquad 5$$
$$\left. E(a_1 - i\Delta x_1; a_2 - j\Delta x_2)\right]$$

$$E_2 = f_2(x_1, x_2, x_3) = \\ = \sum_{n_1=0}^{\infty}\sum_{n_2=0}^{\infty}\sum_{n_3=0}^{\infty} \frac{(x_1-a_1)^{n_1}(x_2-a_2)^{n_2}(x_3-a_3)^{n_3}}{n_1!\,n_2!\,n_3!} \left[\frac{1}{(\Delta x_1)^{n_1}(\Delta x_2)^{n_2}(\Delta x_3)^{n_3}} \right. \qquad 6$$

$$\sum_{i=0}^{n_1}\sum_{j=0}^{n_2}\sum_{k=0}^{n_3}(-1)^{i+j+k}\binom{n_1}{i}\binom{n_2}{j}\binom{n_3}{k}E(a_1-i\Delta x_1;a_2-j\Delta x_2;a_3 - k\Delta x_3)\Bigg]$$

No presente trabalho foram avaliados os resultados gerados pelas equações 5 e 6 truncadas para primeira, segunda e terceira ordem das derivadas numéricas à esquerda e à direita. Expressando E_{ijk} como a derivada parcial de i-ésima ordem para a variável x_1, j-ésima ordem para x_2 e k-ésima ordem para variável x_3, e truncando a série para primeira, segunda e terceira ordem das derivadas numéricas e considerando $x_i - a_i = h_i$, as expressões para energia eletrônica $E = f_1(x_1, x_2)$ são:

$$E = f_1(x_1,x_2) = E_{00} + E_{10}h_1 + E_{01}h_2 + [E_{11}h_1h_2] \tag{7}$$

$$E = f_1(x_1,x_2) = E_{00} + E_{10}h_1 + E_{01}h_2 + E_{20}\frac{{h_1}^2}{2} + E_{02}\frac{{h_2}^2}{2} + \left[E_{11}h_1h_2 + E_{21}\frac{{h_1}^2h_2}{2} + E_{12}\frac{h_1{h_2}^2}{2} + E_{22}\frac{{h_1}^2{h_2}^2}{4}\right] \tag{8}$$

$$\begin{aligned} E = f_1(x_1,x_2) = {} & E_{00} + E_{10}h_1 + E_{01}h_2 + E_{20}\frac{{h_1}^2}{2} + E_{02}\frac{{h_2}^2}{2} + E_{30}\frac{{h_1}^3}{6} + E_{03}\frac{{h_2}^3}{6} \\ & + \Bigg[E_{11}h_1h_2 + E_{21}\frac{{h_1}^2h_2}{2} + E_{12}\frac{h_1{h_2}^2}{2} + E_{22}\frac{{h_1}^2{h_2}^2}{4} + E_{31}\frac{{h_1}^3h_2}{6} \\ & + E_{13}\frac{h_1{h_2}^3}{6} + E_{32}\frac{{h_1}^3{h_2}^2}{12} + E_{32}\frac{{h_1}^2{h_2}^3}{12} + E_{32}\frac{{h_1}^2{h_2}^3}{12} \\ & + E_{33}\frac{{h_1}^3{h_2}^3}{36}\Bigg] \end{aligned} \tag{9}$$

e também para $E = f_2(x_1, x_2, x_3)$:

$$\begin{aligned} E = f_2(x_1,x_2,x_3) = {} & \\ & = E_{000} + E_{100}h_1 + E_{010}h_2 + E_{001}h_3 \\ & + [E_{110}h_1h_2 + E_{101}h_1h_3 + E_{011}h_2h_3 + E_{111}h_1h_2h_3] \end{aligned} \tag{10}$$

$$E = f_2(x_1, x_2, x_3) =$$
$$= E_{000} + E_{100}h_1 + E_{010}h_2 + E_{001}h_3 + E_{200}\frac{{h_1}^2}{2} + E_{020}\frac{{h_2}^2}{2} + E_{002}\frac{{h_3}^2}{2} + \left[E_{110}h_1h_2 + E_{101}h_1h_3 + E_{011}h_2h_3 + E_{111}h_1h_2h_3 + \cdots + E_{222}\frac{{h_1}^2{h_2}^2{h_3}^2}{8}\right] \quad 11$$

$$E = f_2(x_1, x_2, x_3) =$$
$$= E_{000} + E_{100}h_1 + E_{010}h_2 + E_{001}h_3 + E_{200}\frac{{h_1}^2}{2} + E_{020}\frac{{h_2}^2}{2} + E_{002}\frac{{h_3}^2}{2} + E_{300}\frac{{h_1}^3}{6} + E_{030}\frac{{h_2}^3}{6} + E_{002}\frac{{h_3}^3}{6} + \left[E_{110}h_1h_2 + E_{101}h_1h_3 + E_{011}h_2h_3 + E_{111}h_1h_2h_3 + \cdots + E_{333}\frac{{h_1}^3{h_2}^3{h_3}^3}{216}\right] \quad 12$$

Nas equações 7-12 os colchetes indicam termos cruzados e representam todas as combinações das derivadas de ordem um ou superior entre todas as variáveis. Para simplificar o reconhecimento das equações 7-9, elas serão denominadas como Taylor-Dunning e as equações 10-12 como Taylor-Pople. Os espaçamentos ${h_i}^n = (x_i - a_i)^n$ nas equações 7-12 não são definidas explicitamente, assim como as variáveis x_i e o ponto onde a série de Taylor é centrada a_i. No presente trabalho, os espaçamentos h_i e o quociente das derivadas numéricas Δx_i serão tratados na forma de coeficientes $C_i = (x_i - a_i)/\Delta x_i$, que serão otimizados com base na minimização do erro médio absoluto entre dados experimentais e calculados. Para um i-ésimo ponto, qualquer será definido então um coeficiente C_i, que uma vez otimizado, deve melhorar as aproximações $f_1(x_1, x_2) \approx f_2(x_1, x_2, x_3) \approx E_e[\text{Exata}]$.

Notações como E_{21} e E_{101}, indicam derivadas numéricas. O termo E_{101} por exemplo, indica uma derivada de segunda ordem, primeira para x_1, zero para x_2 e primeira para x_3, considerando a derivada numérica à esquerda, $E_{101} =$

$\left(E_{x_1+1,x_2,x_3+1} - E_{x_1+1,x_2,x_3} - E_{x_1,x_2,x_3+1} + E_{x_1,x_2,x_3}\right)/\Delta x_1 \Delta x_3$, os demais termos das equações 7-12 seguem o mesmo exemplo.

Os coeficientes C_i são os únicos parâmetros empíricos dos métodos apresentados e discutido neste texto. Diferentemente de outras correções empíricas como HLC na teoria Gn[25,33,51], ou ΔE(emp)[22,24,59] dos métodos CBS, os coeficientes C_i representam alternativas para variáveis implícitas dentro do modelo da série de Taylor. O efeito desses parâmetros deve ser maior quanto menor o nível da energia de referência ou de ordem zero. À medida que são acrescentados os termos de primeira, segunda e ordem superior, os coeficientes C_i devem ponderar o efeito dessas correções.

Taylor-Dunning e Taylor-Pople representam métodos compostos baseados na série de Taylor numérica. É esperado que a qualidade desses métodos seja maior quanto maior a ordem de truncamento, equações 7-12. No entanto, essa observação não é suficiente para validar a representação numérica deste trabalho. Para avaliar a eficiência na interpretação da série de Taylor em métodos compostos, os autores reescreveram os métodos G4[25], CBS-QB3[24] e ccCA-TZ[21] adequando as equações segundo essa teoria.

Os métodos que serão descritos a seguir: CBS-QB3-Taylor, G4-Taylor e ccCA-TZ-Taylor foram comparados com os métodos originais. Em cada caso, a interpretação segundo a série de Taylor, permite uma flexibilidade no número de termos, primeira, segunda ou terceira ordem, atentando para a qualidade dos resultados e custo computacional envolvido. O resultado desses métodos em comparação com a metodologia original deve ajudar a validar a teoria que associa o sucesso dos métodos compostos do ponto de vista da série de Taylor.

1.3.1 Método CBS-QB3-Taylor

Os modelos denominados CBS[23,24] desenvolvidos por Peterson e colaboradores, compreendem um conjunto de métodos compostos com correções aditivas para energia de correlação e técnicas de extrapolação de funções de base em nível MP2. O método CBS-QB3[24] representa a metodologia CBS mais recente. A equação utilizada para a descrição da energia eletrônica de acordo com o método CBS-QB3 é representada por:

$$E_e(CBS-QB3) = \\ = E(MP2) + \Delta E(MP4(SDQ)) + \Delta E(CCSD(T)) + \Delta E(CBS) \\ + \Delta E(emp) + \Delta E(SO) + \Delta E(Spin) + \Delta E(Na_{cor}) \quad 13$$

em que:

$$\Delta E(emp) = -0{,}00579 \sum_i \left(\sum_\mu C_{\mu_{ii}} \right)^2 |S|_{ij}^2 \quad 14$$

$$\Delta E(Spin) = -0{,}00920[\langle S \rangle^2 - S_z(S_z - 1)] \quad 15$$

$$\Delta E(Na_{cor}) = 0{,}00392q(Na) + 0{,}00283q(Na) \quad 16$$

A partir da energia de referência UMP2/CBSB3, são aplicadas correções para funções de base, na forma de extrapolação, $\Delta E(CBS) = E_{CBS}^{Corr}(MP2) - E^{Corr}(MP2)$, correlação eletrônica, $\Delta E(MP4(SDQ)) = E[MP4(SDQ)/CBSB4] - E[MP2/CBSB4]$ e $\Delta E(CCSD(T)) = E[CCSD(T)/6-31G(d')] - E[MP2/6-31G(d')]$.

Na Eq. 14, a correção empírica é gerada a partir dos autovalores da função de onde HF e do coeficiente -0,00579 ajustado com base no ajuste de mínimos quadrados para um conjunto teste[24]. Os termos $\Delta E(Spin)$ e $\Delta E(Na_{cor})$ são implementados respectivamente para a correção do efeito de contaminação de spin que aparece em cálculos UHF e correção em espécies contendo átomos de sódio, com base na carga parcial de Mulliken $q(Na)$.

No método CBS-QB3-Taylor a geometria de equilíbrio e o cálculo de frequência para correção ZPE são obtidas em nível B3LYP/6-311G(2d,p). O mesmo nível de teoria para geometria e frequência foi preservado no método CBS-QB3-Taylor. As correções $\Delta E(MP4(SDQ))$, $\Delta E(CCSD(T))$ foram tratadas como derivadas primeira e segunda para a correlação, assim como a extrapolação de funções de base utilizando cc-pVQZ e cc-pV5Z.

O método CBS-QB3-Taylor utiliza o modelo da série de Taylor para duas variáveis implícitas, x_1 e x_2, até a segunda ordem. Para a definição das derivadas numéricas considerou-se a variável x_1 = {MP2, MP4(SDQ) e CCSD(T)} e x_2 = {CBSB4, cc-pVQZ e cc-pV5Z}. A energia de referência será calculada em

nível MP2/CBSB4 com derivadas à direita, e CCSD(T)/cc-pV5Z com derivadas à esquerda. A equação que representa o método CBS-QB3-Taylor é definida por:

$$\begin{aligned} E_e(CBS-QB3-Taylor) = \\ &= E_{ref} + E_{10}C_1 + E_{01}C_2 + E_{20}\frac{{C_3}^2}{2} + E_{02}\frac{{C_4}^2}{2} + E_{11}C_1C_2 \\ &+ E_{12}\frac{C_1{C_4}^2}{2} + E_{21}\frac{C_3^2C_2}{2} + E_{22}\frac{C_3^2C_4^2}{4} \end{aligned} \quad 17$$

Neste trabalho, os coeficientes C_3^2 e C_4^2 foram otimizados como C_3 e C_4 sem considerar a potência, para dar maior flexibilidade na etapa de otimização, os coeficientes foram ajustados considerando a série com derivadas à esquerda e à direita, truncando em termos de primeira e segunda ordem, além de avaliar o efeito da inclusão dos termos cruzados. Comparando a Eq. 17 com relação ao método original, Eq. 13, o método CBS-QB3 inclui as correções $\Delta E(MP4(SDQ))$ e $\Delta E(CCSD(T))$, que aparecem como derivadas de primeira e segunda ordem no método CBS-QB3-Taylor $E_{10}C_1$ e $E_{20}\,{C_3}^2/2$. No CBS-QB3 o termo $\Delta E(CBS)$ é responsável por corrigir a função de base no nível CBS. Na Eq. 17 este termo é substituído por derivadas primeira e segunda $E_{01}C_2$ e $E_{02}\,{C_4}^2/2$. Os termos cruzados E_{11}, E_{12}, E_{21} e E_{22} devem recuperar a energia eletrônica representado pelas correções empíricos $\Delta E(emp), \Delta E(Spin)$ e $\Delta E(Na_{cor})$.

1.3.2 Método G4-Taylor

O método G4[25] representa a versão mais recente da família Gn[15,33], Neste método a energia de referência é determinada em nível MP4/6-31G(d). Todos os cálculos são realizados em geometrias de equilíbrio otimizadas em nível B3LYP/6-31G(2df,p).

A energia de referência é corrigida por termos contendo efeitos de função difusa: $\Delta E(+) = MP4/6-31+G(d) - MP4/6-31G(d)$; de função de polarização: $\Delta E(pol) = MP4/6-31G(2df,p) - MP4/6-31G(d)$; de correlação eletrônica: $\Delta E(CC) = CCSD(T)/6-31G(d) - MP4/6-31G(d)$; correção de funções de base do tipo Large[25,33], devido a não aditividade das correções $\Delta E(pol)$ e $\Delta E(+)$: $\Delta E(G3LargeXP) = MP2(full)/G3LargeXP - MP2/6-$

$31G(2df,p)$ – $MP2/6-31+G(d)$ + $MP2/6-31G(d)$ e também a incorporação da extrapolação de funções de base em nível Hartree-Fock, de acordo com a fórmula:

$$E_{HF/aug-cc-pVnZ} = E_{HF/limit} + Be^{-\alpha n} \quad 18$$

Para a extrapolação e correção $\Delta E(HF/limit)$ são utilizados dois cálculos do tipo single-point HF/aug-cc-pVQZ e HF/aug-cc-pV5Z. A equação para o cálculo da energia eletrônica segundo o método G4 é definido por:

$$E_e(G4) = E[MP4/6-31G(d)] + \Delta E(+) + \Delta E(2df,p) + \Delta E(CCSD(T)) + \Delta E(G3LargeXP) + \Delta E(HF/limit) + \Delta E(SO) + E(HLC) \quad 19$$

Todos os cálculos do tipo single-point são obtidos a partir da geometria de equilíbrio otimizada em B3LYP/6-31G(2df,p). O método G4-Taylor descrito no presente trabalho utiliza da mesma premissa aplicado na construção do método CBS-QB3-Taylor. No entanto, algumas das combinações entre as termos cruzados e derivadas de ordem superior tais como: $E_{1001}, E_{0101}, E_{1111}, E_{1112}$ dentre outras, não são possíveis, por envolverem funções de base diferentes sobre o mesmos átomos, e por isso foram excluídas da equação de referência. Diferentemente do método CBS-QB3-Taylor, o método G4-Taylor é descrito apenas com as derivadas à direita devido à assimetria das derivadas presente na equação geral. A expressão para o cálculo da energia eletrônica de acordo com o método G4-Taylor é descrita segundo:

$$\begin{aligned} E_e(G4-Taylor) = & \\ &= E_{ref} + E_{1000}C_1 + E_{0100}C_2 + E_{0010}C_3 + E_{0001}C_4 \\ &+ E_{0002}\frac{{C_5}^2}{2} + E_{1100}C_1C_2 + E_{1010}C_1C_3 + E_{0110}C_2C_3 \\ &+ E_{0011}C_3C_4 + E_{1110}C_1C_2C_3 + E_{0012}\frac{C_3{C_5}^2}{2} \end{aligned} \quad 20$$

Na equação acima as derivadas numéricas E_{ijkl} referem-se aos índices i – difusa; j – polarização; k – correlação e l – extrapolação de funções de base. Os termos $E_{ref}, E_{1000}, E_{0100}$ e E_{0010}, presentes na Eq. 20, são associados respectivamente à $E[MP4/6-31G(d)], \Delta E(+), \Delta E(2df,p)$ e $\Delta E(CCSD(T))$, assim

como a correção $\Delta E(G3LargeXP)$, é análogo ao termo cruzado $E_{1100}C_1C_2$, e a extrapolação de função de base Eq. 18 é substituída pelas derivadas de primeira e segunda ordem E_{0001} e E_{0002}. Todos os demais termos devem descrever o efeito das correções empíricas sobre a energia eletrônica. A otimização dos coeficientes presentes na expressão foi conduzida segundo a mesma metodologia aplicada ao método CBS-QB3-Taylor.

1.3.3 Método ccCA-TZ-Taylor

Os métodos ccCA[21] desenvolvidos por DeYonker e colaboradores, foram desenvolvidos a partir dos métodos G2 e G3 da teoria Gn, tendo como mudança principal a troca das funções de base do tipo Pople 6-31G(d) e 6-311G(d) para o conjunto de funções de Dunning cc-pVDZ e cc-pVTZ e com isso algumas adaptações necessárias como a correção difusa, $\Delta E(aug) = E[MP4/cc-pVTZ] - E[MP4/aug-cc-pVTZ]$; a troca da correção de polarização pela correção $\Delta E(Zeta) = E[MP4/cc-pVQZ] - E[MP4/cc-pVTZ]$; correção para a descrição do efeito do elétrons de caroço $\Delta E(CV) = E[MP2(full)/aug-cc-pCVTZ] - E[MP2/aug-cc-pVTZ]$ e de correlação $\Delta E(QCI) = E[QCISD(T)/cc-pVTZ] - E[MP4/cc-pVTZ]$. A expressão para o cálculo da energia eletrônica segundo o método ccCA-TZ é descrito por:

$$E_e(ccCA-TZ) = \\ = E[MP4/cc-pVTZ] + \Delta E(+) + \Delta E(Zeta) + \Delta E(QCI) \\ + \Delta E(CV) \qquad 21$$

Para a descrição do método ccCA-TZ-Taylor, os termos $\Delta E(+)$, $\Delta E(Zeta)$ e $\Delta E(QCI)$ foram tratados como derivadas numéricas de primeira ordem $E_{100}C_1$, $E_{010}C_2$ e $E_{001}C_3$ respectivamente. A correção $\Delta E(CV)$ foi descartada, baseado na experiência do grupo de pesquisa no cálculo de propriedades eletrônicas e termoquímicas sem a inclusão de elétrons de caroço, utilizando funções do tipo pseudopotencial[35,36,38]. A equação referente ao método ccCA-TZ-Taylor desenvolvida no presente trabalho, é definida por:

$$E_e(ccCA - TZ - Taylor) = \\ = E_{ref} + E_{100}C_1 + E_{010}C_2 + E_{001}C_3 + E_{110}C_1C_2 + E_{101}C_1C_3 \\ + E_{011}C_2C_3 + E_{111}C_1C_2C_3 \quad (22)$$

Diferentemente dos métodos G4 e CBS-QB3, a família de métodos ccCA-nZ, não utiliza correções empíricas de forma aditiva, portanto, os termos cruzados na Eq. 22 não possuem uma análogo bem definido com a Eq. 21. Portanto, o método ccCA-TZ-Taylor deve apresentar as maiores diferenças relativas no cálculo da energia eletrônica quando comparado ao método original. Os métodos Taylor-Dunning, Taylor-Pople, CBS-QB3-Taylor, G4-Taylor e ccCA-TZ-Taylor foram submetidos a um conjunto de calibração constituído por 22 entalpias padrão de formação, 12 afinidades eletrônicas e 14 potenciais de ionização retirados de tabelas do ATcT[41,42]. O erro experimental médio das energias utilizadas na etapa de calibração é 0,08 kcal mol^{-1}.

Todas as moléculas otimizadas neste trabalho foram tratadas com um único isômero conformacional. Todas as espécies foram escolhidas com intuito de minimizar as eventuais discrepâncias que poderiam ocorrer. Todos os cálculos deste trabalho foram feitos utilizando o pacote computacional Gaussian 09[60].

1.4 CALIBRAÇÃO DOS MÉTODOS COMPOSTOS

As geometrias de equilíbrio dos métodos Taylor-Dunning e Taylor-Pople foram obtidas a partir de cálculos B3LYP/6-31+G(2df,p) seguidos de cálculos de frequência no mesmo nível de teoria. O conjunto teste foi submetido a uma sequência de cálculos single-point de acordo com as equações desenvolvidas em cada metodologia, sendo: Taylor-Dunning, eq. 7-9 com 2 variáveis e Taylor-Pople, equações 10-12 com 3 variáveis. Além das correções que têm como princípio a descrição da série de Taylor, foram adicionadas as correções ZPE e de spin-órbita semelhantes as correções utilizadas no método G4[25]. Os parâmetros C_1, C_2, C_3, e etc. foram otimizados de acordo com a minimização do erro médio absoluto na descrição das 48 energias. Em cada um dos casos foram avaliadas as correções de primeira, segunda e terceira ordem, além do efeito da inclusão ou não dos termos cruzados. Foram consideradas

também as derivadas numéricas à direita e esquerda. O mesmo conjunto de teste foi utilizado para a calibração dos métodos CBS-QB3-Taylor, G4-Taylor e ccCA-TZ-Taylor, utilizando as equações 17, 20 e 22 respectivamente.

1.4.1 Entalpia Padrão de Formação ($\Delta_f H^0$)

Para o cálculo da entalpia padrão de formação $\Delta_f H^0$ de uma molécula genérica do tipo $A_x B_y$ a 298,15 K é empregada a equação:

$$\begin{aligned}\Delta_f H^0(A_x B_y; 298{,}15\ K) = \\ &= \Delta_f H^0(A_x B_y; 0\ K) + [H^0(A_x B_y; 298{,}15\ K) - H^0(A_x B_y; 0\ K)] \\ &- x[H^0(A; 298{,}15\ K) - H^0(A; 0\ K)] \\ &- y[H^0(B; 298{,}15\ K) - H^0(B; 0\ K)]\end{aligned} \quad 23$$

em que:

$$\begin{aligned}\Delta_f H^0(A_x B_y; 0\ K) = \\ &= x\Delta_f H^0(A; 0\ K) + y\Delta_f H^0(B; 0\ K) \\ &- \{(xE_e[A] + yE_e[B]) - E_e[A_x B_y] + E_{ZPE}[A_x B_y]\}\end{aligned} \quad 24$$

Nas equações 23 e 24 os termos $\Delta_f H^0(A; 0\ K)$, $\Delta_f H^0(B; 0\ K)$, $[H^0(A; 298{,}15\ K) - H^0(A; 0\ K)]$ e $[H^0(B; 298{,}15\ K) - H^0(B; 0\ K)]$ são obtidos por meio de dados experimentais acurados e indicam respectivamente, a entalpia padrão de formação dos átomos A e B isolados a partir das formas alotrópicas mais estáveis em CNTP e a diferença de entalpia padrão entre 0 K e a temperatura de 298,15 K. Os dados termoquímicos experimentais utilizados neste trabalho estão descritos na Tabela 1 consultados no material de referência NIST-JANAF[61].

Tabela 1: Dados de entalpia padrão de formação $\Delta_f H^0$ a 0 K para os átomos isolados e as respectivas correções térmicas $H^0(298,15\ k) - H^0(0\ K)$. Valores em kcal mol^{-1}.

Elemento	$\Delta_f H^0(0\ K)$	$H^0(298,15\ K) - H^0(0\ K)$
H	51,36 ± 0,01	1,01
Li	37,69 ± 0,20	1,10
Be	76,48 ± 1,20	0,46
B	136,20 ± 0,20	0,29
C	168,98 ± 0,10	0,25
N	112,53 ± 0,02	1,04
O	58,99 ± 0,02	1,04
F	18,47 ± 0,07	1,05
Na	25,69 ± 0,17	0,17
Mg	34,87 ± 0,20	1,19
Al	78,23 ± 1,00	1,08
Si	106,60 ± 1,90	0,76
P	75,42 ± 0,20	1,28
S	65,66 ± 0,06	1,05
Cl	28,59 ± 0,01	1,10

Os termos $E_e[A]$, $E_e[B]$ e $E_e[A_xB_y]$ indicam respectivamente as energias eletrônicas dos átomos e da molécula e são calculados de acordo com as equações baseadas na série de Taylor. O componente $[H^0(A_xB_y; 298,15\ K) - H^0(A_xB_y; 0\ K)]$ representa o somatório das contribuições translacionais, rotacionais e vibracionais da espécie A_xB_y, que juntamente com a correção do ponto zero $E_{ZPE}[A_xB_y]$, compõe os termos que são estimados no cálculo de frequências harmônicas.

Foi selecionado um conjunto de teste para entalpia padrão de formação contendo 22 moléculas: CO_2, HF, H_2O, H_2O_2, CO, HCl, CH_4, ClF, NH_3, O_2, N_2, SO, OH, HCO, NO, HCN, NH_2, C_2H_2, CH_2, CH_2, Si_2 e CH. A menor entalpia desse conjunto é de -94,043 kcal mol^{-1} e a maior é de 142,476 kcal mol^{-1}. O erro experimental médio desse conjunto é de 0,015 kcal mol^{-1} e o maior erro experimental é de 0,040 kcal mol^{-1} para a molécula SO[41,62].

1.4.2 Afinidade Eletrônica (AE_0).

A afinidade eletrônica adiabática AE_0 contudo, consiste na diferença de energia entre duas diferentes superfícies de energia potencial, sendo uma delas a espécie neutra, e a outra a forma aniônica $A_xB_y^-$.Para o cálculo da afinidade eletrônica, consideramos ambos as espécies em suas coordenadas nucleares de equilíbrio, estado gasoso e 0 K de temperatura. A equação para descrição da AE_0 para a espécie A_xB_y é dada por:

$$AE_0(A_xB_y; 0\ K) = \\ = \{E_e[A_xB_y; 0\ K] + E_{ZPE}[A_xB_y]\} \\ - \{E_e[A_xB_y^-; 0\ K] + E_{ZPE}[A_xB_y^-]\} \quad 25$$

No presente trabalho foi utilizado um conjunto de teste para afinidade eletrônica contendo 12 espécies, sendo elas: NO, NH, O_2, CH_2, PO, PH_2, SiH_3, S_2, OH, B, C e O. O erro experimental médio desse conjunto é de 0,136 kcal mol^{-1}, sendo que o maior erro experimental ocorre para a molécula S_2 0,346 kcal mol^{-1}.

1.4.3 Potencial de Ionização (PI_0)

O potencial de ionização é definido como a energia necessária para remover um elétron de um átomo ou molécula a 0 K no estado gasoso. Assim como a afinidade eletrônica, o potencial de ionização PI_0 é calculado na geometria de equilíbrio tanto para a espécie neutra como para a espécie iônica. Sendo assim, o potencial de ionização PI_0 para uma espécie genérica do tipo A_xB_y é calculada por:

$$PI_0(A_xB_y; 0\ K) = \\ = \{E_e[A_xB_y; 0\ K] + E_{ZPE}[A_xB_y]\} \\ - \{E_e[A_xB_y^+; 0\ K] + E_{ZPE}[A_xB_y^+]\} \quad 26$$

O conjunto de teste para o potencial de ionização, utilizado na etapa de calibração deste trabalho, compreende um total de 14 energias entre átomos e moléculas: PH_2, PH_3, SH, CS, Cl_2, CH_4, ClF, N_2, C, F, Si, S, Ar e P. Para esse conjunto, o erro experimental médio é de 0,079 kcal mol^{-1}. O maior erro experimental desse conjunto ocorre nas moléculas CS, CH_4 e ClF ambos 0,231 kcal mol^{-1}.

1.4.4 Resultados da Calibração

Os métodos Taylor-Dunning, Eqs. 7-9, Taylor-Pople, Eqs. 10-12, CBS-QB3-Taylor, Eq. 17, G4-Taylor, Eq. 20 e ccCA-TZ-Taylor, Eq. 22, foram submetidos à etapa de calibração, em que os coeficientes C_i foram otimizados para cada equação, truncando a série em diferentes ordens. Foram avaliados o

erro médio absoluto, o erro médio e desvio padrão do erro na descrição das propriedades experimentais já mencionadas.

A Tabela 2 apresenta os valores dos parâmetros ajustados, além dos valores de erro médio, desvio padrão e erro médio absoluto (dados em kcal mol^{-1}) para o método Taylor-Dunning.

Tabela 2: Valores de erro médio, desvio padrão e erro médio absoluto, para o método Taylor-Dunning truncado em diferentes ordens, com derivadas à direita e à esquerda. Dados em kcal mol^{-1}.

Taylor-Dunning			Esquerda				
Truncada	C_1	C_2	C_3	C_4	Média	Std	EMA
Referência CCSD(T)/cc-pV5Z					1,14	4,95	3,70
E_{01}; E_{10}	0,736	0,660			0,33	3,82	1,96
E_{11}	0,736	0,647			0,32	3,82	1,95
E_{20}; E_{02}	1,071	2,074	-0,565		-0,60	2,34	1,77
E_{22}	1,035	1,833	-0,462		-0,55	2,50	1,83
E_{30}; E_{03}	1,094	-0,049	-1,150	-2,714	-0,48	1,61	1,27
E_{33}	0,906	-0,100	-0,959	-2,218	-0,36	1,45	1,16
			Direita				
Truncada	C_1	C_2	C_3	C_4	Média	Std	EMA
Referência MP2/cc-pVDZ					-1,35	23,15	20,17
E_{01}; E_{10}	-1,350	1,888			-0,21	5,68	3,48
E_{11}	0,422	1,533			0,75	3,96	2,18
E_{20}; E_{02}	0,779	1,069	-0,968		0,34	2,10	1,59
E_{22}	0,164	1,482	-0,660		0,69	2,36	1,61
E_{30}; E_{03}	0,531	1,243	-0,741	0,308	0,35	2,16	1,53
E_{33}	0,149	1,495	-0,633	0,065	0,69	2,37	1,61

A Tabela 3 apresenta os valores dos parâmetros ajustados, além dos valores de erro médio, desvio padrão e erro médio absoluto (dados em kcal mol^{-1}) para o método Taylor-Pople.

Tabela 3: Valores de erro médio, desvio padrão e erro médio absoluto, para o método Taylor-Pople truncado em diferentes ordens, com derivadas à direita e à esquerda. Dados em kcal mol^{-1}.

Taylor-Pople			Esquerda				
Truncada	C_1 C_5 C_9	C_2 C_6	C_3 C_7	C_4 C_8	Média	Std	EMA
Referência CCSD(T)/6-31+++G(3df,3p)					2,52	7,13	5,35
E_{100}; E_{010}; E_{001}	-0,591	0,800	1,538		0,06	2,81	2,03
E_{111}	-0,317	0,757	1,522		0,04	2,78	2,04
E_{200}; E_{020}; E_{002}	0,430	1,128	0,018	-0,625	0,21	1,89	1,33

	-1,738	0,426					
E_{222}	0,661	1,456	-0,112	-0,680	0,24	1,90	1,35
	-1,748	0,520					
E_{300}; E_{030}; E_{003}	0,518	0,678	-0,063	-0,793	0,19	1,69	1,11
	-2,361	0,743	0,155	1,240			
	-0,576						
E_{333}	0,978	1,009	0,271	-0,713	0,13	1,66	1,16
	-2,036	0,469	0,079	0,634			
	-0,020						
				Direita			
Truncada	C_1 C_5 C_9	C_2 C_6	C_3 C_7	C_4 C_8	Média	Std	EMA
Referência MP2/6-31G(d)					-1,37	25,75	22,51
E_{100}; E_{010}; E_{001}	1,119	1,887	-0,010		0,21	8,08	4,90
E_{111}	1,121	1,886	0,047		-0,61	7,99	4,73
E_{200}; E_{020}; E_{002}	1,988	3,690	1,514	2,223	0,28	2,27	1,59
	4,927	1,614					
E_{222}	2,658	3,279	0,992	3,138	-0,07	2,38	1,39
	4,043	0,673					
E_{300}; E_{030}; E_{003}	1,897	3,966	2,745	2,112	0,15	2,11	1,49
	6,292	5,082	0,006	2,214			
	4,025						
E_{333}	2,365	3,540	0,947	1,887	0,40	2,01	1,24
	4,517	0,408	-2,013	-1,075			
	0,137						

De acordo com os dados da Tabela 2 para o método Taylor-Dunning, a convergência, com a inclusão dos termos da série de Taylor é mais bem-comportada utilizando derivadas numéricas a esquerda, com o melhor resultado de 1,16 kcal mol^{-1} para o erro médio absoluto. A inclusão dos termos de derivada superior recupera proporcionalmente os melhores resultados que a inclusão dos termos cruzados. Essa propriedade é em comum tanto para a série com derivadas à esquerda e à direita. Aparentemente os coeficientes C_i, não apresentam um padrão, assim como o efeito dos coeficientes de escalamento nos métodos MCCM e MC-QCISD descritos por Patton e colaboradores[49,50].

Com relação aos dados tabelados, existe uma concordância com relação aos resultados utilizando a série completa para o método Taylor-Dunning e Taylor-Pople. No entanto, esse último utiliza nove coeficientes otimizados, enquanto o método Taylor-Dunning utiliza apenas quatro. Somado a esse contexto, a série de equações para o método Taylor-Pople, envolve um conjunto de 3 variáveis a partir das derivadas de terceira ordem. O número de termos da série completa incluindo os termos cruzados é de 216. Com isso o método

Taylor-Pople é impraticável em sua forma completa. Os próximos métodos discutidos apresentam versões reescritas dos métodos compostos G4, ccCA-TZ e CBS-QB3.

A Tabela 4 apresenta os valores dos parâmetros ajustados, além dos valores de erro médio, desvio padrão e erro médio absoluto (dados em kcal mol^{-1}) para o método G4-Taylor e G4 original.

Tabela 4: Valores de erro médio, desvio padrão e erro médio absoluto, para o método G4-Taylor truncado em diferentes ordens, e G4 original. Dados em kcal mol^{-1}.

G4-Taylor				Direita				
Truncada	C_1	C_2	C_3	C_4	C_5	Média	Std	EMA
Referência MP4(SDTQ) 6-31G(d)						-0,08	26,79	23,26
E_{1000};E_{0100}; E_{0010}; E_{0001}	-0,008	0,112	1,139	1,000		0,85	1,88	1,25
E_{1100};E_{1010}; E_{0110};E_{0011}; E_{1110}	-0,416	-0,391	1,079	1,406		1,08	2,08	1,31
E_{0002}	0,086	0,130	1,084	3,740	2,829	0,17	1,49	0,96
E_{0012}	-0,425	-0,393	1,081	1,700	0,286	1,03	2,00	1,30
						Média	Std	EMA
G4 Original						0,85	0,19	0,72

O método G4-Taylor apresenta o melhor resultado na ausência de termos cruzados, considerando apenas as derivadas numéricas de primeira e segunda ordem. O erro médio absoluto para esse método é similar ao método G4 original[25], porém, ainda inferior. O número de parâmetros ajustáveis em ambos os métodos G4 e G4-Taylor é o mesmo. No entanto, o método G4-Taylor requer um cálculo single-point no nível de teoria CCSD(T)/aug-cc-pV5Z, que acaba por encarecer o método G4, sem um ganho justificável em acurácia.

A Tabela 5 apresenta os valores dos parâmetros ajustados, além dos valores de erro médio, desvio padrão e erro médio absoluto (dados em kcal mol^{-1}) para o método ccCA-TZ-Taylor e ccCA-TZ original.

Tabela 5: Valores de erro médio, desvio padrão e erro médio absoluto, para o método ccCA-TZ-Taylor truncado em diferentes ordens, com derivadas à direita e à esquerda e ccCA-TZ original. Dados em kcal mol^{-1}.

ccCA-TZ-Taylor			Esquerda			
Truncada	C_1	C_2	C_3	Média	Std	EMA
Referência QCISD(T) aug-cc-pVQZ				2,01	4,13	3,11
E_{100}; E_{010}; E_{001}	-0,015	1,221	-0,103	0,69	2,56	1,55

E_{111}	0,284	1,210	-0,124	0,69	2,54	1,54
			Direita			
Truncada	C_1	C_2	C_3	Média	Std	EMA
Referência MP4(SDTQ) cc-pVTZ				-0,78	11,57	9,45
E_{100}; E_{010}; E_{001}	0,086	2,030	1,012	0,84	2,77	1,92
E_{111}	1,120	2,252	0,925	0,68	2,53	1,54
				Média	Std[a]	EMA[b]
ccCA-TZ original				0,58	3,41	2,64

O método ccCA-TZ-Taylor apresenta uma convergência muito bem comportada tanto pela análise do erro médio absoluto (1,54 kcal mol^{-1}), média (0,68 kcal mol^{-1}) e desvio padrão (2,53 kcal mol^{-1}) para ambos os métodos com derivadas à esquerda e à direita. Além da concordância, o resultado para o método ccCA-TZ-Taylor é significativamente melhor, dentro do conjunto de teste, que o método ccCA-TZ original. Em comparação, o método ccCA-TZ-Taylor tem como nível de teoria mais caro, o cálculo CCSD(T)/aug-cc-pVQZ, enquanto o método original, o cálculo majoritário pode ser MP4(SDTQ)/cc-pVQZ ou CCSD(T)/cc-pVTZ, dependendo do sistema de interesse. A diferença no custo e ganho em acurácia sem a necessidade expressiva de muitos parâmetros otimizáveis, indicam que o método ccCA-TZ-Taylor pode ser uma alternativa interessante para sistemas similares ao G3/05[20].

A Tabela 6 apresenta os valores dos parâmetros ajustados, além dos valores de erro médio, desvio padrão e erro médio absoluto (dados em kcal mol^{-1}) para o método CBS-QB3-Taylor e CBS-QB3 original.

Tabela 6: Valores de erro médio, desvio padrão e erro médio absoluto, para o método CBS-QB3-Taylor truncado em diferentes ordens, com derivadas a direita e esquerda, e o métodos CBS-QB3 original. Dados em kcal mol^{-1}.

CBS-QB3-Taylor							
			Esquerda				
Truncada	C_1	C_2	C_3	C_4	Média	Std	EMA
Referência CCSD(T)/cc-pV5Z					0,67	3,91	3,03
E_{01}; E_{10}	0,636	0,633			0,01	1,13	0,74
E_{11}	0,647	0,594			0,00	1,13	0,74
E_{20}; E_{02}	0,170	0,768	0,167	-0,106	0,23	0,80	0,58
E_{22}	0,178	0,749	0,156	-0,106	0,22	0,79	0,58
			Direita				
Truncada	C_1	C_2	C_3	C_4	Média	Std	EMA
Referência MP2/CBSB4					2,17	12,00	10,49
E_{01}; E_{10}	0,781	1,362			-1,01	6,20	4,42
E_{11}	0,638	1,418			-0,75	6,62	4,60

E_{20}; E_{02}	2,325	2,727	2,693	3,358	0,11	1,15	0,90
E_{22}	2,216	2,730	2,581	3,367	0,20	0,80	0,57
					Média	Std	EMA
CBS-QB3 original					0,53	1,88	1,50

Na Figura 1 abaixo, estão compilados os resultados para o erro médio absoluto de cada um dos métodos avaliados na etapa de calibração. Na Figura 1.a os métodos Taylor-Dunning e Taylor-Pople truncadas em diferentes ordens, e na Figura 1.b os métodos G4-Taylor, ccCA-TZ-Taylor e CBS-QB3-Taylor comparados com as metodologias originais.

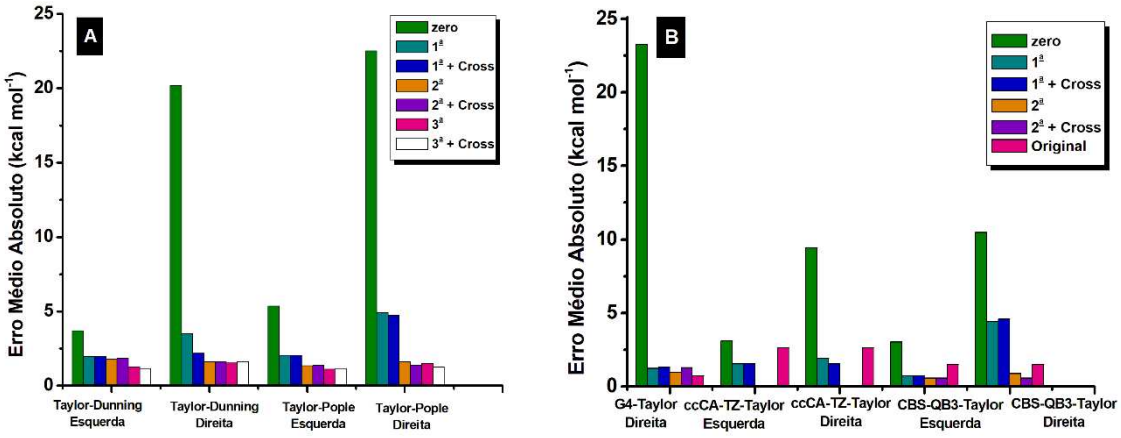

Figura 1: Gráfico de barras contendo o erro médio absoluto dos métodos testados em relação aos dados experimentais. Dados em kcal mol^{-1}.

O método CBS-QB3-Taylor é o exemplar que apresentou os melhores resultados com base no conjunto de 48 energias. Com isso, esse método foi submetido a uma etapa de validação que está descrita na continuação do texto.

1.5 VALIDAÇÃO DO MÉTODO CBS-QB3-TAYLOR

A etapa de validação foi dedicada em testar o método CBS-QB3-Taylor frente a um conjunto de teste contendo 29 entalpias padrão de formação, 28 afinidades eletrônicas e 36 potenciais de ionização também utilizados no desenvolvimento dos métodos Wn[28,29], além de um conjunto de 30 entalpias de formação de íons, retirados das tabelas ATcT[44,62,63].

1.5.1 Entalpia Padrão de Formação de Íons

Para o cálculo da entalpia padrão de formação de íons, o fato de envolver apenas variáveis de estado, tomando íons genéricos do tipo $A_xB_y{}^+$ e $A_xB_y{}^-$, essa propriedade pode ser descrita pelo resultado global de dois caminhos, formação da espécie A_xB_y e cálculo da entalpia segundo as equações 23 e 24, seguido da reação de formação do cátion ou ânion. A equação para o cálculo da entalpia padrão de formação do íon $A_xB_y{}^{+/-}$ é dada por:

$$\begin{aligned}\Delta_f H^0\left(A_xB_y{}^{+/-}; 298{,}15\ \mathrm{K}\right) = \\ &= \Delta_f H^0\left(A_xB_y{}^{+/-}; 0\ \mathrm{K}\right) \\ &+ \left[H^0\left(A_xB_y{}^{+/-}; 298{,}15\ \mathrm{K}\right) - H^0\left(A_xB_y{}^{+/-}; 0\ \mathrm{K}\right)\right] \\ &- x[H^0(A; 298{,}15\ \mathrm{K}) - H^0(A; 0\ \mathrm{K})] \\ &- y[H^0(B; 298{,}15\ \mathrm{K}) - H^0(B; 0\ \mathrm{K})]\end{aligned} \qquad 27$$

Para a etapa de calibração foi selecionado um conjunto de 30 espécies, sendo 20 cátions e 10 ânions: H_3^+, $CH_3CH_2O^-$, ClO^-, $HCOO^-$, NNH^+, CH_5^+, CHC^-, $CH_3CH_2^-$, $HOCO^-$, $CHCH_2^+$, HOO^-, CF_3^+, $HClH^+$, $NN{=}N^+$, $CH_2NH_2^+$, $(CH_2CH_2)OH^+$, HFH^+, CF_2^+, $FClF^+$, $CH_2(CHO)^+$, $(CH_3)_2N^-$, $O(CHCH)^+$, $OClO^-$, CCl_2^-, FCO^+, FHF^-, $CH_2(OO)^+$, COF^+, $C{=}CCH^+$(ciclo) e $N{=}N{=}N^+$. O erro experimental médio desse conjunto é de 0,21 kcal mol^{-1}, o erro máximo desse conjunto é 0,48 kcal mol^{-1} e ocorre para as espécies $O(CHCH)^+$ e $CH_2(OO)^+$.

1.5.2 Resultados do método CBS-QB3-Taylor

Assim como para as propriedades avaliadas anteriormente, o erro na descrição da entalpia padrão de formação de íons, o erro médio absoluto para o conjunto de calibração é inferior a 1 kcal mol^{-1}. Com os dados descritos no presente trabalho, o erro médio absoluto obtido para o conjunto de 123 energias foi de 0,82 kcal mol^{-1} com média de 0,02 kcal mol^{-1} e desvio padrão de 1,06 kcal mol^{-1}, utilizando a série completa do método CBS-QB3-Taylor com derivadas numéricas à esquerda e 0,83 kcal mol^{-1} com média de -0,02 kcal mol^{-1} e desvio padrão de 1,05 kcal mol^{-1} com derivadas numéricas à direita, reiterando a comportamento convergente da série. Os resultados para validação do método CBS-QB3-Taylor estão compilados na Tabela 7 abaixo.

Tabela 7: Valores de média, desvio padrão e erro médio absoluto (kcal mol^{-1}) para o conjunto de 123 energias do método CBS-QB3-Taylor em relação aos valores experimentais. Dados em kcal mol^{-1}.

	CBS-QB3-Taylor (Esquerda)					CBS-QB3-Taylor (Direita)				
	E_{00}	E_{01};E_{10}	E_{11}	E_{20};E_{02}	E_{22}	E_{00}	E_{01};E_{10}	E_{11}	E_{20};E_{02}	E_{22}
Média	1,91	-0,31	-0,34	0,01	0,02	5,35	-0,05	0,35	0,01	-0,02
Std.	4,88	1,43	1,44	1,06	1,06	15,43	6,32	6,48	1,06	1,05
EMA	4,24	1,02	1,03	0,82	0,82	13,50	4,00	4,32	1,25	0,83

Assim como os resultados da etapa de calibração, o acréscimo de termos e consequente aumento da ordem na série de Taylor acaba por produzir resultados melhores na descrição das 123 energias. Embora as energias de referência E_{00} sejam calculadas em níveis tão distintos em teoria CCSD(T)/cc-pV5Z a esquerda e MP2/CBSB4 a direita, o aumento do número de termos na série converge os resultados para 0,82 kcal mol^{-1} para o erro médio absoluto 1,05 kcal mol^{-1} para o desvio padrão e 0,02 kcal mol^{-1} em módulo a média.

Como era de se esperar, o efeito da inclusão dos termos cruzados E_{11} e E_{22} não exerce o mesmo efeito que a inclusão dos termos de segunda ordem, com única exceção para o termo E_{22} com derivadas a direita, assim como as correções do tipo $\Delta E(\mathrm{Large})$ nos métodos G-n.

É muito importante ressaltar que o método CBS-QB3-Taylor, utiliza apenas quatro coeficientes ajustáveis na forma completa, ou dois, ao incluir apenas derivadas de primeira ordem e termos cruzados e que de acordo com os resultados obtidos, são suficientes para descrever as correções empíricas $\Delta E(\mathrm{emp})$, $E(\mathrm{Na})$, $\Delta E(\mathrm{Spin})$ e $E(\mathrm{HLC})$ presentes em outros métodos compostos.

Ainda que o método CBS-QB3-Taylor apresente uma dependência de correções empíricas, essas são utilizadas como uma alternativa para descrever elementos como $(x_i - a_i)/\Delta x_i$, que são definidos na série de Taylor analítica, mas não na série numérica com variáveis indefinidas. Na Figura 2, estão os histogramas que mostram a distribuição do erro (teórico – experimental) referente as 123 energias do conjunto de calibração, para o método CBS-QB3-Taylor com derivadas a esquerda e direita. Na mesma figura estão representados os dois extremos da série de Taylor, a ordem zero, também representado pela energia de referência e a série completa E_{22} com a inclusão dos termos cruzados. Os resultados detalhados da etapa de validação do método CBS-QB3-Taylor estão compilados no Apêndice B.

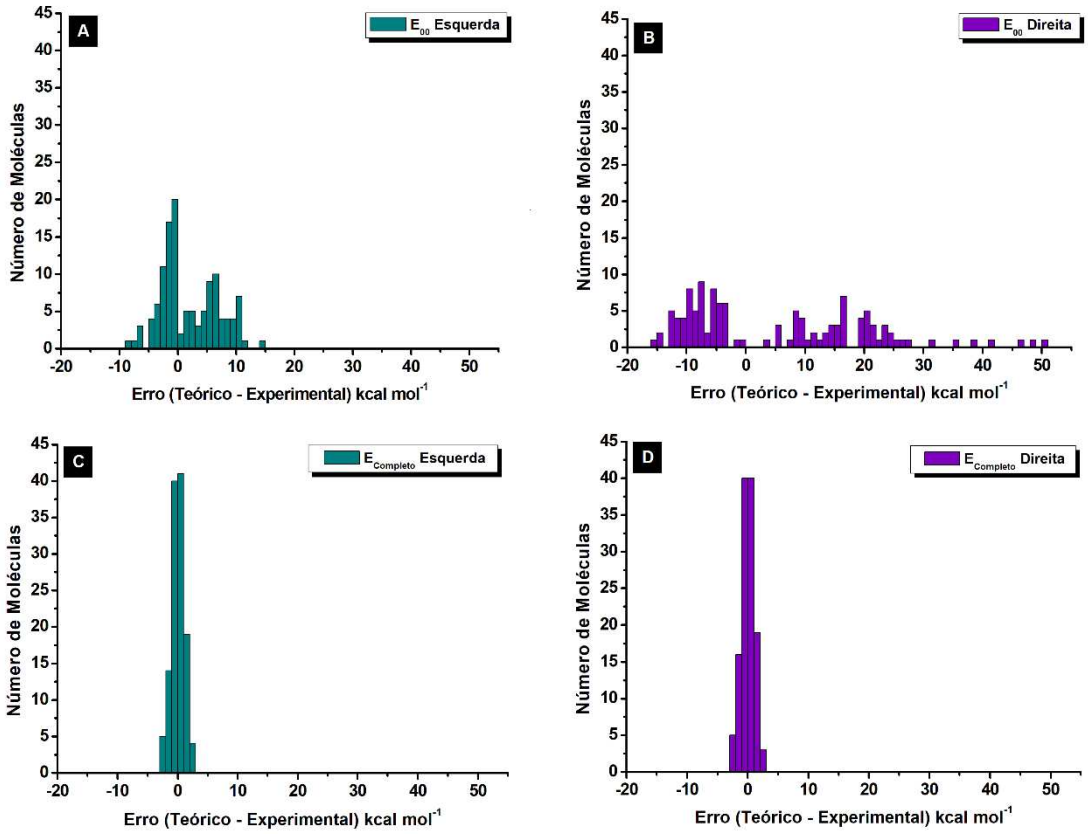

Figura 2: Histogramas contendo a distribuição do erro (Teórico - Experimental) para o método CBS-QB3-Taylor: (a) e (b) ordem zero com derivadas à direita e à esquerda, (c) e (d) série completa.

1.6 CONCLUSÕES

A ideia de desenvolver métodos compostos baseados na série de Taylor com derivadas numéricas demonstrou ser uma metodologia bastante promissora para a descrição de propriedades termoquímicas e eletrônicas. Embora os métodos Taylor-Dunning e Taylor-Pople tenham apresentado a convergência esperada ao longo da série, os melhores resultados, 1,16 kcal mol^{-1} e 1,11 kcal mol^{-1} respectivamente ainda estão acima do limite de 1,00 kcal mol^{-1} desejado. Ambos os métodos apresentam um elevado número de termos que acabam por encarecer o custo computacional envolvido.

Ao analisar a série numérica de Taylor, à esquerda e à direita, é possível avaliar dois resultados extremos, a partir da energia de referência, mas que vão convergindo à medida que a série é truncada em termos de ordem superior. Para a série completa, os resultados são equivalentes, assim como o

custo computacional envolvido, e ao definir uma ordem de truncamento não aparece um padrão bem definido ao comparar todos os métodos apresentados, especialmente com relação ao custo e precisão de cada um deles.

A partir das ideias e conclusões prévias advindas dos métodos Taylor-Dunning e Taylor-Pople, os métodos compostos G4, ccCA-TZ e CBS-QB3 foram escolhidos para a adaptação, de acordo com uma estrutura numérica baseada na série de Taylor. Destes métodos, o método CBS-QB3-Taylor apresentou os melhores resultados 0,58 kcal mol^{-1} para o erro médio absoluto do conjunto de calibração. O método CBS-QB3-Taylor foi submetido à etapa de validação, para descrição de um conjunto de 123 energias retiradas do conjunto ATcT(*Active Thermochemical Tables*)[41,44,62–64].

A partir das energias de referência CCSD(T)/cc-pV5Z com erro médio absoluto de 4,24 kcal mol^{-1} e MP2/CBSB4 com 13,50 kcal mol^{-1} a adição de derivadas de ordem superior e termos cruzados converge os dois resultados para 0,82 kcal mol^{-1} com derivadas à esquerda e 0,83 kcal mol^{-1} com derivadas à direita, para a série completa. A concordância dos resultados também aparece na média aritmética 0,01 e -0,02 kcal mol^{-1} respectivamente, e no desvio padrão 1,06 e 1,05 kcal mol^{-1} do conjunto de 123 energias.

O método CBS-QB3-Taylor com derivadas à esquerda e à direita, além de apresentar resultados abaixo do limite superior desejado 1,00 kcal mol^{-1}, apresenta apenas quatro coeficientes ajustáveis. A única limitação do método CBS-QB3-Taylor está no custo computacional, fato que restringe a aplicação deste método a espécies contendo até 40 elétrons. Para sistemas maiores, o método CBS-QB3-Taylor é compatível com outros métodos compostos de alta exatidão como a família Wn[27–29], HEAT[65] entre outros.

CAPÍTULO 2

Desenvolvimento de Métodos Compostos Baseados na Teoria do Funcional de Densidade e Fórmulas de Extrapolação CBS

2.1 INTRODUÇÃO

A escolha do conjunto de funções de base representa um dos fatores fundamentais que incidem diretamente na qualidade dos resultados. Alguns conjuntos de funções de base foram criados com a hipótese de que eles podem aproximar-se do limite do conjunto completo CBS. O procedimento para obter resultados em nível CBS depende da estrutura matemática, do número de parâmetros e de um conjunto de funções de base hierarquizado em que exista convergência assintótica para uma cardinalidade escolhida.

Em princípio qualquer propriedade pode ser descrita em um nível CBS com o uso de um conjunto de funções de base hierarquizado e uma fórmula de extrapolação adequada. Na literatura, técnicas de extrapolação CBS são utilizadas para descrever parâmetros geométricos[66,67], transições em espectroscopia vibracional[68] e mais comumente, energia de correlação e Hartree-Fock[5–7,10,69,70]. Dentre a extensa gama de fórmulas de extrapolação aplicadas a descrição da energia CBS têm-se: fórmula exponencial $\mathrm{E_n = E_{CBS} + Be^{-n/\tau}}$ que exige um mínimo de três pontos, e a fórmula de potência $\mathrm{E_n = E_{CBS} + A(n+\xi)^{-k}}$ extrapolada a partir de dois pontos.

Muitos trabalhos reportaram o uso de variações das duas fórmulas de extrapolação descritas anteriormente. Varandas e colaboradores[71,72], Okoshi e colaboradores[73] utilizaram a fórmula de extrapolação do tipo potência redefinindo a cardinalidade na forma funcional e ajustada empiricamente para cálculos MP2 e CCSD(T) com o conjunto de funções de base cc-pVnZ, atestando que era possível obter resultados de qualidade superior a sêxtupla zeta utilizando n = D e T. Atualmente a fórmula proposta por Varandas para estimar a energia de correlação $\mathrm{E_{CBS}^{corr}}$ definida por: $\mathrm{E_{CBS}^{corr} = E_{Y_n}^{corr} + [Y_n/(Y_n - Y_{n+1})](E_{Y_{n+1}}^{corr} + E_{Y_n}^{corr})}$ e $\mathrm{Y_n = (1 + A_4/n)/n^3}$, juntamente com a fórmula OAN de Okoshi e colaboradores, $\mathrm{E_{CBS}^{OAN} = E_3 - (\alpha_{opt} b[2,3] + \delta_{opt})3^{-3}}$ são considerados estados de arte em metodologias de extrapolação de funções de base em nível MP2, CCSD e CCSD(T).

Técnicas de extrapolação aplicadas a cálculos em nível DFT foram reportados por Jensen[74,75] utilizando fórmulas do tipo exponencial: $\mathrm{E_{CBS} = E_n - A(L+1)e^{-B\sqrt{n_s}}}$, para o conjunto de funções de base pc-n, desenvolvidas pelo

próprio autor. Essa metodologia representa uma alternativa bastante interessante do ponto de vista de custo computacional e qualidade dos resultados. No entanto, falha ao ser aplicada para o conjunto de funções de base de Dunning[76], cc-pVnZ e aug-cc-pVnZ.

O fato da energia de correlação apresentar uma convergência assintótica bem comportada segundo a fórmula de potência, enquanto os melhores resultados para energia HF ocorrem para a fórmula exponencial[7,69,76], pouco se obteve de conclusivo em relação ao uso de métodos DFT em técnicas de extrapolação. Métodos DFT representam uma alternativa bastante interessante com relação ao custo benefício na descrição de propriedades termoquímicas e eletrônicas. No entanto, metodologias complementares são quase sempre necessárias para não comprometer a qualidade dos resultados. Como exemplo, Cioslowski e colaboradores[77] descreveram uma metodologia para descrição da entalpia padrão de formação de um conjunto de 600 entalpias com nível de teoria B3LYP/6-311++G(d,p). Nesse trabalho, concomitantemente aos cálculos DFT, a entalpia padrão de formação de uma molécula genérica $\mathrm{A_xB_y}$ é estimada considerando uma série de variáveis da molécula e dos átomos constituintes, tais como: densidade eletrônica, produto das cargas nucleares, número de elétrons desemparelhados dentre outras, essas variáveis são utilizadas em expressões matemáticas que dependem do ajuste com base na entalpia experimental de um conjunto de teste. Mesmo mediante a inclusão de um excessivo número de parâmetros ajustáveis, do conjunto de 600 entalpias, 147 energias foram descritas com um erro além de 10 kcal mol^{-1} e superior a 50 kcal mol^{-1} para um grupo de 5 moléculas.

Métodos DFT combinados com métodos compostos foram aplicados com bastante sucesso para o cálculo da entalpia padrão de formação de um conjunto de 149 moléculas com um erro médio absoluto de 1,49 kcal mol^{-1} por He at al.[78]. Nesse trabalho, similar as correções de base $\Delta\mathrm{E}(+)$ e $\Delta\mathrm{E}(2\mathrm{df},\mathrm{p})$ dos métodos G-n, os autores descreveram o cálculo da entalpia padrão de formação a partir da energia de referência B3LYP/cc-pVDZ seguido por correções $\Delta\mathrm{E}(\mathrm{aug})$ e $\Delta\mathrm{E}(\mathrm{pVTZ})$ com o funcional B3LYP e a inclusão de correções empíricas do tipo HLC. A qualidade dos resultados neste trabalho são equivalentes ao método G3MP2, com a vantagem da significativa redução no custo computacional[18,78].

Baseado no sucesso do uso de fórmulas de extrapolação CBS[72,73,79] e no uso de métodos DFT na metodologia dos métodos compostos[78,80], o presente capítulo apresenta os resultados obtidos no desenvolvimento de métodos compostos baseados em fórmulas de extrapolação E_{CBS}, em nível de teoria DFT e correções empíricas do tipo HLC. O foco dessa metodologia está na descrição da entalpia padrão de formação utilizando cálculos de baixo custo DFT/cc-pVnZ com n = D e T. Os funcionais de densidade escolhidos e as a metodologia utilizada no desenvolvimento das fórmulas de extrapolação serão descritos no decorrer deste capítulo.

2.2 OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho consiste em descrever os principais resultados obtidos no desenvolvimento de métodos compostos baseados em métodos DFT e extrapolação de funções de base E_{CBS}, com o conjunto de funções de base cc-pVnZ com n = D e T, e correções empíricas do tipo HLC e EnAt para a descrição da entalpia padrão de formação.

Testar e avaliar diferentes funcionais híbridos, sendo dois funcionais híbridos B3LYP[81,82], BMK[83], um funcional meta híbrido M06-2X[84] e o funcional duplo híbrido B2PLYP[45,85] quanto a descrição da entalpia padrão de formação de um conjunto de 40 moléculas, avaliando as energias não extrapoladas cc-pVnZ, n = D, T, Q e 5, e E_{CBS}.

Comparar o desempenho quanto à qualidade e tempo de cálculo para a descrição da energia extrapolada E_{CBS}, avaliando diferentes fórmulas do extrapolação, do tipo potência[8], exponencial[86] e em acordo com a proposta de fórmulas baseadas na série de Taylor numérica[40].

Avaliar o efeito da implementação de correções empíricas do tipo HLC e EnAt para a descrição da entalpia padrão de formação do conjunto G3/05[20,26], e descrever o algoritmo para o método que apresentar os melhores resultados.

2.3 FÓRMULAS DE EXTRAPOLAÇÃO

Historicamente, as fórmulas de extrapolação envolvendo funções de base cc de Dunning[3,55,69] do tipo potência $E_n = E_{CBS} + A(n+\xi)^{-3b}$ e exponencial $E_n = E_{CBS} + Be^{-n/\tau}$ foram desenvolvidas concomitantemente. A fórmula do tipo exponencial apresentava resultados mais satisfatórios para energia limite Hartree-Fock[69], sendo também aplicada com bastante sucesso por Jensen, para o limite Kohn-Sham empregando o conjunto pc-n[74,75]. Nessa metodologia, são necessários ao menos 3 cálculos do tipo single-point para a descrição da energia E_{CBS}^{HF} ou E_{CBS}^{KS} para sistemas contendo mais de 20 átomos, a necessidade de recorrer a funções base cc-pVnZ (n = Q e 5) ou pc-n (n = 3 e 4) pode ser inconveniente devido ao alto custo computacional.

Uma vantagem da fórmula do tipo potência em relação à fórmula exponencial é a exigência de apenas 2 cálculos single-point e do melhor desempenho na descrição da energia de correlação extrapolada E_{CBS}^{cor}[7]. Esse tipo de metodologia serviu de base também para o desenvolvimento de diversas metodologias modernas mais eficientes, como método USTE de Varandas e Pansini[79] e o método OAN de Okoshi e colaboradores[73]. No presente texto além das fórmulas do tipo exponencial de três e quatro pontos, e fórmula de potência $E_n = E_{CBS} + A(n)^{-3}$ e $E_n = E_{CBS} + A(n+\xi)^{-3b}$, foram avaliadas fórmulas baseadas na série de Taylor numérica. A energia em uma cardinalidade n, $E(n)$, pode ser representada de forma exata utilizando-se a série de Taylor por:

$$E(n) = E(n_i) + E'(n_i)h + E''(n_i)\frac{h^2}{2!} + E'''(n_i)\frac{h^3}{3!} + \ldots \qquad 28$$

Com a aproximação numérica para as derivadas por expressões baseadas em diferenças finitas e admitindo, $h \approx \Delta n$, tem-se:

$$E(n) = E(n_i) + [E(n_i) - E(n_{i-1})] + [E(n_i) - 2E(n_{i-1}) + E(n_{i-2})]\frac{1}{2!} + [E(n_i) - 3E(n_{i-1}) + 3E(n_{i-2}) - E(n_{i-3})]\frac{1}{3!} + \ldots \qquad 29$$

A Eq. 29 pode ser rearranjada como:

$$E(n) = E(n_i) + E(n_i)\left[1 + \frac{1}{2!} + \frac{1}{3!} + \frac{1}{4!} + \ldots\right] - E(n_{i-1})\left[1 + \frac{2}{2!} + \frac{3}{3!} + \frac{4}{4!} + \ldots\right] + E(n_{i-2})\left[\frac{1}{2!} + \frac{3}{3!} + \frac{6}{4!} + \frac{10}{5!} + \ldots\right] + \ldots \quad 30$$

A convergência dos somatórios em colchetes leva à Eq. 30 a ser reescrita da seguinte forma:

$$E_{CBS} = E(n_i) - C_n E(n_i) + C_n \sum_{k=0}^{\infty} (-1)^k E(n_{i-k}) \frac{e}{k!} \quad 31$$

Na Eq. 31 o parâmetro C_n foi introduzido para agregar maior flexibilidade no cálculo da energia E_{CBS}. Estes parâmetros serão otimizados com base na melhor descrição da entalpia de formação de um conjunto de testes de moléculas. Truncando a Eq. 31 em termos de segunda, terceira e quarta ordem:

$$E_{CBS} \cong E(n_i) + [E(n_i)(e-1) - E(n_{i-1})e]C_n \quad 32$$

$$E_{CBS} \cong E(n_i) + \left[E(n_i)(e-1) - E(n_{i-1})e + E(n_{i-2})\frac{e}{2}\right] C_n \quad 33$$

$$E_{CBS} \cong E(n_i) + \left[E(n_i)(e-1) - E(n_{i-1})e + E(n_{i-2})\frac{e}{2} - E(n_{i-3})\frac{e}{3!}\right] C_n \quad 34$$

tomando a Eq. 28 com derivadas numéricas e $h/\Delta n = C_n$, chega-se em:

$$E_{CBS} = E(n_i) + [E(n_i) - E(n_{i-1})]C_n \quad 35$$

$$E_{CBS} = E(n_i) + [E(n_i) - E(n_{i-1})]C_n + [E(n_i) - 2E(n_{i-1}) + E(n_{i-2})]\frac{C_n^2}{2!} \quad 36$$

$$E_{CBS} = E(n_i) + [E(n_i) - E(n_{i-1})]C_n + [E(n_i) - 2E(n_{i-1}) + E(n_{i-2})]\frac{C_n^2}{2!} + [E(n_i) - 3E(n_{i-1}) + 3E(n_{i-2}) - E(n_{i-3})]\frac{C_n^3}{3!} \quad 37$$

Utilizando derivadas numéricas de maior acurácia para as derivadas primeira e segunda, têm-se:

$$E_{CBS} = E(n_i) + \left\{\frac{3E(n_i) - 4E(n_{i-1}) + E(n_{i-2})}{2}\right\} C_n \qquad 38$$

$$E_{CBS} = E(n_i) + \left\{\frac{3E(n_i) - 4E(n_{i-1}) + E(n_{i-2})}{2}\right\} C_n + \left\{\frac{2E(n_i) - 5E(n_{i-1}) + 4E(n_{i-2}) - E(n_{i-3})}{2}\right\} C_n^2 \qquad 39$$

$$E_{CBS} = E(n_i) + E(n_i) + \left\{\frac{3E(n_i) - 4E(n_{i-1}) + E(n_{i-2})}{2}\right\} C_n + \left\{\frac{2E(n_i) - 5E(n_{i-1}) + 4E(n_{i-2}) - E(n_{i-3})}{2}\right\} C_n^2 + \{E(n_i) - 3E(n_{i-1}) + 3E(n_{i-2}) - E(n_{i-3})\} C_n^3 \qquad 40$$

2.4 FUNDAMENTOS DA TEORIA DFT

A teoria do funcional de densidade DFT e todos os funcionais que foram desenvolvidos até o presente momento são baseado em dois teoremas fundamentais propostos por Hohenberg e Kohn[87], com base nos métodos de Thomas-Fermi e Dirac (TFD), que por sua vez originou a equação de Kohn-Sham e toda a construção teórica do DFT. Considerando a posição r_i do i-ésimo elétron em um sistema contendo N elétrons. Os teoremas 1 e 2 de Hohenberg e Kohn são enunciados como:

Teorema 1 - O potencial externo $v(r)$ assistido pelos elétrons de um sistema genérico é um funcional único da densidade eletrônica $\rho(r)$ de tal forma que: $\rho(r) \rightarrow \begin{Bmatrix} N \\ v(r) \end{Bmatrix}$. Portanto, existe uma relação biunívoca entre a densidade eletrônica $\rho(r)$ e o potencial externo $v(r)$. Consequentemente, a energia do estado fundamental E_0 é um funcional da densidade eletrônica $\rho(r)$.

$$E_0 = E_v[\rho(r)] \qquad 41$$

Teorema 2 – Dada uma função da densidade eletrônica tentativa $\tilde{\rho}(r)$, com a condição de que $\tilde{\rho}(r) \geq 0$ e a integral $\int \tilde{\rho}(r)dr = N$, portanto $E_0[\rho] \leq E_v[\tilde{\rho}]$. Este é o princípio variacional para o funcional da energia, que é o

análogo do princípio variacional para a função de onda. Portanto, a densidade verdadeira é aquela que minimiza o funcional de energia. A expressão para o cálculo da energia total de acordo com as equações de Kohn-Sham[88] é definida por:

$$E_{Total}[\rho] = \sum_{i}^{N} \varepsilon_i - \frac{1}{2}\int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r - r'|} dr dr' + E_{XC}[\rho] - \int v_{XC}(r)\rho(r)\, dr \qquad 42$$

$$\sum_{i}^{N} \varepsilon_i = \sum_{i}^{N} \left\langle \psi_i \middle| -\frac{1}{2}\overline{\nabla}^2 + v_{eff} \middle| \psi_i \right\rangle = T_S[\rho] + \int v_{eff}(r)\rho(r)\, dr \qquad 43$$

$$v_{eff}(r) = v(r) + \int \frac{\rho(r')}{|r - r'|} dr' + v_{XC}(r) \qquad 44$$

As equações de Kohn-Sham apresentam um formato muito similar as equações de Hartree com um potencial local $v_{eff}(r)$ mais geral. As equações de Kohn-Sham oferecem uma maneira de incorporar a energia de correlação através do termo $E_{XC}[\rho]$. A descrição desse potencial é ponto de partida e foco para o desenvolvimento dos métodos DFT, em geral. O algoritmo de cálculo que incorpora as equações de Kohn-Sham num esquema autoconsistente, permite calcular a densidade eletrônica do estado fundamental e também pode ser procedido para todas as propriedades do sistema de interesse, desde que os funcionais de densidade eletrônica sejam devidamente conhecidos. Essa é outra grande questão que está diretamente alinhada aos métodos DFT.

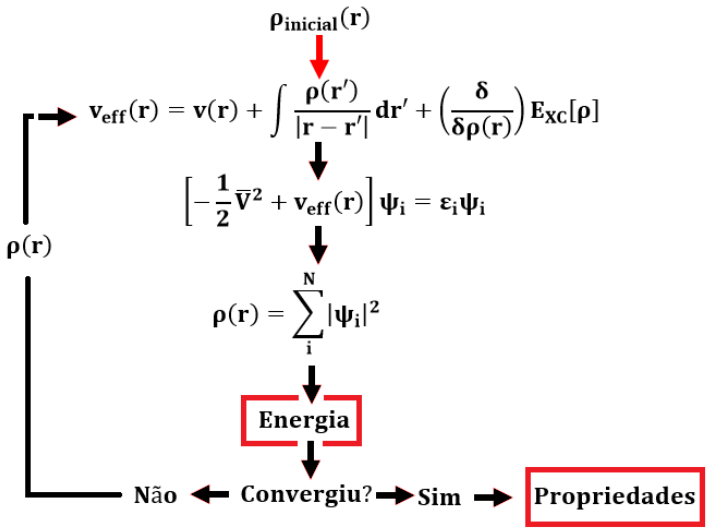

Figura 3: Algoritmo para cálculo da energia total de um sistema segundo as equações de Kohn-Sham.

De acordo com a Eq. 42, fica evidente que o funcional de troca-correlação $E_{XC}[\rho]$ exerce papel central no desempenho e qualidade de um método DFT. Várias aproximações foram desenvolvidas até que os primeiros métodos híbridos e meta híbridos GGA fossem concebidos. No presente trabalho, foram escolhidos quatro funcionais para a descrição da energia extrapolada E_{CBS}. Os próximos tópicos contêm mais detalhes de cada um dos funcionais testados e avaliados neste trabalho.

2.4.1 B3LYP

O funcional B3LYP, assim como os demais funcionais híbridos, incorpora parte da energia de troca Hartree-Fock. Além disso, contém termos de troca local (E_X^{LSDA}), correções para o funcional de troca do tipo Beck88[89], ΔE_X^{B88}, e termos associados à correlação, tais como LYP[81] (E_C^{LYP}) e VWN[90] (E_C^{VWN}). A expressão que descreve o funcional de troca e correlação para o método B3LYP é definido por:

$$E_{XC}^{B3LYP} = (1 - a_0)E_X^{LSDA} + a_0 E_X^{HF} + a_X \Delta E_X^{B88} + a_C E_C^{LYP} + (1 - a_C)E_C^{VWN} \qquad 45$$

em que $a_0 = 0{,}20$, $a_X = 0{,}72$ e $a_C = 0{,}81$. Com esses coeficientes, o método B3LYP incorpora como termo de troca: 20% Hartree-Fock, 8% Slater e 72% Beck88, e como correlação: 19% do funcional VWN e 81% do funcional LYP. Essa combinação foi obtida empiricamente pela minimização do erro na

descrição de 56 energias de atomização, 42 potenciais de ionização, 8 afinidades protônicas e 10 energias atômicas de elementos do primeiro e segundo período[91], com os coeficientes otimizados, o erro médio absoluto obtido para esse conjunto foi de 2,4 kcal mol^{-1}.

O funcional B3LYP desde então têm sido o método B3LYP mais amplamente utilizado, com um desempenho versátil. Fornece resultados de boa qualidade para muitas das propriedades de interesse, em especial, para otimização de geometria de equilíbrio e cálculo de frequências vibracionais harmônicas[24]. Grande parte do interesse para com o funcional B3LYP, é que este foi utilizado como base para o desenvolvimento de funcionais melhores e mais precisos[83], ou mesmo reotimizado para aplicações mais específicas[80].

2.4.2 BMK

Desenvolvido por Boese e Martin[83], o funcional BMK foi pensado para descrever barreiras de estado de transição e assim auxiliar na extrapolação e racionalização de mecanismos de reação e cinética. O funcional BMK foi desenvolvido a partir de uma família de funcionais HCTH[92] criado a fim de minimizar o erro na descrição de polarizabilidade estática e excitações verticais, associada basicamente aos erros nos orbitais virtuais de Kohn-Sham e aos autovalores gerados.

Essencialmente o funcional BMK cria um parâmetro denominado densidade de energia cinética $\tau(r)$ tal que $\tau(r) = \sum|\bar{\nabla}\psi(r)|^2$. A parametrização do funcional BMK foi feita para reproduzir o conjunto de energias de atomização, frequências, geometrias de equilíbrio e barreiras de reação dos métodos W1 e W2[27], ajustando um total de 16 coeficientes. Em relação ao funcional B3LYP, o funcional BMK utiliza uma composição de 42% do funcional de troca HF exato, contra os 20% do B3LYP.

O funcional BMK apresenta resultados muito precisos na reprodução de máximos de absorção UV/Vis utilizando TD-DFT[93] e também, assim como proposto, para descrição de energias de estado de transição e barreiras de reação[94].

2.4.3 M06-2X

Desenvolvido por Truhlar e Zhao[84], a família de funcionais M06, em específico M06-2X representa um funcional do tipo meta híbrido, cuja parametrização envolve a otimização de 32 parâmetros empíricos e a dependência de três variáveis, sendo elas: densidade de spin ρ_σ, gradiente reduzido de densidade de spin χ_σ e a variável adaptada do método BMK, densidade de energia cinética de spin τ_σ. Essa etapa de parametrização do método M06-2x foi aplicada para 403 energias distribuídas em 29 conjuntos de dados envolvendo exclusivamente elementos não metálicos.

O funcional M06-2X utiliza 54% do componente de troca Hartree-Fock. Com esse fato somado a parametrização, o método M06-2X não é recomendado para espécies em que cálculos multiconfiguracionais são prioridades, em geral, em espécies envolvendo metais de transição e organometálicos. Satisfeita essas condições, o método M06-2X apresenta os melhores resultados dentro da família M06[71,84,95].

O grande sucesso na descrição de propriedades termoquímicas e cinéticas pelo funcional M06-2X, foi o principal motivo da escolha dos autores.

2.4.4 B2PLYP

O funcional B2PLYP[89] desenvolvido com base na teoria de pertubação de Görling-Levy-Kohn-Sham[96,97] , é caracterizada por um funcional do tipo duplo híbrido. Esse método combina o modelo híbrido-GGA com cálculos pertubativos de segunda ordem sobre os orbitais de Kohn-Sham, melhorando a descrição dos orbitais virtuais. A expressão para o cálculo da energia de troca e correlação do funcional B2PLYP é dada por:

$$E_{XC}^{B2PLYP} = (1 - a_{HF})E_X^{GGA} + a_{HF}E_X^{HF} + (1 - a_{MP2})E_C^{GGA} + a_{MP2}E_C^{MP2} \qquad 46$$

Os coeficientes $a_{HF} = 0{,}53$ e $a_{MP2} = 0{,}27$ representam os valores ótimos, ajustados com base na descrição da entalpia padrão de formação de 148 retiradas do conjunto G2/97, 89 energias de reação, 30 comprimentos de ligação e frequências harmônicas experimentais[89]. O funcional B2PLYP foi construído utilizando funções de qualidade quadrupla-zeta.

Em comparação com outros funcionais de densidade, B3LYP, TPSSh, BMK, PBE0, o funcional B2PLYP apresenta os melhores resultados para o conjunto de teste. A qualidade do funcional é muito similar ao método composto G2[45,85,89]. A necessidade de cálculos perturbativos de segunda ordem acaba por tornar o funcional B2PLYP uma alternativa mais cara, do ponto de vista de tempo de computação, em geral, mais caros que o método MP2(full).

2.5 RESULTADOS PRELIMINARES

Uma etapa de ajustes preliminares foi conduzida utilizando as fórmulas de extrapolação do tipo: fórmula de potência (a) com e (b) sem parâmetros otimizáveis; fórmula exponencial utilizando (c) três e (d) quatro pontos para extrapolação; (e) séries de Taylor com somatórios infinitos (Eq. 32-34); (f) séries de Taylor truncada (Eq. 35-37) e (g) séries de Taylor com derivadas mais rigorosas (Eq. 38-40). Para avaliar a qualidade dessas metodologias foi avaliado o desempenho em reproduzir dados de entalpia padrão de formação de 40 moléculas retiradas do conjunto G3/05[20].

Os cálculos single-point cc-pVnZ (n = D, T, Q e 5) foram executados com quatro diferentes métodos DFT, sendo eles: B3LYP[81], BMK[83], M062X[84] e B2PLYP[85] a partir de geometrias de equilíbrio otimizadas em nível MP2(full)/6-31G(d). Para descrição da entalpia padrão de formação, além do termo E_{CBS} estimado, foram acrescentadas as correções E(ZPE) calculadas em nível HF/6-31G(d) e λ = 0,8929, e do tipo spin-órbita assim como nos métodos Gn. Os resultados estão descritos no próximo tópico.

Na Tabela 8 estão compilados os dados de erro médio absoluto para o conjunto de 40 moléculas retiradas do conjunto G3/05[20], avaliadas as fórmulas de extrapolação do tipo potência, exponencial e as fórmulas baseadas na série de Taylor numérica propostas pelos autores.

Tabela 8: Erro médio absoluto para entalpia padrão de formação (kcal mol^{-1}) para 40 moléculas usando diferentes funcionais, conjunto de funções de base e fórmulas de extrapolação.

	Funcional			
Método	B3LYP	BMK	M06-2X	B2PLYP
Sem Extrapolação CBS				
cc-pVDZ	14,57	13,19	10,22	22,33

cc-pVTZ	5,86	3,85	3,08	6,43
cc-pVQZ	4,68	3,31	2,75	3,07
cc-pV5Z	4,43	3,81	2,48	2,19
Com Extrapolação CBS				
Potência	3,86	3,91	3,56	2,60
Potência (ξ e b otimizados)	3,86	3,31	2,86	2,45
Exponencial (3 pontos)	4,66	3,92	4,30	2,19
Exponencial (4 pontos)	5,26	4,93	2,51	2,51
Taylor (Eq. 32)	4,68	3,76	3,08	3,74
Taylor (Eq. 33)	4,12	2,98	2,52	2,60
Taylor (Eq. 34)	3,85	2,76	2,38	2,08
Taylor (Eq. 35)	3,86	3,31	2,86	2,45
Taylor (Eq. 36)	4,58	3,27	2,72	2,69
Taylor (Eq. 37)	3,82	3,32	2,43	2,01
Taylor (Eq. 38)	3,94	3,32	2,74	2,53
Taylor (Eq. 39)	3,78	3,77	2,45	1,98
Taylor (Eq. 40)	3,74	3,77	2,45	1,97

Comparando a qualidade das energias em relação aos quatro funcionais e aos conjuntos de bases cc-pVnZ, os erros foram sistematicamente reduzidos com o aumento do conjunto de base. Uma única exceção foi observada para o BMK, que apresentou um erro para cc-pV5Z maior que cc-pVQZ. O menor erro foi obtido a partir dos cálculos em nível da teoria B2PLYP/cc-pV5Z, que foi superado apenas para algumas fórmulas de extrapolação.

Para as funções de base cc-pVDZ e cc-pVTZ, os menores erros aparecem para os funcionais BMK e M06-2X para energias não extrapoladas, e que a melhora nos resultados após a extrapolação é muito inferior se comparado aos funcionais B3LYP e B2PLYP, para a aplicação em metodologias de baixo custo, estes dois funcionais seriam notoriamente mais vantajosos.

O desempenho típico das fórmulas de Taylor é compatível ou melhor que os resultados obtidos com os recursos e conjunto de bases cc-pV5Z. A mesma tendência pode ser observada quando comparada às equações de potência ou exponencial em relação aos funcionais M06-2X e B2PLYP, que reportam os menores erros quando comparados aos funcionais B3LYP e BMK. No Apêndice C, a Tabela 16 apresenta os dados dos coeficientes ξ, b e C_n otimizados na etapa de calibração.

A partir dos resultados descritos na Tabela 9, foram avaliados diferentes metodologias para a descrição da geometria de equilíbrio e da correção E(ZPE), sendo elas: (a) geometria otimizada em nível B3LYP/6-31G(d)

e frequência harmônica em HF/6-31G(d) com parâmetro de escalamento de λ = 0,8929; (b) B3LYP/6-31G(2df,p) para otimização de geometria e correção ZPE escalada com λ = 0,9854; (c) B3LYP/CBSB7 (6-311G(2d,d,p)) para otimização da geometria de equilíbrio e correção ZPE com coeficiente λ = 0,9900. Este conjunto de métodos foi escolhido por ser amplamente utilizado em outros métodos compostos[15,18,24].

Os resultados obtidos na etapa de seleção do método de geometria e cálculo de frequência estão compilados na Tabela 9.

Tabela 9: Erro médio absoluto para entalpia padrão de formação (kcal mol^{-1}) para 40 moléculas usando diferentes metodologias para a descrição da otimização de geometria e correção ZPE.

Geometria	E(ZPE)	Método	B3LYP	BMK	M06-2X	B2PLYP
B3LYP 6-31G(d)	HF 6-31G(d) λ = 0,8929	Potência	3,89	4,01	4,03	2,63
		Potência (ξ,b)	3,88	3,26	2,85	2,45
		Exp.(3 pontos)	4,59	3,95	4,23	2,52
		Taylor Eq. 32	3,88	3,26	2,85	2,45
		Taylor Eq. 35	3,88	3,26	2,85	2,45
		Taylor Eq. 38	3,93	3,38	2,71	2,52
		Média[a]	4,01	3,52	3,25	2,50
		Std[b]	0,29	0,36	0,68	0,07
B3LYP 6-31G(2df,p)	B3LYP 6-31G(2df,p) λ = 0,9854	Potência	3,73	3,34	3,47	2,27
		Potência (ξ,b)	3,61	2,83	2,56	2,22
		Exp.(3 pontos)	5,00	3,51	4,92	2,73
		Taylor Eq. 32	3,61	2,83	2,56	2,22
		Taylor Eq. 35	3,61	2,83	2,56	2,22
		Taylor Eq. 38	3,80	2,84	2,55	2,35
		Média[a]	3,89	3,03	3,10	2,34
		Std[b]	0,55	0,31	0,96	0,20
B3LYP CBSB7	B3LYP CBSB7 λ = 0,9900	Potência	3,72	3,41	3,43	2,22
		Potência (ξ,b)	3,55	2,92	2,61	2,21
		Exp.(3 pontos)	5,08	3,70	5,05	2,84
		Taylor Eq. 32	3,55	2,92	2,61	2,21
		Taylor Eq. 35	3,55	2,92	2,61	2,21
		Taylor Eq. 38	3,76	2,93	2,60	2,40
		Média[a]	3,87	3,13	3,15	2,35
		Std[b]	0,60	0,34	0,99	0,25

a. Média dos erros médios absolutos.
b. Desvio padrão dos erros médios absolutos.

2.6 CORREÇÕES HLC

A partir dos resultados apresentados na Tabela 8 e das metodologias de otimização e cálculo de frequência na Tabela 9, visando o desenvolvimento

de um método composto de baixo custo, os funcionais B3LYP e B2PLYP e duas fórmulas de extrapolação foram selecionadas e submetidas a uma avaliação mais extensa. Como fórmulas de extrapolação, foram escolhidas a fórmula de potência com os parâmetros ξ e b otimizados e fórmula baseada na série de Taylor de acordo com a Eq. 35.

Para avaliação desses métodos, foi utilizado um conjunto de 248 entalpias padrão de formação retirados do conjunto G3/05[20]. Juntamente com as fórmulas de extrapolação, foi avaliada a implementação de duas correções empíricas. A primeira na forma aditiva análoga a utilizado no método G4[25] de acordo com as equações:

$$E(HLC) = -An_{\alpha} \quad (47)$$

$$E(HLC) = -A'n_{\beta} - B(n_{\alpha} - n_{\beta}) \quad (48)$$

$$E(HLC) = -Cn_{\beta} - D(n_{\alpha} - n_{\beta}) \quad (49)$$

em que n_{α} e n_{β} referem-se respectivamente ao número de elétrons alfa e beta de valência, A é um parâmetro otimizado para moléculas de camada fechada, A' e B para moléculas de camada aberta, C e D para átomos. Para um conjunto particular de espécies BeH, Li_2, Na_2, LiNa, BeF_2 e $MgCl_2$ os parâmetros A ou A' são substituídos pelo parâmetro E, bem como no método G4 e suas variações[25,26,38]. Com isso, os métodos desenvolvidos no presente trabalho são constituídos pelo seguinte algoritmo:

1. Geometria de equilíbrio obtida em B3LYP/CBSB7.
2. Frequências harmônicas calculadas utilizando B3LYP/CBSB7 e escalamento pelo fator λ = 0,9900 para inclusão da correção E(ZPE) e correção térmica.
3. Energia extrapolada, E_{CBS}, utilizando como Eq. 35 (série de Taylor) ou fórmula de potência, a partir de cálculos single-point no nível DFT/cc-pVDZ e DFT/cc-pVTZ. DFT, indica o uso do funcional B2PLYP e B3LYP.
4. Correção spin-órbita, E(SO), para átomos[14,18] e correção HLC incluídas de acordo com a seguinte equação:

$$E_e = E_{CBS} + E(ZPE) + E(SO) + E(HLC) \quad (50)$$

5. A energia eletrônica dada pela Eq.50 é utilizada para estimar a entalpia padrão de formação de acordo com a Eq. 23.

Na Tabela 10 estão compilados os valores dos parâmetros A, A', B, C, D e E, ajustados com base nos funcionais B3LYP e B2PLYP e fórmulas de extrapolação do tipo potência e série de Taylor (Eq. 35).

Tabela 10: Parâmetros HLC otimizados (dados em mHartree) para os funcionais B3LYP, B2PLYP, fórmula de potência, e série de Taylor (Eq. 35).

Parâmetros	B3LYP Potência	B3LYP Eq. 35	B2PLYP Potência	B2PLYP Eq. 35
A	2,85	2,79	4,31	4,49
A'	1,76	2,04	3,65	3,97
B	0,37	-0,92	3,47	2,08
C	1,90	1,76	4,26	4,39
D	1,73	1,74	2,25	2,28
E	0,00	0,00	0,00	0,00

Os resultados com base no erro (teórico – experimental), considerando as fórmulas do tipo potência e série de Taylor (Eq. 35) com os funcionais B3LYP e B2PLYP, com e sem a inclusão de correções HLC, estão descritos na Tabela 11.

Tabela 11: Distribuição do erro da entalpia padrão de formação de 248 energias, considerando os funcionais B3LYP e B2PLYP. I) fórmula de potência (ξ e b) sem HLC, II) fórmula de potência com HLC, III) Eq. 35 sem HLC, e IV) Eq. 35 com HLC.

Energia	B3LYP				B2PLYP			
	I	II	III	IV	I	II	III	IV
$\Delta E < -2$	83	72	83	69	44	58	57	59
$-2 \leq \Delta E < -1$	17	8	17	13	27	28	30	29
$-1 \leq \Delta E < 1$	41	59	41	54	64	71	60	70
$1 < \Delta E \leq 2$	19	26	19	27	32	37	35	36
$\Delta E > 2$	88	83	88	85	81	54	66	54
Total	248	248	248	248	248	248	248	248
$\%(-1 \leq \Delta E \leq 1)$	16,53	23,79	16,53	21,77	25,81	28,63	24,19	28,23
$\%(\lvert\Delta E\rvert > 2)$	68,95	62,50	68,95	62,10	50,40	45,20	49,60	45,60
EMA[a]	4,33	3,48	4,32	3,45	2,73	2,56	2,71	2,58
Std[a]	6,10	4,76	6,10	4,69	3,65	3,52	3,70	3,55

a. Dados em kcal mol^{-1}.

Aspectos distintos podem ser observados na Tabela 10. Uma visão geral mostra que os resultados não incluindo o termo $E(HLC)$, utilizando a fórmula de potência e a Eq. 35 são idênticos. A mesma tendência foi observada para os resultados da Eq. 35 e de potência com a inclusão HLC e emprego do funcional B2PLYP. Um aspecto importante é a relevância da correção HLC para os

cálculos do B3LYP, mais pronunciada que no funcional B2PLYP, uma redução média de 0,86 kcal mol^{-1} no B3LYP contra 0,15 kcal mol^{-1} para o B2PLYP. Os dados de desvio padrão mostram que os erros no B3LYP estão distribuídos em uma faixa mais ampla que no B2PLYP, independente da fórmula de extrapolação e da inclusão ou não do termo $\mathrm{E(HLC)}$. Esses resultados reiteram o desempenho melhor do funcional B2PLYP na descrição da entalpia padrão de formação. Nesse sentido, ambos os resultados podem ser considerados como os melhores e piores limites a serem alcançados entre os funcionais testados.

Os resultados, incluindo HLC para o funcional B3LYP, mostraram que aproximadamente 23% das moléculas apresentaram uma desvio dentro de ± 1 kcal mol^{-1} e 39% dentro de ± 2 kcal mol^{-1}. Por outro lado, a distribuição do funcional B2PLYP com o termo HLC classificou aproximadamente 28% das moléculas com desvio dentro de ± 1 kcal mol^{-1} e 55% dentro de ± 2 kcal mol^{-1}. Vale lembrar que a Eq. 35 requer o ajuste de um único parâmetro, enquanto a fórmula de potência utiliza dois parâmetros ajustáveis. Conforme mostrado na Tabela 8, o aumento da série de Taylor ou a inclusão de correções de ordem superior reduzem o desvio em relação aos resultados experimentais à custa de um maior esforço computacional.

2.7 VALIDAÇÃO E CORREÇÕES EnAt

A segunda correção empírica utilizada na presente metodologia e denominada EnAt, ocorre na forma de coeficientes de escalamento sobre as energias de atomização experimental, utilizadas durante uma das etapas do cálculo de entalpia padrão de formação. A premissa para o uso desses coeficientes de escalamento posteriormente otimizados, baseia-se no fato de que existe um erro experimental envolvido para os dados de energia de atomização e esses erros têm sido amplamente utilizados na literatura. Esses erros para a energia de atomização são da ordem de 1%, com um máximo para as espécies Si, Al e Be, 1,78%, 1,28% e 1,57% respectivamente. Essa ideia foi implementada com bastante sucesso no trabalho de Silva e Custodio[52], sobre o método G3X com a implementação de funções do tipo pseudopotencial CEP.

As energias de atomização experimental foram ajustadas com base na minimização do erro médio absoluto em relação as entalpias padrão de formação do conjunto de teste G3/05[20]. Os coeficientes foram ajustados utilizando o algoritmo Simplex modificado[98]. Na Tabela 12, estão descritos os dados de atomização experimental e escaladas de acordo com os funcionais B3LYP e B2PLYP e fórmulas de extrapolação de potência e baseada na série de Taylor (Eq. 35).

Tabela 12: Energias de atomização experimental e escaladas para os elementos a 0 K utilizando os funcionais B3LYP e B2PLYP, fórmula de potência, e série de Taylor (Eq. 35). Dados em kcal mol^{-1}.

Atom	Exp.	B3LYP Potência	B3LYP Eq. 35	B2PLYP Potência	B2PLYP Eq. 35
H	51,63 ± 0,01	53,58	53,42	52,69	52,62
Li	37,69 ± 0,20	39,36	37,58	38,06	38,24
Be	76,48 ± 1,20	80,45	84,06	78,41	77,72
B	136,20 ± 0,20	140,34	142,52	139,85	139,15
C	169,98 ± 0,10	172,53	172,16	173,28	173,10
N	112,53 ± 0,02	121,44	120,99	119,37	119,40
O	58,99 ± 0,02	62,10	61,77	61,52	61,45
F	18,47 ± 0,07	19,72	18,84	18,96	19,09
Na	25,69 ± 0,17	26,71	26,85	26,10	25,90
Mg	34,87 ± 0,20	34,81	33,93	35,31	34,72
Al	78,23 ± 1,00	75,73	77,09	79,37	78,99
Si	106,60 ± 1,90	109,66	109,25	109,83	109,19
P	75,42 ± 0,20	78,24	77,43	78,96	78,33
S	65,66 ± 0,06	67,69	67,16	66,72	66,68
Cl	28,59 ± 0,01	26,32	25,93	26,58	26,81
Br	28,18 ± 0,01	27,16	27,26	28,30	28,21

De acordo com os dados da Tabela 12, a diferença entre as energias de atomização experimental e escalada é inferior à 3% para o funcional B2PLYP, exceto para os átomos B, C, N, Si e P para a fórmula de potência e B, C e N para a Eq. 35. Quanto ao funcional B3LYP os desvios além de 3% ocorreram para Be, B, N, O e Si para a fórmula de potência e Be, B e N para a Eq. 35. Os átomos de nitrogênio e boro são os únicos que excedem o desvio de 3% em todos os casos, dada a frequência de espécies no conjunto G3/05, apenas o nitrogênio é o elemento que excede a proposta da correção EnAt. Os parâmetros A, A', B, C, D e E para correção HLC também foram reajustados com a inclusão da correção EnAt. Os parâmetros da correção HLC reotimizados estão contidos na Tabela 13.

Tabela 13: Parâmetros HLC otimizados (dados em mHartree) para os funcionais B3LYP, B2PLYP, fórmula de potência, e série de Taylor (Eq. 35). Parâmetros otimizados em conjunto com a correção EnAt.

Parâmetros	B3LYP Potência	B3LYP Eq. 35	B2PLYP Potência	B2PLYP Eq. 35
A	6,79	6,60	6,47	6,42
A'	5,79	5,65	5,97	5,92
B	2,99	3,36	3,10	3,14
C	6,63	6,70	7,01	6,80
D	0,89	0,98	0,96	1,04
E	0,00	0,00	0,00	0,00

O resultado para a descrição da entalpia padrão de formação utilizando os funcionais B3LYP e B2PLYP, correções HLC, EnAt e as fórmulas de extrapolação CBS do tipo potência e série de Taylor (Eq. 35), estão compilados na Tabela 14.

Tabela 14: Distribuição do erro da entalpia padrão de formação de 248 energias, considerando os funcionais B3LYP e B2PLYP. I) formula de potência e II) Eq. 35. Ambas incluindo o fator de escalamento EnAt.

Energia	B3LYP I	B3LYP II	B2PLYP I	B2PLYP II
$\Delta E < -2$	60	60	35	32
$-2 \leq \Delta E < -1$	17	14	32	33
$-1 \leq \Delta E < 1$	68	72	109	102
$1 < \Delta E \leq 2$	37	40	40	52
$\Delta E > 2$	66	62	32	29
Total	248	248	248	248
$\%(-1 \leq \Delta E \leq 1)$	27,42	29,03	43,95	41,13
$\%(\lvert\Delta E\rvert > 2)$	50,80	49,20	27,00	24,6
EMA[a]	2,46	2,47	1,48	1,50
Std[a]	3,22	3,28	1,28	2,00

a. Dados em kcal mol^{-1}.

De acordo com os dados da Tabela 14 e Tabela 11, o erro médio absoluto do funcional B3LYP, considerando apenas a inclusão da correção HLC é de 3,48 e 3,45 kcal mol^{-1} e apresenta erros menores de 2,46 e 2,47 kcal mol^{-1} com a inclusão da correção EnAt. Uma redução bastante significativa também foi observada para o funcional B2PLYP com erros de 1,48 e 1,50 kcal mol^{-1}. A dispersão dos erros também é outro fator que deve ser mencionado. O funcional B3LYP com EnAt apresenta uma dispersão similar ao método B2PLYP sem a correção EnAt. O funcional B2PLYP concentra cerca de 42% dos erros ao redor de ± 1 kcal mol^{-1}.

A inclusão do ajuste EnAt praticamente dobra a concentração de erros no intervalo de interesse de ± 1 kcal mol^{-1} independente da fórmula de

extrapolação e funcional. Os melhores resultados obtidos pelo funcional B2PLYP para ambas as fórmulas de extrapolação, mostra que a qualidade dessa metodologia é similar ao resultado de métodos compostos mais sofisticados, G3(MP2)//B3[35] e G2[51].

A importância de alguns ajustes empíricos apresentados neste trabalho sugere que a precisão pode ser melhorada com um pequeno esforço para um nível aceitável de exatidão. Por outro lado, a natureza dos ajustes empíricos (HLC e as energias de atomização experimental) chama a atenção para aspectos fundamentais que devem ser observados pelos desenvolvedores de métodos teóricos precisos ou de revisão de dados experimentais. No Apêndice C, estão tabelados os dados de entalpia experimental, erros (teórico – experimental) obtidos de acordo com a Eq. 47, para os funcionais B3LYP e B2PLYP, e fórmulas de extrapolação de potência e série de Taylor (Eq. 35).

Embora os resultados utilizando a fórmula de potência e a série de Taylor (Eq. 35) estejam muito próximos quanto à qualidade para ambos os funcionais, a Eq. 35 requer a aplicação de um único parâmetro otimizável, enquanto a fórmula de potência exige 2 parâmetros. A Eq. 35, deduzida a partir da série de Taylor numérica de primeira ordem, possuí uma forma algébrica muito similar a fórmula de extrapolação proposta por Schwenke[10], em que o autor estabelece que fórmulas de extrapolação E_{CBS} podem ser escritas como uma combinação linear de energias não extrapoladas, de acordo com a Eq. 51.

$$E_{CBS} = E_n - \sum_k c_k f_k(n) \qquad 51$$

Schwenke aponta que é preciso conhecer a forma matemática da lei de convergência para a energia e as funções $f_k(n)$ arbitrárias. Essa proposta foi comprovada com sucesso na descrição da entalpia padrão de formação do conjunto G3/05 e a aplicação da série de Taylor (Eq. 35). As equações 36 e 37 nada mais são que uma extensão da relação proposta por Schwenke e ao mesmo tempo fórmulas mais rigorosas dentro da proposta da série de Taylor. A Figura 4 apresenta os histogramas dos desvios da entalpia padrão de formação em relação aos dados experimentais (kcal mol^{-1}), calculados utilizando a Eq. 35: a) B2PLYP, b) B2PLYP com HLC e EnAt, c) B3LYP e d) B3LYP, HLC e EnAt.

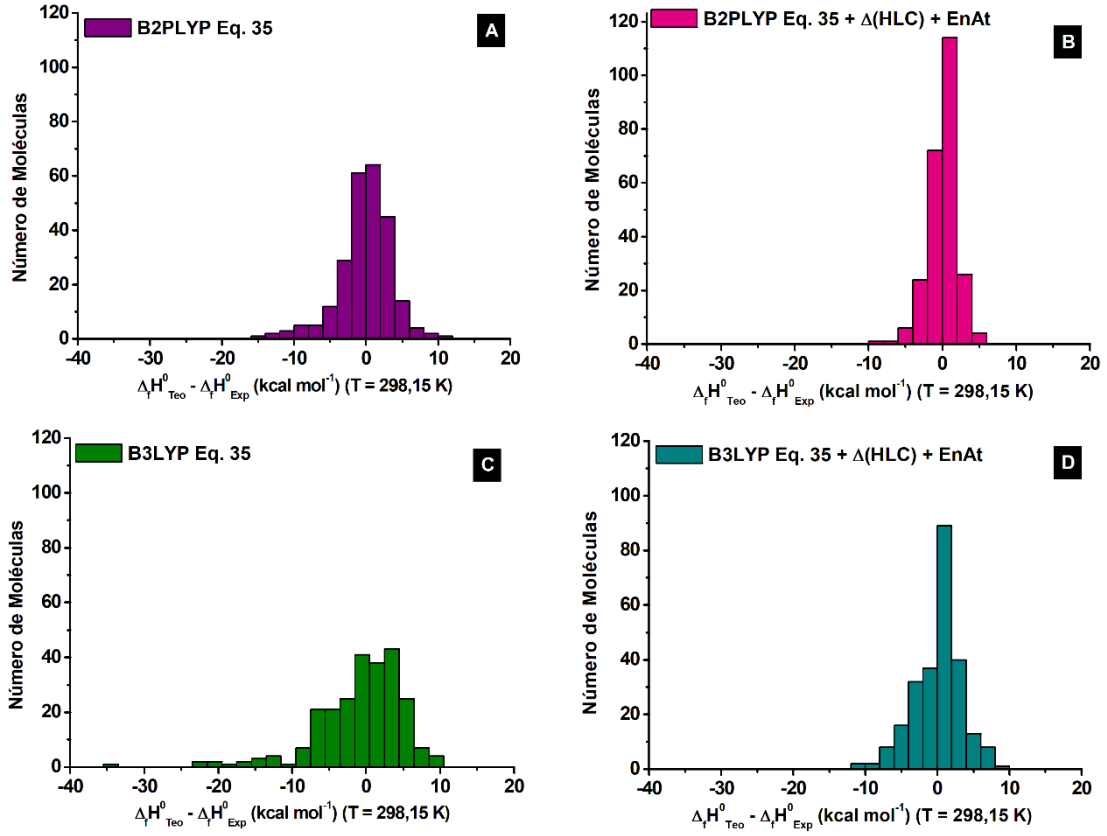

Figura 4: Histogramas dos desvios (teórico - experimental) no cálculo da entalpia padrão de formação Eq. 35 a) B2PLYP; b) B2PLYP com HLC e EnAt; c) B3LYP e d) B3LYP com HLC e EnAt. Dados em kcal mol^{-1}.

2.8 CONCLUSÕES

Fórmulas de extrapolação foram utilizadas juntamente com a teoria funcional da densidade para o cálculo das entalpias de formação. Os quatro funcionais a seguir foram analisados: B3LYP, BMK, M062X e B2PLYP. As entalpias de formação foram calculadas de acordo com um procedimento descrito na literatura com duas fórmulas de extrapolação conhecidas com base nas fórmulas exponencial e de potência. Fórmulas baseadas em uma série de Taylor foram apresentadas neste trabalho. Testes preliminares para um conjunto de 40 moléculas foram realizados para avaliar o comportamento das equações de extrapolação sob diferentes otimizações de geometria e escala de frequência. Esses testes mostraram que, independentemente da fórmula de extrapolação, B2PLYP e B3LYP apresentaram os melhores e piores desempenhos para o cálculo das entalpias de formação, respectivamente. O teste também mostrou

que as alternativas baseadas na série de Taylor apresentaram resultados semelhantes aos obtidos com fórmulas de potência e melhores que a equação exponencial. Esses dois funcionais foram tomados como casos extremos para melhorias adicionais das entalpias de formação usando correções empíricas e um grande conjunto de testes (G3/05).

A fórmula de potência e a fórmula baseada na série de Taylor (eq. 35) foram selecionadas para os cálculos com os funcionais B3LYP e B2PLYP. O primeiro ajuste da energia eletrônica, foi a adição da correção HLC (eq. 50). Essa correção aditiva é responsável pela melhora significativa no erro médio absoluto de cálculos com o funcional B3LYP de 4,3 kcal mol^{-1} para 3,5 kcal mol^{-1}, utilizando tanto a fórmula de potência como a série de Taylor (eq. 35).

O escalonamento das energias de atomização experimental EnAt utilizadas para os cálculos de entalpia padrão de formação, também foi testado simultaneamente com a reotimização dos parâmetros HLC. Uma melhora significativa nos erros absolutos médios em torno de 2,5 kcal mol^{-1} e 1,5 kcal mol^{-1} foi alcançada utilizando os funcionais B3LYP e B2PLYP respectivamente. A precisão obtida a partir dessas aproximações empíricas com o funcional B2PLYP foi equivalente à obtida por outros métodos compostos, como G2[51] (MAE = 1,3 kcal mol^{-1}), G3[33] (MAE = 1,5 kcal mol^{-1}), ccCA[21] (MAE = 1,2 kcal mol^{-1}) e CBS-Q[59] (MAE = 1,3 kcal mol^{-1}), que, no entanto, utiliza um número maior de etapas e cálculos mais sofisticados, aumentando o custo computacional. O funcional B3LYP, apesar do uso extensivo na literatura, apresentou desvios significativos em relação às propriedades precisas. As correções empíricas sugeridas neste trabalho são melhorias que devem ser analisadas pelos desenvolvedores de funcionais precisos ou na revisão de dados experimentais.

CAPÍTULO 3

Desenvolvimento do Método CBS-QB3//CEP-31G(d)/CEP e Método CBS-QB3-Taylor/CEP-31G(d)/CEP

3.1 INTRODUÇÃO

Funções do tipo pseudopotencial representam uma alternativa para substituir o tratamento explícito dos elétrons mais internos em sistemas atômicos e moleculares. Nessa proposta apenas os elétrons de valência são tratados explicitamente pela equação de Schrödinger, e os elétrons internos são substituídos por potenciais efetivos[37]. Duas características tornam essa metodologia muito atrativa, em primeira análise, a redução dos expoentes do conjunto de funções de base e consequente redução do número de integrais a serem resolvidas, resultando na redução do custo computacional. No segundo momento, ao tratar as camadas mais internas com uma função do tipo pseudopotencial, é possível incluir termos não tratados originalmente, como exemplo, termos relativísticos[99–101].

O uso de pseudopotencial tem sido aplicado majoritariamente em espécies contendo metais de transição, em especial, combinados com métodos DFT[102–104], consequência direta dos bons resultados e do baixo custo computacional envolvido. Diversas propriedades experimentais tem sido descritas com sucesso por metodologias envolvendo pseudopotencial, tais como: geometrias de equilíbrio[105,106], propriedades termoquímicas[36,52,107] dentre outras. Os pseudopotenciais mais utilizados atualmente são: CEP[37,99,108], LanL2[109–111] e SDD[100,101,112].

Com o constante aprimoramento dos pseudopotenciais, muitos conjuntos de funções de base tem sido construídos com o princípio de preservar a descrição dos elétrons de valência, enquanto que os elétrons mais internos tem sido substituídos por funções parametrizadas para praticamente toda a tabela periódica, CEP-31G(d)[37], LanL2DZ[113] e SDD[114,115] são alguns exemplos. No caso das funções de base, além da parametrização do pseudopotencial, os expoentes que representam a valência são otimizados de acordo com o número de expoentes internos cortados, no nível de teoria em o que o cálculo é produzido, seguindo o princípio variacional.

Em estudo sobre barreiras de rotação, Pereira e colaboradores[106] mostraram que o erro médio absoluto entre os valores experimentais de barreiras de rotação de 43 moléculas era de 0,72 kcal mol^{-1} para cálculos do tipo MP4/6-

31G(d) e 0,69 kcal mol^{-1} para QCI/6-31G(d), enquanto a troca por funções do tipo pseudopotencial CEP-P31G(d), os valores obtidos foram de 0,84 e 0,80 kcal mol^{-1} respectivamente. Essa diferença próxima de 0,1 kcal mol^{-1} é inferior a maior parte dos erros experimentais desse conjunto, reiterando a manutenção da qualidade dos resultados.

Em princípio, qualquer propriedade que não apresente forte dependência dos elétrons mais internos, pode ser estimada com uso de pseudopotencial, cálculos de frequência harmônica[116,117] utilizam usualmente esse recurso. A redução no tempo de cálculo permite métodos mais sofisticados no cálculo de frequência, tais como: MP4, QCIS(T) e CCSD(T). O erro gerado, ainda que pequeno, pode ser corrigido com o uso de fatores de escala determinados empiricamente, uma vez que a própria teoria prevê o uso dessa correção[118].

Com relação aos métodos compostos, G-n[17,25], CBS-n[22,24,59], cc-CA-n[21] dentre outros, ambos envolvem uma série de etapas, com diferentes custos computacionais. A combinação dos métodos compostos e o uso de pseudopotenciais tem sido aplicada com bastante sucesso, desde o desenvolvimento do método G3CEP[32], ou mesmo o método W1CEP[107]. Em todos os casos, a redução no custo computacional é acompanhada de uma perda na qualidade dos resultados ao redor de 0,2 kcal mol^{-1}.

Baseado nessas considerações e no sucesso do uso de pseudopotencial na descrição de propriedades termoquímicas, o presente texto tem por objetivo descrever os principais avanços obtidos no uso de pseudopotencial em métodos compostos do tipo CBS[22,24,59]. Em primeiro momento será apresentado o desenvolvimento do método CBS-QB3//CEP-31G(d)/CEP utilizando de funções de base com pseudopotencial CEP-31G(d)[36,37] e criando funções de base com CEP, cortadas e otimizadas[38].

A segunda parte do texto será dedicada ao desenvolvimento do método CBS-QB3-Taylor com pseudopotencial. O método CBS-QB3-Taylor/CEP-31G(d)/CEP derivado do método CBS-QB3-Taylor, apresentado no Capítulo 1, apresenta uma alternativa mais barata, ao método de alto custo original. Ambos os métodos foram validados utilizando conjuntos de teste apropriados e serão discutidos com mais detalhes durante o texto.

3.2 OBJETIVOS

Avaliar e testar a implementação de funções do tipo pseudopotencial CEP em diferentes etapas do método CBS-QB3. Avaliar o corte nas funções de base CBSB3 e CBSB4 e comparar os resultados com relação ao método original. Comparar os resultados em relação a substituição das funções de base original em relação à CEP-31G(d), incluindo a otimização de geometria e cálculo de frequências harmônicas. Validar o método CBS-QB3//CEP-31G(d)/CEP frente ao conjunto G3/05.

Avaliar e testar a implementação de funções do tipo pseudopotencial no método CBS-QB3-Taylor. Avaliar o efeito do corte das funções de base cc-pVQZ e cc-pV5Z e uso do pseudopotencial CEP no método CBS-QB3-Taylor. Comparar os resultados em relação a substituição do conjunto CEP-31G(d) nas etapas de geometria, cálculo de frequência e energia de referência CBSB3. Validar os resultados em relação a metodologia original frente ao conjunto de 123 energias.

3.3 PSEUDOPOTENCIAL CEP

O pseudopotencial CEP (*compact effective potentials*), utilizado neste trabalho, é construído a partir de pseudo-orbitais Hartree-Fock. Essa metodologia foi utilizada para construir os conjuntos de pseudopotenciais e funções de base CEP-31G e CEP-121G com expoentes otimizados. As equações para construção do método CEP começam a partir da definição de potencial efetivo e a equação de Hartree-Fock para um sistema atômico sendo escrita da seguinte forma:

$$\left(-\frac{1}{2}\overline{\mathrm{V}}_{\mathrm{r}}{}^{2}-\frac{\mathrm{Z}}{\mathrm{r}}+\frac{l(l+1)}{2\mathrm{r}^{2}}+\mathrm{V}_{\mathrm{val}}+\mathrm{V}_{\mathrm{core}}\right)\phi_{l\mathrm{i}}=\epsilon_{l\mathrm{i}}\phi_{l\mathrm{i}} \qquad 52$$

Os operadores de Coulomb e troca são apresentados separadamente para a região do caroço, $\mathrm{V}_{\mathrm{core}}$, e valência, $\mathrm{V}_{\mathrm{val}}$. Utilizando o método autoconsistente a partir de um orbital de valência tentativa, ϕ_{l0}, de momento angular l, obtêm-se o autovalor mínimo $\epsilon_{l\mathrm{i}}$. Rescrevendo a Eq. 52:

$$\left(-\frac{1}{2}\overline{\nabla_{\mathrm{r}}}^{2}-\frac{\mathrm{Z_{eff}}}{\mathrm{r}}+\frac{l(l+1)}{2\mathrm{r}^{2}}+\mathrm{V'_{val}}+\mathrm{V}_{l}^{\mathrm{eff}}\right)\chi_{l\mathrm{i}}=\epsilon_{l\mathrm{i}}\chi_{l\mathrm{i}} \qquad 53$$

O potencial efetivo $\mathrm{V}_{l}^{\mathrm{eff}}$ substitui o potencial original $\mathrm{V_{core}}$, apenas para os elétrons mais internos, ao mesmo passo que a carga nuclear é descrita pela carga nuclear efetiva $\mathrm{Z_{eff}}$, e $\chi_{l\mathrm{i}}$ representa o pseudo-orbital. Em relação a Eq. 52, a Eq. 53 preserva o mesmo autovalor $\epsilon_{l\mathrm{i}}$. Os pseudo-orbitais são construídos com base em um valor limite para a distância radial R_l, abaixo dessa fronteira os pseudo-orbitais são combinações lineares do tipo r^n e acima desse valor são idênticos aos orbitais de valência Hartree-Fock. A partir de então o pseudopotencial é descrito por:

$$\mathrm{V}_{l}^{\mathrm{eff}}(\mathrm{r})=\epsilon_{l\mathrm{i}}+\frac{\mathrm{Z_{eff}}}{\mathrm{r}}-\frac{l(l+1)}{2\mathrm{r}^{2}}+\frac{(1/2\,\overline{\nabla}^{2}-\mathrm{V'_{val}})\chi_{l\mathrm{i}}}{\chi_{l\mathrm{i}}} \qquad 54$$

A Eq. 54 foi proposta inicialmente por Goddard[119] para aplicação de pseudopotencial em metais e estendido a praticamente toda a tabela periódica por Stevens e colaboradores[85,95]. No presente trabalho tanto o pseudopotencial CEP quanto a conjunto CEP-31G(d) foram utilizados.

Antes de descrever o desenvolvimento dos métodos CBS-QB3//CEP-31G(d)/CEP e CBS-QB3-/CEP-31G(d)/CEP, serão descritas algumas metodologias que serviram de referência para este trabalho.

3.3.1 Inclusão de Funções do tipo Pseudopotencial em Métodos Compostos

O método G3CEP desenvolvido por Pereira e colaboradores[32] foi o precursor ao combinar métodos compostos com pseudopotencial. O pseudopotencial CEP foi utilizado para substituir os elétrons de caroço nas funções de base 6-31G(d), 6-31+G(d), 6-31G(2df,p) e 6-31+G(2df,p) do método G3[17] original. O conjunto G3Large, além da adaptação para o pseudopotencial CEP, teve os expoentes otimizados para alguns elementos do segundo e terceiro período. Essa otimização foi necessária para corrigir os desvios do método G3CEP em relação ao método G3. Os expoentes foram otimizados considerando a minimização do erro médio absoluto na entalpia padrão de formação de um conjunto de 24 moléculas.

Outra diferença do método G3CEP em relação ao método G3 consiste na etapa de otimização de geometria. No método G3 essa etapa é calculada por MP2(full)/6-31G(d) e o termo *full*, atribuída à correlação dos elétrons mais internos, foi removido no método G3CEP. Pereira e colaboradores[32] demonstraram que a diferença na exatidão entre os métodos G3 e G3CEP era inferior à 0,15 kcal mol^{-1} para um conjunto de 446 energias. O tempo de cálculo do método G3CEP é de 7% a 56% inferior ao G3 original. O método G3CEP também foi aplicado com sucesso no cálculo de barreiras de rotação[106].

Resultados similares ao método G3CEP, foram obtidos por Rocha e colaboradores[35] no desenvolvimento do método G3(MP2)//B3CEP. A mesma ideia de implementação do pseudopotencial CEP do G3CEP foi aplicada neste trabalho. Com uma diferença de qualidade de 0,2 kcal mol^{-1} e uma redução no tempo de cálculo entre 10 a 40%, o método G3(MP2)//B3CEP também demonstrou ser uma metodologia válida[35].

Os métodos W1CEP[107] e G4CEP[38] abordaram um problema até então inédito na implementação de pseudopotencial. Em ambos os trabalhos, é recorrente o uso de funções de base de Dunning[55,69,120] (cc-pVTZ+d no método W1[27] e aug-cc-pVnZ, n = Q e 5 no método G4[26]). A substituição completa dos elétrons mais internos por funções do tipo pseudopotencial era ineficiente quanto a extrapolação de E_{CBS}. A alternativa encontrada foi utilizar a matriz de densidade para entender qual a região de corte correta, mantendo alguns dos expoentes do caroço mesmo com o uso do CEP[38]. A mesma diferença de cerca de 0,2 kcal mol^{-1} entre as metodologias originais e o uso de pseudopotencial CEP, foi observado para os métodos G4CEP e W1CEP.

3.4 DESENVOLVIMENTO DO MÉTODO CBS-QB3//CEP-31G(d)/CEP

A energia eletrônica E_e, calculada de acordo com o método CBS-QB3 e representada na Eq. 13, tem como energia de referência MP2/CBSB3 seguida de uma série de correções para energia de correlação $\Delta E(MP4(SDQ))$ e $\Delta E(CCSD(T))$, correção de funções de base, utilizando a extrapolação CBS, $\Delta E(CBS)$, seguido da adição de correções empíricas $\Delta E(emp)$, $\Delta E(SO)$, $\Delta E(Spin)$ e $\Delta E(Na-cor)$, como apresentado no Capítulo 1.

A primeira etapa de desenvolvimento foi dedicada à otimização da função de base CBSB3, com pseudopotencial CEP para descrição da região de caroço. Esse conjunto é utilizado no cálculo da energia de referência do método CBSQB3 (6-311+G(2p) para H-He, 2df para Li-Ne e 3d2f para Na-Ar), segundo o nível de teoria UMP2/CBSB3. Esse cálculo é responsável por mais de 99% da energia eletrônica total no método CBS-QB3. O corte da função de base CBSB3 foi baseado na matriz de densidade[38] e os expoentes foram otimizados variacionalmente utilizando o algoritmo gauopt disponível no pacote Gaussian09[60]. A Tabela 15 abaixo apresenta os valores dos expoentes máximos para o corte de funções de base, utilizados no presente trabalho. As funções de base CEP-CBSB3 otimizadas estão descritas no Apêndice D.

Tabela 15: Valores de ln(α) e expoentes α máximos utilizados no corte do conjunto CBSB3 e implementação do pseudopotencial CEP.

Átomo	ln(α)	α	Átomo	ln(α)	α
Li	0,2	1,2	Na	0,1	1,1
Be	1,6	5,0	Mg	0,7	2,0
B	2,0	7,4	Al	0,8	2,2
C	2,5	12,2	Si	1,0	2,7
N	2,7	14,9	P	1,4	4,1
O	3,3	27,1	S	1,6	5,0
F	3,4	30,0	Cl	1,6	5,0
Ne	3,5	33,1	Ar	1,7	5,5

Para as etapas de otimização da geometria de equilíbrio e cálculo de frequências harmônicas foi utilizado o conjunto CEP-31G(d). Os termos associados à correção de correlação eletrônica, $\Delta E(\mathrm{CCSD(T)})$ e $\Delta E(\mathrm{MP4(SDQ)})$, foram adaptados por uma correção única: $\Delta E(\mathrm{CCSD(T)}) = E[\mathrm{CCSD(T)/CEP-31G(d)}] - E[\mathrm{UMP2/CEP-31G(d)}]$. As correções empíricas $\Delta E(\mathrm{emp})$ e$\Delta E(\mathrm{Spin})$ foram preservadas e reotimizadas. A correção $\Delta E(\mathrm{Na-cor})$, exclusiva para sistemas contendo sódio, foi descartada.

O método CBS-QB3 com a inclusão de pseudopotencial, desenvolvido neste trabalho, denominado CBS-QB3//CEP-31G(d)/CEP obedece ao seguinte algoritmo para o cálculo da energia eletrônica $E_e(0K)$:

1. Geometria de equilíbrio obtida em B3LYP/CEP-31G(d).
2. Frequências harmônicas calculadas em nível B3LYP/CEP-31G(d) e escaladas pelo fator λ = 0,9600 para inclusão da correção E(ZPE).

3. Cálculos single-point da energia de referência UHF/CEP-CBSB3, energia de correlação MP2/CEP-CBSB3 e da extrapolação CBS com o conjunto de base APNO.
4. Cálculo single-point CCSD(T)/CEP-31G(d).

A equação para cálculo da energia eletrônica de acordo com o método CBS-QB3//CEP-31G(d)/CEP é dada por:

$$\begin{aligned} E_e(\mathrm{CBS-QB3//CEP-31G(d)/CEP; 0K}) = \\ = E[\mathrm{UMP2/CEP-CBSB3}] + \Delta E\big(\mathrm{CCSD(T)}\big) + \Delta E(\mathrm{emp}) \\ + \Delta E(\mathrm{Spin}) + E(\mathrm{SO}) + E(\mathrm{ZPE}) \end{aligned} \qquad 55$$

Os resultados do método CBS-QB3//CEP-31G(d)/CEP em relação ao método original para o conjunto G3/05, além de uma breve comparação com outros métodos compostos, serão descritos no próximo tópico.

3.5 VALIDAÇÃO DO MÉTODO CBS-QB3//CEP-31G(d)/CEP

Para validar o método CBS-QB3//CEP-31G(d)/CEP foi utilizado um conjunto de 248 entalpias padrão de formação, 101 potenciais de ionização e 61 afinidades eletrônicas retiradas do conjunto G3/05. Na Tabela 16 estão compilados os dados de média, desvio padrão, erro médio absoluto, limite superior para o erro e limite inferior para o erro, para o conjunto de 410 energias calculados pelo método CBS-QB3//CEP-31G(d)/CEP em comparação ao método CBS-QB3 original.

Tabela 16: Dados de média, desvio padrão, limite superior para o erro e limite inferior para o erro, para o conjunto de 410 energias calculados pelo método CBS-QB3//CEP-31G(d)/CEP e CBS-QB3. Dados em kcal mol^{-1}.

	CBS-QB3//CEP-31G(d)/CEP				CBS-QB3			
	$\Delta_f H^0$	PI_0	EA_0	Total	$\Delta_f H^0$	PI_0	EA_0	Total
Média	0,28	0,28	-0,83	0,12	0,22	-0,21	-0,29	0,04
Std.	2,04	3,36	2,02	2,45	2,38	2,58	2,04	2,39
EMA	1,31	2,51	1,46	1,76	1,71	1,83	1,65	1,73
Limite Sup.	12,93	8,83	3,79	12,93	14,45	7,78	2,96	14,45
Limite Inf.	-8,26	-8,85	-10,47	-10,47	-7,47	-6,57	-5,34	-7,47

A Figura 5 abaixo apresenta os histogramas para o erro (teórico – experimental) dos métodos CBS-QB3//CEP-31G(d)/CEP em relação ao método CBS-QB3 para o conjunto de 410 energias retiradas do conjunto G3/05.

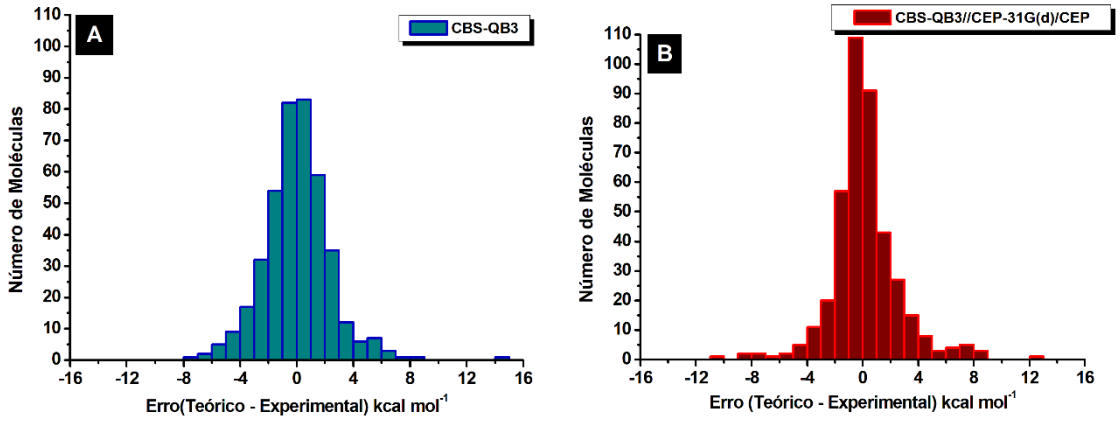

Figura 5: Histogramas para o erro (teórico - experimental) dos métodos CBS-QB3 e CBS-QB3//CEP-31G(d)/CEP para o conjunto de 410 energias. Dados em kcal mol^{-1}.

Assim como os métodos compostos apresentados no capítulo 3.3.1, a implementação do pseudopotencial CEP no método CBS-QB3 demonstrou ser uma modificação bastante eficiente. A otimização do conjunto de funções de base CEP-CBSB3 e substituição dos demais conjuntos por CEP-31G(d), seguido das etapas descritas anteriormente, deu origem ao método CBS-QB3//CEP-31G(d)/CEP. Com exceção do conjunto de potencial de ionização, o método CBS-QB3//CEP-31G(d)/CEP foi capaz de descrever os dados de entalpia padrão de formação com uma exatidão 24% maior e uma perda de 27% de exatidão na descrição do potencial de ionização. Tudo isso acompanhado de uma redução no custo computacional envolvido. No Apêndice E, estão compilados os dados de erro (teórico – experimental) para o conjunto de 410 energias em relação aos métodos CBS-QB3 e CBS-QB3//CEP-31G(d)/CEP.

Quando comparado com outros métodos compostos e o erro experimental do conjunto de referência ATcT, nota-se uma acurácia equivalente para um conjunto de 20 moléculas orgânicas (2-butino, ácido acético, acetona, aleno, benzeno, CO, ciclobuteno, ciclohexano, ciclopropano, dimetiléter, etano, eteno, etino, ácido fórmico, metanol, metano, n-hexano, propano e tolueno) e um conjunto de 14 moléculas sem átomo de hidrogênio (AlF, Al_2Cl_6, $ClNO_2$, NaF, $FClO_3$, N_2O_3, N_2O_4, C_6F_6, C_6F_5Cl, $COCl_2$, LiNa, BeF_2, ClCN e $MgCl_2$). A Figura 6 descreve o erro médio absoluto (kcal mol^{-1}) no cálculo da entalpia padrão de formação com relação aos dados experimentais para um conjunto de métodos compostos em comparação ao método desenvolvido CBS-QB3//CEP-31G(d)/CEP e o método original CBS-QB3.

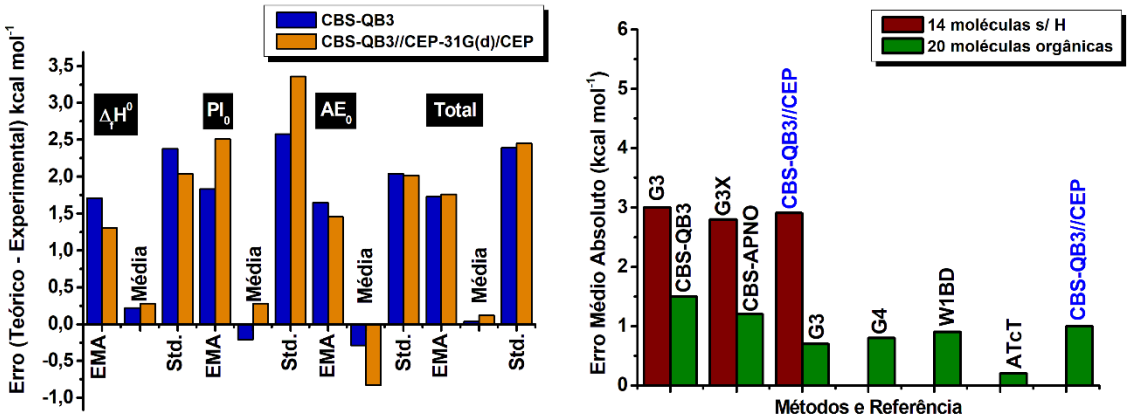

Figura 6: Comparação do método CBS-QB3//CEP-31G(d)/CEP em relação ao método CBS-QB3 para o conjunto de 410 energias e em relação a outros métodos compostos para um conjunto de 34 moléculas. Dados em kcal mol^{-1}.

3.6 DESENVOLVIMENTO DO MÉTODO CBS-QB3-TAYLOR/CEP-31G(d)/CEP

No presente trabalho foram avaliadas duas propostas distintas de inclusão de pseudopotencial no método CBS-QB3-Taylor. Na primeira (a) o conjunto de funções de base CEP-31G(d) foi utilizado como substituto das funções CBSB7 na etapa de otimização de estrutura e cálculo de frequência harmônica, além de substituir o conjunto CBSB4, utilizado nos cálculos single-point. As funções cc-pVQZ e cc-pV5Z foram cortadas de acordo com a matriz de densidade[38]. No Apêndice F, estão descritas os conjuntos de funções de base CEP-cc-pVQZ e CEP-cc-pV5Z utilizados no presente trabalho.

A segunda proposta (b) consiste basicamente em trocar o conjunto CBSB4 no método Taylor-CBS-QB3 pelo conjunto de base CBSB3 cortado e otimizado variacionalmente. Esse mesmo conjunto foi utilizado no desenvolvimento do método CBS-QB3//CEP-31G(d)/CEP. Os métodos (a) e (b) serão tratados, respectivamente, por CBS-QB3-Taylor/CEP-31G(d)/CEP e CBS-QB3-Taylor/CBSB3/CEP. Para avaliar a qualidade desses métodos, utilizou-se o mesmo conjunto de teste aplicado ao método CBS-QB3-Taylor e descrito no Capítulo 1. Na Tabela 17 estão os dados de erro médio absoluto, média e desvio padrão do conjunto de 48 energias comparando os métodos CBS-QB3-Taylor e CBS-QB3-Taylor/CEP-31G(d)/CEP.

Tabela 17: Valores de erro médio absoluto, média e desvio padrão para os métodos (a) CBS-QB3-Taylor/CEP-31G(d)/CEP e (b) CBS-QB3-Taylor/CBSB3/CEP, truncado em diferentes ordens, com derivadas numéricas à direita e esquerda. Dados em kcal mol^{-1}.

Esquerda	Método (a)			Método (b)		
	Média	Std.[a]	EMA[b]	Média	Std.[a]	EMA[b]
Zero	1,09	4,50	3,46	1,09	4,50	3,46
1ª ordem	0,22	2,03	1,34	0,22	2,03	1,34
1ª ordem + cruzados	0,23	2,01	1,33	0,23	2,01	1,33
1ª e 2ª ordem	0,14	1,06	0,80	0,05	1,14	0,94
1ª e 2ª ordem + cruzados	0,15	1,06	0,80	0,09	1,12	0,94
Direita	**Método (a)**			**Método (b)**		
	Média	Std.[a]	EMA[b]	Média	Std.[a]	EMA[b]
Zero	5,05	23,38	19,21	1,55	6,60	4,85
1ª ordem	-0,82	5,61	3,92	0,70	6,58	4,72
1ª ordem + cruzados	-0,29	5,30	3,59	0,62	6,60	4,72
1ª e 2ª ordem	-0,58	2,80	1,61	-0,02	1,45	1,02
1ª e 2ª ordem + cruzados	0,16	1,06	0,80	0,07	1,14	0,94

a. Desvio padrão.
b. Erro médio absoluto.

Assim como observado nos métodos CBS-QB3-Taylor, ccCA-TZ-Taylor e derivados, é possível notar uma convergência entre os resultados com derivadas à esquerda e à direita à medida que são incluídos os termos de ordem superior. A inclusão de pseudopotencial reduz a acurácia em relação ao método original CBS-QB3-Taylor. No entanto, ocorre também um ganho significativo no custo computacional. De acordo com os resultados apresentados na Tabela 17, o método CBS-QB3-Taylor/CEP-31G(d)/CEP apresenta resultados melhores em relação ao método CBS-QB3-Taylor/CBSB3/CEP, 0,80 kcal mol^{-1} contra 0,94 kcal mol^{-1}, respectivamente, utilizando a série completa. O método CBS-QB3-Taylor/CEP-31G(d)/CEP foi submetido a uma etapa de validação. A etapa de validação do método CBS-QB3-Taylor/CEP-31G(d)/CEP será descrita no próximo tópico.

3.7 VALIDAÇÃO DO MÉTODO CBS-QB3-TAYLOR/CEP-31G(d)/CEP

A etapa de validação foi aplicada no método CBS-QB3-Taylor/CEP-31G(d)/CEP frente a um conjunto de teste contendo 29 entalpias padrão de formação, 28 afinidades eletrônicas e 36 potenciais de ionização também utilizados no desenvolvimento dos métodos Wn[28,29], além de um conjunto de 30 entalpias de formação de íons, retirados das tabelas ATcT[44,62,63], conjunto

também utilizado no método CBS-QB3-Taylor. Na Tabela 18 estão compilados os dados de erro médio absoluto, média e desvio padrão comparando os métodos CBS-QB3-Taylor e CBS-QB4-Tayloe/CEP-31G(d)/CEP.

Tabela 18: Valores de erro médio absoluto, média e desvio padrão para os métodos CBS-QB3-Taylor e CBS-QB3-Taylor/CEP-31G(d)/CEP, truncado em diferentes ordens, com derivadas numéricas à direita e esquerda. Dados em kcal mol^{-1}.

Esquerda	CBS-QB3-Taylor			CBS-QB3-Taylor/CEP-31G(d)/CEP		
	Média	Std.[a]	EMA[b]	Média	Std.[a]	EMA[b]
Zero	1,91	4,88	4,24	2,64	4,05	3,42
1ª ordem	-0,31	1,43	1,02	0,18	2,26	1,65
1ª ordem + cruzados	-0,34	1,44	1,03	0,19	2,23	1,63
1ª e 2ª ordem	0,01	1,06	0,82	0,14	1,46	1,10
1ª e 2ª ordem + cruzados	0,02	1,06	0,82	0,19	1,40	1,06
Direita	**CBS-QB3-Taylor**			**CBS-QB3-Taylor/CEP-31G(d)/CEP**		
	Média	Std.[a]	EMA[b]	Média	Std.[a]	EMA[b]
Zero	5,35	15,43	13,50	10,93	29,95	25,03
1ª ordem	-0,05	6,32	4,00	2,76	8,19	5,56
1ª ordem + cruzados	0,35	6,48	4,32	0,85	6,70	4,34
1ª e 2ª ordem	0,01	1,06	1,25	0,54	1,41	1,17
1ª e 2ª ordem + cruzados	-0,02	1,05	0,83	0,21	1,43	1,07

a. Desvio padrão.
b. Erro médio absoluto.

De acordo com os dados da Tabela 18, o erro médio absoluto para os melhores resultados do método CBS-QB3-Taylor/CEP-31G(d)/CEP difere em 0,32 kcal mol^{-1} em relação ao método CBS-QB3-Taylor. Essa diferença mantem o método CBS-QB3-Taylor/CEP-31G(d)/CEP próximo da acurácia de 1,00 kcal mol^{-1} que é o resultado alvo dos métodos compostos, além de reduzir o alto custo computacional do método CBS-QB3-Taylor. No Apêndice G, estão compilados os resultados detalhados da etapa de validação do método CBS-QB3-Taylor/CEP-31G(d)/CEP. Na Figura 7, estão os histogramas da etapa de validação dos métodos CBS-QB3-Taylor e CBS-QB3-Taylor/CEP-31G(d)/CEP, comparando os melhores resultados de cada método.

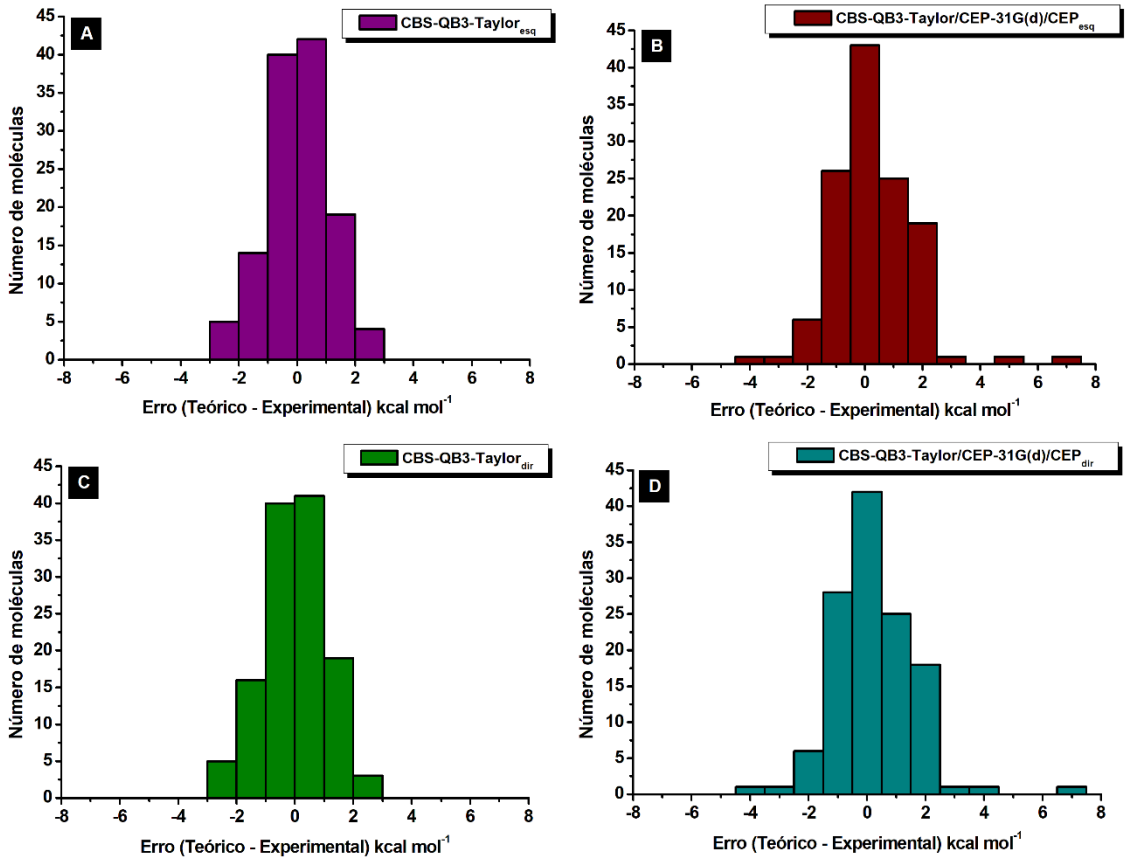

Figura 7: Histogramas para o erro (teórico - experimental) dos métodos CBS-QB3-Taylor e CBS-QB3-Taylor/CEP-31G(d)/CEP com derivadas a esquerda A e C, e direita B e D, para o conjunto de 123 energias. Dados em kcal mol^{-1}.

3.8 CONCLUSÕES

Funções do tipo pseudopotencial representam uma alternativa para redução do custo computacional em métodos compostos, sem que isso prejudique a exatidão dos métodos. Neste trabalho dois métodos foram submetidos a essa técnica, o método CBS-QB3 e CBS-QB3-Taylor. Em comum, ambos os métodos possuem o mesmo nível de teoria para otimização de geometria de equilíbrio e cálculo de frequências harmônicas B3LYP/CBSB7, que foi alterado para B3LYP/CEP-31G(d).

O conjunto de funções de base CEP-31G(d) foi utilizado como substituto dos conjuntos CBSB4 e 6-31G(d') nos métodos CBS-QB3 e CBS-QB3-Taylor. O nível de teoria aplicado para o cálculo da energia de referência no método CBS-QB3, UMP2/CBSB3 foi submetido a implementação do pseudopotencial CEP, com o corte do conjunto CBSB3, baseado na matriz de

densidade. Os expoentes do conjunto CEP-CBSB3 foi otimizado no mesmo nível de teoria UMP2 variacionalmente. O método CBS-QB3//CEP-31G(d)/CEP foi submetido ao conjunto G3/05 para o cálculo de 410 energias, assim como o método CBS-QB3 para comparação. O erro médio absoluto para esse conjunto utilizando o método CBS-QB3 é 1,76 kcal mol^{-1} enquanto que o método com pseudopotencial é de 1,73 kcal mol^{-1}. A única propriedade em que o método CBS-QB3//CEP-31G(d)/CEP é inferior em relação ao método original, ocorre para o potencial de ionização 2,51 contra 1,65 kcal mol^{-1}. O otimização do conjunto de funções de base, empregado sob CEP-CBSB3 no método CBS-QB3//CEP-31G(d)/CEP é um dos principais responsáveis pelo sucesso deste método.

O método CBS-QB3-Taylor, desenvolvido neste trabalho, apresenta como principal contraponto, o alto custo computacional. Neste sentido, a implementação do pseudopotencial apresentou ser uma alternativa bastante interessante. Duas propostas de implementação foram testadas em dois métodos diferentes, CBS-QB3-Taylor/CBSB3/CEP e CBS-QB3-Taylor/CEP-31G(d)/CEP. Dentre estes dois, o método CBS-QB3-Taylor/CEP-31G(d)/CEP apresentou os melhores resultados para o conjunto de teste, com a vantagem adicional de ser o mais barato.

O método CBS-QB3-Taylor/CEP-31G(d)/CEP, bem como outros métodos compostos que foram submetidos a essa metodologia[36,38,121], apresentou uma redução no custo computacional, acompanhado de uma perda na exatidão 0,32 kcal mol^{-1}, mantendo a acurácia próxima a desejada 1,06 kcal mol^{-1}.

CONCLUSÕES GERAIS

Partindo da hipótese de que a equação para o cálculo da energia eletrônica em métodos compostos poderia ser escrita como uma série numérica de Taylor, no Capítulo 1, foram apresentados os o desenvolvimento dos métodos Taylor-Dunning e Taylor-Pople com os melhores resultados de erro médio absoluto de 1,11 e 1,24 kcal mol^{-1} respectivamente. Estes métodos serviram como modelo para o desenvolvimento do método CBS-QB3-Taylor, validado para um conjunto de 123 energias, com erro médio absoluto de 0,82 kcal mol^{-1}.

A ideia em utilizar a série numérica de Taylor também foi utilizada para escrever fórmulas de extrapolação CBS, baseado em métodos DFT e correções empíricas. Foram apresentadas duas metodologias, utilizando os funcionais B3LYP, de baixo custo, e o B2PLYP de alta precisão. Estes métodos foram utilizados para descrever dados de entalpia padrão de formação. Com o funcional B3LYP foi obtido um erro médio absoluto de 2,58 kcal mol^{-1}, enquanto que, para o funcional B2PLYP o resultado foi de 1,50 kcal mol^{-1} para um conjunto de 248 energias.

Com o objetivo de desenvolver métodos de baixo custo, foi avaliada a implementação de funções do tipo pseudopotencial CEP, nos métodos CBS-QB3 e CBS-QB3-Taylor, resultando nos métodos CBS-QB3//CEP-31G(d)/CEP, com erro médio absoluto de 1,76 kcal mol^{-1} contra 1,73 kcal mol^{-1} do método original, para um conjunto de 410 energias, e no método CBS-QB3-Taylor/CEP-31G(d)/CEP com erro médio absoluto de 1,06 kcal mol^{-1} contra 0,82 kcal mol^{-1} do método CBS-QB3-Taylor, para um conjunto de 123 energias.

Todas os métodos apresentados e validados neste texto, estão em acordo com a proposta do trabalho. O uso da série numérica de Taylor como álgebra da equação dos métodos compostos, ou mesmo como fórmula de extrapolação CBS, deu origem a métodos precisos e de baixo custo.

PERSPECTIVAS FUTURAS

No presente texto foram apresentados o desenvolvimento e validação de 5 métodos distintos, sendo eles: CBS-QB3-Taylor, Fórmulas de extrapolação DFT com os funcionais B3LYP e B2PLYP e correções empíricas HLC e EnAt e os métodos com pseudopotencial CBS-QB3//CEP-31G(d)/CEP e CBS-QB3-Taylor/CEP-31G(d)/CEP. Todos esses métodos foram validados com bastante sucesso na descrição de propriedades termoquímicas, gerando um espectro bem variado de métodos, em termos de custo computacional e acurácia. Os próximos passos serão dedicados a aplicações desse conjunto de métodos na descrição de outras propriedades, tais como: barreira de reação, cálculos de pKa, energia de reação, energia conformacional e dentre outras.

Especificamente sobre o método CBS-QB3-Taylor, outros aspectos podem ser refinados, dentre eles, a metodologia para o cálculo de otimização de geometria de equilíbrio e cálculo de frequência. Serão avaliados também a possibilidade de inserir derivadas de ordem superior sobre a Eq. 17 e avaliar a viabilidade dessa metodologia, atentando para a relação entre o custo computacional e exatidão do método.

Os métodos compostos baseados em fórmulas de extrapolação DFT e correções empíricas HLC e EnAt, apresentaram um conjunto de ideias que podem ser estendidos a outros funcionais, ou na extrapolação de outros conjuntos de funções de base além do conjunto de Dunning. Os diferentes funcionais B2PLYP e B3LYP asseguram que este método, a princípio, pode ser aplicado com sucesso para sistemas contendo muitos elétrons no caso B3LYP, ou visando a alta exatidão para o caso do funcional B2PLYP. Serão avaliados o desempenho destes métodos para sistemas contendo metais de transição ou elementos do período 4 ou superior.

Os métodos com pseudopotencial CBS-QB3 /CEP-31G(d)/CEP e CBS-QB3-Taylor//CEP-31G(d)/CEP também podem ser refinados no sentido de melhorar o custo computacional envolvido, utilizando conjuntos de funções de base menores que os CEP-cc-pVQZ e CEP-cc-pV5Z. A mesma metodologia de inserção do pseudopotencial também poderá ser testada e avaliada em outros métodos compostos, descritos ou não pela série de Taylor numérica.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. T. Helgaker, W. Klopper e D. P. Tew, *Mol. Phys.*, **2008**, 106, 2107–2143.
2. R. J. Bartlett e M. Musiał, *Rev. Mod. Phys.*, **2007**, 79, 291–352.
3. T. H. Dunning Jr, *J. Chem. Phys.*, **1989**, 90, 1007.
4. T. H. Dunning, *J. Chem. Phys.*, **1989**, 90, 1007.
5. D. Feller, *J. Chem. Phys.*, **1992**, 96, 6104.
6. D. Feller, *J. Chem. Phys.*, **1993**, 98, 7059.
7. W. Kutzelnigg e J. D. Morgan, *J. Chem. Phys.*, **1992**, 96, 4484.
8. J. M. L. Martin, *Chem. Phys. Lett.*, **1996**, 259, 669–678.
9. A. J. C. Varandas, *J. Chem. Phys.*, **2000**, 113, 8880–8887.
10. D. W. Schwenke, *J. Chem. Phys.*, **2005**, 122, 14107–7.
11. J. a. Pople, M. Head-Gordon, D. J. Fox, K. Raghavachari e L. a. Curtiss, *J. Chem. Phys.*, **1989**, 90, 5622.
12. L. A. Curtiss, C. Jones, G. W. Trucks, K. Raghavachari, J. A. Pople, L. A. Curtiss e C. Jones, *J. Chem. Phys.*, **1990**, 93, 2537–2545.
13. L. A. Curtiss, K. Raghavachari, P. C. Redfern e J. A. Pople, *J. Chem. Phys.*, **2000**, 112, 7374–7383.
14. L. Curtiss e K. Raghavachari, *J. Chem. Phys.*, **1991**, 94, 7221–7230.
15. L. A. Curtiss, K. Raghavachari, J. A. Pople e L. A. Curtiss, *J. Chem. Phys.*, **1993**, 98, 1293–1298.
16. L. A. Curtiss, P. C. Redfern, K. Raghavachari e J. A. Pople, *J. Chem. Phys.*, **1998**, 109, 42–55.
17. L. A. Curtiss, K. Raghavachari, P. C. Redfern, V. Rassolov, J. A. Pople e P. C. Redfern, *J. Chem. Phys.*, **1998**, 109, 7764–7776.
18. L. a Curtiss, P. C. Redfern, K. Raghavachari, V. Rassolov e J. a Pople, *J. Chem. Phys.*, **1999**, 110, 4703.
19. L. A. Curtiss, K. Raghavachari, P. C. Redfern, J. A. Pople e P. C. Redfern, *J. Chem. Phys.*, **2000**, 112, 1125–1132.
20. L. A. Curtiss, P. C. Redfern e K. Raghavachari, *J. Chem. Phys.*, **2005**, 123, 124107–12.
21. N. J. DeYonker, T. R. Cundari e A. K. Wilson, *J. Chem. Phys.*, **2006**, 124, 0–17.
22. G. A. Petersson, A. K. Yee e A. Bennett, *J. Chem. Phys.*, **1985**, 83, 5105–5128.
23. G. A. Petersson, T. G. Tensfeldt e J. A. M. Jr, *J. Chem. Phys.*, **1991**, 94, 6091–6101.
24. J. A. Montgomery, M. J. Frisch, J. W. Ochterski e G. A. Petersson, *J. Chem. Phys.*, **1999**, 110, 2822–2827.
25. L. A. Curtiss, P. C. Redfern e K. Raghavachari, *J. Chem. Phys.*, **2007**, 126, 84108.

26. L. A. Curtiss, P. C. Redfern e K. Raghavachari, *J. Chem. Phys.*, **2007**, 127, 124105–8.

27. S. Parthiban e J. M. L. Martin, *J. Chem. Phys.*, **2001**, 114, 6014–6029.

28. a D. Boese, M. Oren, O. Atasoylu, J. M. L. Martin, M. Kallay e J. Gauss, *J. Chem. Phys.*, **2004**, 120, 4129–4141.

29. A. Karton, E. Rabinovich, J. M. L. Martin e B. Ruscic, *J. Chem. Phys.*, **2006**, 125, 144108.

30. A. Tajti, P. G. Szalay, A. G. Császár, M. Kállay, J. Gauss, E. F. Valeev, B. A. Flowers, J. Vázquez e J. F. Stanton, *J. Chem. Phys.*, **2004**, 121, 11599–11613.

31. Y. J. Bomble, J. Vázquez, M. Kállay, C. Michauk, P. G. Szalay, A. G. Császár, J. Gauss e J. F. Stanton, *J. Chem. Phys.*, **2006**, 125, 64108–8.

32. D. H. Pereira, A. F. Ramos, N. H. Morgon e R. Custodio, *J. Chem. Phys.*, **2011**, 135, 1–14.

33. A. G. Baboul, L. A. Curtiss, P. C. Redfern e K. Raghavachari, *J. Chem. Phys.*, **1999**, 110, 7650–7657.

34. W. J. Stevens, H. Basch e M. Krauss, *J. Chem. Phys.*, **1984**, 81, 6026–6033.

35. C. M. R. Rocha, D. H. Pereira, N. H. Morgon e R. R. Custodio, *J. Chem. Phys.*, **2013**, 139, 184108–184119.

36. R. C. Leal e R. Custodio, *Comput. Theor. Chem.*, **2018**, 3.

37. W. J. Stevens, H. Basch, M. Krauss, W. J. Stevens, H. Basch e M. Krauss, *J. Chem. Phys.*, **1984**, 81, 6026–6033.

38. C. D. S. Silva, D. H. Pereira e R. Custodio, *J. Chem. Phys.*, **2016**, 144, 204118–9.

39. R. Custodio, A. S. P. Gomes, F. R. Sensato e J. M. dos S. Trevas, *J. Comput. Chem.*, **2006**, 27, 1822–1829.

40. G. L. Chinini e R. Custodio, *Int. J. Quantum Chem.*, **2019**, 119, 1–12.

41. B. Ruscic, R. E. Pinzon, G. von Laszewski, D. Kodeboyina, A. Burcat, D. Leahy, D. Montoy e A. F. Wagner, *J. Phys. Conf. Ser.*, **2005**, 16, 561–570.

42. B. Ruscic, R. E. Pinzon, M. L. Morton, G. von Laszevski, S. J. Bittner, S. G. Nijsure, K. A. Amin, M. Minkoff e A. F. Wagner, *J. Phys. Chem. A*, **2004**, 108, 9979–9997.

43. B. Ruscic, *Int. J. Quantum Chem.*, **2014**, 114, 1097–1101.

44. B. Ruscic, R. E. Pinzon, G. Von Laszewski, D. Kodeboyina, A. Burcat, D. Leahy, D. Montoya e A. F. Wagner, 561.

45. L. Goerigk e S. Grimme, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2011**, 13, 6670–6688.

46. J. P. Perdew, K. Schmidt, J. P. Perdew e K. Schmidt, *AIP Conf. Proc.*, **2001**, 577, 1–20.

47. M. Dubecký, L. Mitas e P. Jurec, *Chem. Rev.*, **2016**, 116, 5188–5215.

48. M. Schreiber, M. R. Silva-junior, S. P. A. Sauer, W. Thiel, M. Schreiber, M. R. Silva-junior, S. P. A. Sauer e W. Thiel, *J. Chem. Phys.*, **2008**, 128, 134110–

134135.

49. P. L. Fast, C. Corchado e D. G. Truhlar, *J. Phys. Chem. A*, **1999**, 103, 5129–5136.

50. P. L. Fast e D. G. Truhlar, *J. Phys. Chem. A*, **2000**, 104, 6111–6116.

51. L. A. Curtiss e K. Raghavachari, *J. Chem. Phys.*, **1991**, 94, 7221–7230.

52. C. de S. Silva e R. Custodio, *Theor. Chem. Acc.*, **2018**, 137, 1–9.

53. P. E. M. Siegbahn, M. Svensson, P. J. E. Boussard, P. E. M. Siegbahn, M. Svensson e P. J. E. Boussard, *J. Chem. Phys.*, **1995**, 102, 5377–5386.

54. I. Rossi e D. G. Truhlar, *Chem. Phys. Lett.*, **1995**, 234, 64–70.

55. K. A. Peterson, D. E. Woon, T. H. Dunning, K. A. Peterson, D. E. Woon e T. H. Dunning, *J. Chem. Phys.*, **1994**, 100, 7410–7415.

56. M. S. Gordon, *Chem. Phys. Lett.*, **1980**, 76, 163–168.

57. J. Murilo, S. Trevas e R. Custodio, *J. Mol. Struct.*, **2001**, 539, 17–27.

58. H. F. D. E. Souza, P. H. Guadagnini, R. Custodio e J. D. Goddard, *J. Comput. Chem.*, **2000**, 21, 1119–1131.

59. J. A. Montgomery, J. W. Ochterski e G. A. Petersson, *J. Chem. Phys.*, **1994**, 101, 5900–5909.

60. M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. V Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. J. A. Montgomery, J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. J. Bearpark, J. J. Heyd, E. N. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. A. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. P. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman e D. J. Fox, **2009**.

61. P. J. Linstrom e W. G. Mallard, *J. Chem. Eng. Data*, **2001**, 46, 1059–1063.

62. M. E. Harding, J. Vázquez, B. Ruscic, A. K. Wilson, J. Gauss e J. F. Stanton, *J. Chem. Phys.*, **2008**, 128, 114111–15.

63. B. Ruscic, R. E. Pinzon, M. L. Morton, G. Von Laszevski, S. J. Bittner, S. G. Nijsure, K. A. Amin, M. Minkoff e A. F. Wagner, **2004**, 9979–9997.

64. J. P. Porterfield, D. H. Bross, B. Ruscic, J. H. Thorpe, T. Lam, J. H. Baraban, J. F. Stanton, J. W. Daily e G. B. Ellison, *J. Phys. Chem. A*, **2017**.

65. W. S. Ohlinger, P. E. Klunzinger, B. J. Deppmeier e W. J. Hehre, *J. Phys. Chem. A*, **2009**, 113, 2165–2175.

66. Y.-Y. Chuang e D. G. Truhlar, *J. Phys. Chem. A*, **1999**, 103, 651.

67. E. F. Valeev, W. D. Allen, R. Hernandez, C. D. Sherrill e H. F. Schaefer, *J. Chem. Phys.*, **2003**, 118, 8594–8610.

68. A. Buczek, T. Kupka, M. A. Broda e A. Zyla, *J. Mol. Model.*, **2016**, 22, 1–10.

69. A. Halkier, T. Helgaker, P. Jørgensen, W. Klopper, H. Koch, J. Olsen e A. K. Wilson, *Chem. Phys. Lett.*, **1998**, 286, 243–252.

70. T. Helgaker, W. Klopper, H. Koch e J. Noga, *J. Chem. Phys.*, **1997**, 106, 9639–9646.

71. A. J. C. Varandas, M. Martínez González, L. A. Montero-Cabrera e J. M. Garcia de la Vega, *Chem. - A Eur. J.*, **2017**, 23, 9122–9129.

72. F. N. N. Pansini, A. C. Neto e A. J. C. Varandas, *J. Phys. Chem. A*, **2015**, 119, 1208–1217.

73. M. Okoshi, T. Atsumi e H. Nakai, *J. Comput. Chem.*, **2015**, 36, 1075–1082.

74. F. Jensen, *J. Chem. Phys.*, **2001**, 115, 9113–9125.

75. F. Jensen, *J. Chem. Phys.*, **2002**, 116, 7372–7379.

76. A. Karton e J. M. L. Martin, *Theor. Chem. Acc.*, **2006**, 115, 330–333.

77. J. Cioslowski, M. Schimeczek, G. Liu e V. Stoyanov, *J. Chem. Phys.*, **2000**, 113, 9377–9389.

78. B. He, H. Zhou, F. Yang e W.-K. Li, *Open J. Phys. Chem.*, **2015**, 5, 71–86.

79. A. J. C. Varandas, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **2018**, 69, 177–203.

80. M. T. Caldeira e R. Custodio, *J. Mol. Model*, **2019**, 62, 1–12.

81. C. Lee, W. Yang e R. G. Parr, *Phys. Rev. B*, **1988**, 37, 785–789.

82. J. P. Perdew e M. Ernzerhof, *J. Chem. Phys.*, **1996**, 109, 9982–9985.

83. A. D. Boese e J. M. L. Martin, *J. Chem. Phys.*, **2004**, 121, 3405–3416.

84. Y. Zhao e D. G. Truhlar, *Theor. Chem. Acc.*, **2008**, 120, 215–241.

85. L. Goerigk e S. Grimme, *J. Chem. Theory Comput.*, **2011**, 7, 291–309.

86. F. Jensen, *Theor. Chem. Acc.*, **2005**, 113, 267–273.

87. P. Hohenberg e W. Kohn, *Phys. Rev.*, **1964**, 136, 864–871.

88. W. Khon e L. J. Sham, *Phys. Rev.*, **1965**, 140, 1133–1138.

89. S. Grimme, *J. Chem. Phys.*, **2006**, 124, 34108–16.

90. S. H. Vosko e L. Wilk, *Phys. Rev. B*, **1980**, 22, 3812–3815.

91. A. D. Becke, *J. Chem. Phys.*, **1993**, 98, 5648–5652.

92. D. J. Tozer, N. C. Handy, D. J. Tozer e N. C. Handy, *J. Chem. Phys.*, **1998**, 109, 10180–10189.

93. E. A. B. Kantchev, T. B. Norsten e M. B. Sullivan, *Procedia Comput. Sci.*, **2011**, 4, 1157–1166.

94. N. Mardirossian e M. Head-gordon, *Mol. Phys.*, **2017**, 115, 2315–2372.

95. Y. Wang, X. Jin, H. S. Yu, D. G. Truhlar e X. He, *PNAS*, **2017**, 114, 8487–8492.

96. A. Gorling e M. Levy, *Phys. Rev. A*, **1994**, 50, 196–204.

97. A. Gorling e M. Levy, *Phys. Rev. B*, **1993**, 47, 105–113.

98. I. Adler, C. Papadimitriou e A. Rubinstein, in *Integer Programming e Combinatorial Optimization. IPCO 2014. Lecture Notes in Computer Science*, **2014**, pp. 13–24.

99. W. J. Stevens, M. Krauss, H. Basch e P. G. Jasien, *Can. J. Chem.*, **1992**, 70, 612–630.

100. X. Cao e M. Dolg, *J. Mol. Struct.*, **2002**, 581, 139–147.

101. X. Cao e M. Dolg, *J. Chem. Phys.*, **2001**, 115, 7348–7355.

102. J. Yang, L. Z. Tan e A. M. Rappe, *Phys. Rev. B*, **2018**, 97, 85130–9.

103. H. H. Khalid, S. Erkan e N. Bulut, *J. Phys. Chem. Funct. Mater.*, **2019**, 2, 40–42.

104. J. R. Trail e R. J. Needs, *J. Chem. Phys.*, **2015**, 142, 64110–10.

105. S. Quintino, D. A. Filho, A. Marcos, F. Costa, I. Hernandes, S. Ribeiro, R. Custodio e D. Henrique, *Comput. Theor. Chem.*, **2019**, 1166, 112589.

106. D. H. Pereira, L. C. Ducati, R. Rittner e R. Custodio, *J Mol Model*, **2014**, 20, 3–14.

107. G. Heerdt, D. H. Pereira, R. Custodio e N. H. Morgon, *Comput. Theor. Chem.*, **2015**, 15, 200–5.

108. T. R. Cundari, W. J. Stevens, T. R. Cundari e W. J. Stevens, *J. Chem. Phys.*, **1993**, 98, 5555–5565.

109. P. J. Hay e W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.*, **1985**, 82, 299–310.

110. W. R. Wadt e P. J. Hay, *J. Chem. Phys.*, **1985**, 82, 284–298.

111. P. J. Hay e W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.*, **1985**, 82, 270–283.

112. P. Fuentealba, H. Preuss, H. Stoll e L. VON Szentpaly, *Chem. Phys. Lett.*, **1982**, 89, 418–422.

113. K. L. Schuchardt, B. T. Didier, T. Elsethagen, L. Sun, V. Gurumoorthi, J. Chase, J. Li e T. L. Windus, *J. Chem. Inf. Model*, **2007**, 47, 1045–1052.

114. P. Fuentealba, H. Stoll, L. VON Szentpaly, P. Schwerdtfeger e H. Preuss, *J. Phys. B At. Mol. Phys.*, **1983**, 16, 323–328.

115. M. Dolg, U. Wedig, H. Stoll, H. Preuss e W. Germany, *J. Chem. Phys.*, **1987**, 86, 866–872.

116. N. Leone e R. Custodio, *Theor. Chem. Acc.*, **2020**, 139, 1–9.

117. A. P. Scott e L. Radom, *J. Phys. Chem.*, **1996**, 100, 16502–16513.

118. S. E. Boesch, C. Gu, R. A. Wheeler e A. K. Wilson, *J. Phys. Chem. A*, **2004**, 108, 9213–9217.

119. W. A. Goddard, *Phys. Rev. B*, **1968**, 174, 659–662.

120. T. H. Dunning Jr, *J. Chem. Phys.*, **1989**, 103, 4572–4585.

121. C. M. R. Rocha, D. H. Pereira, N. H. Morgon e R. Custodio, *J. Chem. Phys.*, **2013**, 139, 184108.

APÊNDICE A

Conjunto de funções de base 6-31+(+)G(d) e 6-31+(++)G(d) utilizado no método Taylor-Pople. As funções de base estão formatadas de acordo com programa Gaussian.

```
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
 S   1 1.00       0.000000000000
     0.3600000000D-01  0.10000000000D+01
****
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
 S   1 1.00       0.000000000000
     0.3600000000D-01  0.10000000000D+01
 S   1 1.00       0.000000000000
     8.0358259542D-03  0.10000000000D+01
****
Be 0
 S   6 1.00       0.000000000000
     0.1264585690D+04  0.1944757590D-02
     0.1899368060D+03  0.1483505200D-01
     0.4315908900D+02  0.7209054629D-01
     0.1209866270D+02  0.2371541500D+00
     0.3806323220D+01  0.4691986519D+00
     0.1272890300D+01  0.3565202279D+00
 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
 SP   1 1.00       0.000000000000
     0.2070000000D-01  0.1000000000D+01  0.1000000000D+01
 SP   1 1.00       0.000000000000
     5.2058135942D-03  0.1000000000D+01  0.1000000000D+01
 D   1 1.00       0.000000000000
     0.4000000000D+00  0.1000000000D+01
 ****
Be 0
 S   6 1.00       0.000000000000
     0.1264585690D+04  0.1944757590D-02
     0.1899368060D+03  0.1483505200D-01
     0.4315908900D+02  0.7209054629D-01
     0.1209866270D+02  0.2371541500D+00
     0.3806323220D+01  0.4691986519D+00
```

```
    0.1272890300D+01  0.3565202279D+00
 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
 SP   1 1.00       0.000000000000
    0.2070000000D-01  0.1000000000D+01  0.1000000000D+01
 SP   1 1.00       0.000000000000
    5.2058135942D-03  0.1000000000D+01  0.1000000000D+01
 SP   1 1.00       0.000000000000
    1.3092026656D-03  0.1000000000D+01  0.1000000000D+01
 D   1 1.00       0.000000000000
    0.4000000000D+00  0.1000000000D+01
 ****
 C 0
 S   6 1.00       0.000000000000
    0.3047524880D+04  0.1834737132D-02
    0.4573695180D+03  0.1403732281D-01
    0.1039486850D+03  0.6884262226D-01
    0.2921015530D+02  0.2321844432D+00
    0.9286662960D+01  0.4679413484D+00
    0.3163926960D+01  0.3623119853D+00
 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
 SP   1 1.00       0.000000000000
    0.4380000000D-01  0.1000000000D+01  0.1000000000D+01
 SP   1 1.00       0.000000000000
    1.1370926908D-02  0.1000000000D+01  0.1000000000D+01
 D   1 1.00       0.000000000000
    0.8000000000D+00  0.1000000000D+01
****
C 0
 S   6 1.00       0.000000000000
    0.3047524880D+04  0.1834737132D-02
    0.4573695180D+03  0.1403732281D-01
    0.1039486850D+03  0.6884262226D-01
    0.2921015530D+02  0.2321844432D+00
    0.9286662960D+01  0.4679413484D+00
    0.3163926960D+01  0.3623119853D+00
 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
 SP   1 1.00       0.000000000000
    0.4380000000D-01  0.1000000000D+01  0.1000000000D+01
 SP   1 1.00       0.000000000000
    1.1370926908D-02  0.1000000000D+01  0.1000000000D+01
 SP   1 1.00       0.000000000000
    2.9520086474D-03  0.1000000000D+01  0.1000000000D+01
 D   1 1.00       0.000000000000
    0.8000000000D+00  0.1000000000D+01
****
```

```
N 0
 S   6 1.00       0.000000000000
     0.4173511460D+04  0.1834772160D-02
     0.6274579110D+03  0.1399462700D-01
     0.1429020930D+03  0.6858655181D-01
     0.4023432930D+02  0.2322408730D+00
     0.1282021290D+02  0.4690699481D+00
     0.4390437010D+01  0.3604551991D+00
 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
 SP   1 1.00       0.000000000000
     0.6390000000D-01  0.1000000000D+01  0.1000000000D+01
 SP   1 1.00       0.000000000000
     1.9257563372D-02  0.1000000000D+01  0.1000000000D+01
 D   1 1.00       0.000000000000
     0.8000000000D+00  0.1000000000D+01
****
N 0
 S   6 1.00       0.000000000000
     0.4173511460D+04  0.1834772160D-02
     0.6274579110D+03  0.1399462700D-01
     0.1429020930D+03  0.6858655181D-01
     0.4023432930D+02  0.2322408730D+00
     0.1282021290D+02  0.4690699481D+00
     0.4390437010D+01  0.3604551991D+00
 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
 SP   1 1.00       0.000000000000
     0.6390000000D-01  0.1000000000D+01  0.1000000000D+01
 SP   1 1.00       0.000000000000
     1.9257563372D-02  0.1000000000D+01  0.1000000000D+01
 SP   1 1.00       0.000000000000
     5.8036580130D-03  0.1000000000D+01  0.1000000000D+01
 D   1 1.00       0.000000000000
     0.8000000000D+00  0.1000000000D+01
****
O 0
 S   6 1.00       0.000000000000
     0.5484671660D+04  0.1831074430D-02
     0.8252349460D+03  0.1395017220D-01
     0.1880469580D+03  0.6844507810D-01
     0.5296450000D+02  0.2327143360D+00
     0.1689757040D+02  0.4701928980D+00
     0.5799635340D+01  0.3585208530D+00
 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
 SP   1 1.00       0.000000000000
     0.8450000000D-01  0.1000000000D+01  0.1000000000D+01
```

```
 SP   1 1.00       0.000000000000
     2.6444800083D-02  0.1000000000D+01  0.1000000000D+01
 D   1 1.00       0.000000000000
     0.8000000000D+00  0.1000000000D+01
 ****
O 0
 S   6 1.00       0.000000000000
     0.5484671660D+04  0.1831074430D-02
     0.8252349460D+03  0.1395017220D-01
     0.1880469580D+03  0.6844507810D-01
     0.5296450000D+02  0.2327143360D+00
     0.1689757040D+02  0.4701928980D+00
     0.5799635340D+01  0.3585208530D+00
 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
 SP   1 1.00       0.000000000000
     0.8450000000D-01  0.1000000000D+01  0.1000000000D+01
 SP   1 1.00       0.000000000000
     2.6444800083D-02  0.1000000000D+01  0.1000000000D+01
 SP   1 1.00       0.000000000000
     8.2760645142D-03  0.1000000000D+01  0.1000000000D+01
 D   1 1.00       0.000000000000
     0.8000000000D+00  0.1000000000D+01
 ****
F 0
 S   6 1.00       0.000000000000
     0.7001713090D+04  0.1819616901D-02
     0.1051366090D+04  0.1391607961D-01
     0.2392856900D+03  0.6840532453D-01
     0.6739744530D+02  0.2331857601D+00
     0.2151995730D+02  0.4712674392D+00
     0.7403101300D+01  0.3566185462D+00
 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
 SP   1 1.00       0.000000000000
     1.0760000000D-01  0.1000000000D+01  0.1000000000D+01
 SP   1 1.00       0.000000000000
     3.2326441349D-02  0.1000000000D+01  0.1000000000D+01
 D   1 1.00       0.000000000000
     0.8000000000D+00  0.1000000000D+01
 ****
F 0
 S   6 1.00       0.000000000000
     0.7001713090D+04  0.1819616901D-02
     0.1051366090D+04  0.1391607961D-01
     0.2392856900D+03  0.6840532453D-01
     0.6739744530D+02  0.2331857601D+00
     0.2151995730D+02  0.4712674392D+00
     0.7403101300D+01  0.3566185462D+00
 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
 SP   1 1.00       0.000000000000
    1.0760000000D-01  0.1000000000D+01  0.1000000000D+01
 SP   1 1.00       0.000000000000
    3.2326441349D-02  0.1000000000D+01  0.1000000000D+01
 SP   1 1.00       0.000000000000
    9.7118848542D-03  0.1000000000D+01  0.1000000000D+01
 D   1 1.00       0.000000000000
    0.8000000000D+00  0.1000000000D+01
 ****
Al 0
 S   6 1.00       0.000000000000
    0.1398310000D+05  0.1942669947D-02
    0.2098750000D+04  0.1485989959D-01
    0.4777050000D+03  0.7284939800D-01
    0.1343600000D+03  0.2468299932D+00
    0.4287090000D+02  0.4872579866D+00
    0.1451890000D+02  0.3234959911D+00
 SP   6 1.00       0.000000000000
    0.2396680000D+03 -0.2926190028D-02  0.4602845582D-02
    0.5744190000D+02 -0.3740830036D-01  0.3319896813D-01
    0.1828590000D+02 -0.1144870011D+00  0.1362818692D+00
    0.6599140000D+01  0.1156350011D+00  0.3304756828D+00
    0.2490490000D+01  0.6125950058D+00  0.4491455689D+00
    0.9445450000D+00  0.3937990037D+00  0.2657037450D+00
 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
 SP   1 1.00       0.000000000000
    0.3180000000D-01  0.1000000000D+01  0.1000000000D+01
 SP   1 1.00       0.000000000000
    1.8168914634D-02  0.1000000000D+01  0.1000000000D+01
 D   1 1.00       0.000000000000
    0.3250000000D+00  0.1000000000D+01
 ****
Al 0
 S   6 1.00       0.000000000000
    0.1398310000D+05  0.1942669947D-02
    0.2098750000D+04  0.1485989959D-01
    0.4777050000D+03  0.7284939800D-01
    0.1343600000D+03  0.2468299932D+00
    0.4287090000D+02  0.4872579866D+00
    0.1451890000D+02  0.3234959911D+00
 SP   6 1.00       0.000000000000
    0.2396680000D+03 -0.2926190028D-02  0.4602845582D-02
    0.5744190000D+02 -0.3740830036D-01  0.3319896813D-01
    0.1828590000D+02 -0.1144870011D+00  0.1362818692D+00
    0.6599140000D+01  0.1156350011D+00  0.3304756828D+00
    0.2490490000D+01  0.6125950058D+00  0.4491455689D+00
    0.9445450000D+00  0.3937990037D+00  0.2657037450D+00
 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
 SP   1 1.00       0.000000000000
    0.3180000000D-01  0.1000000000D+01  0.1000000000D+01
 SP   1 1.00       0.000000000000
    1.8168914634D-02  0.1000000000D+01  0.1000000000D+01
 SP   1 1.00       0.000000000000
    1.0380800596D-02  0.1000000000D+01  0.1000000000D+01
 D   1 1.00       0.000000000000
    0.3250000000D+00  0.1000000000D+01
 ****
Si 0
 S   6 1.00       0.000000000000
    0.1611590000D+05  0.1959480216D-02
    0.2425580000D+04  0.1492880164D-01
    0.5538670000D+03  0.7284780801D-01
    0.1563400000D+03  0.2461300271D+00
    0.5006830000D+02  0.4859140535D+00
    0.1701780000D+02  0.3250020358D+00
 SP   6 1.00       0.000000000000
    0.2927180000D+03 -0.2780941415D-02  0.4438264521D-02
    0.6987310000D+02 -0.3571461817D-01  0.3266793328D-01
    0.2233630000D+02 -0.1149850585D+00  0.1347211372D+00
    0.8150390000D+01  0.9356344760D-01  0.3286783348D+00
    0.3134580000D+01  0.6030173068D+00  0.4496404580D+00
    0.1225430000D+01  0.4189592131D+00  0.2613722662D+00
 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
 SP   1 1.00       0.000000000000
    0.3310000000D-01  0.1000000000D+01  0.1000000000D+01
 SP   1 1.00       0.000000000000
    1.4075714732D-02  0.1000000000D+01  0.1000000000D+01
 D   1 1.00       0.000000000000
    0.4500000000D+00  0.1000000000D+01
 ****
Si 0
 S   6 1.00       0.000000000000
    0.1611590000D+05  0.1959480216D-02
    0.2425580000D+04  0.1492880164D-01
    0.5538670000D+03  0.7284780801D-01
    0.1563400000D+03  0.2461300271D+00
    0.5006830000D+02  0.4859140535D+00
    0.1701780000D+02  0.3250020358D+00
 SP   6 1.00       0.000000000000
    0.2927180000D+03 -0.2780941415D-02  0.4438264521D-02
    0.6987310000D+02 -0.3571461817D-01  0.3266793328D-01
    0.2233630000D+02 -0.1149850585D+00  0.1347211372D+00
    0.8150390000D+01  0.9356344760D-01  0.3286783348D+00
    0.3134580000D+01  0.6030173068D+00  0.4496404580D+00
    0.1225430000D+01  0.4189592131D+00  0.2613722662D+00
 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
 SP   1 1.00       0.000000000000
```

```
    0.3310000000D-01  0.1000000000D+01  0.1000000000D+01
 SP   1 1.00       0.000000000000
    1.4075714732D-02  0.1000000000D+01  0.1000000000D+01
 SP   1 1.00       0.000000000000
    5.9856720607D-03  0.1000000000D+01  0.1000000000D+01
 D   1 1.00       0.000000000000
    0.4500000000D+00  0.1000000000D+01
 ****
P 0
 S   6 1.00       0.000000000000
    0.1941330000D+05  0.1851598923D-02
    0.2909420000D+04  0.1420619174D-01
    0.6613640000D+03  0.6999945928D-01
    0.1857590000D+03  0.2400788603D+00
    0.5919430000D+02  0.4847617180D+00
    0.2003100000D+02  0.3351998050D+00
 SP   6 1.00       0.000000000000
    0.3394780000D+03 -0.2782170105D-02  0.4564616191D-02
    0.8101010000D+02 -0.3604990135D-01  0.3369357188D-01
    0.2587800000D+02 -0.1166310044D+00  0.1397548834D+00
    0.9452210000D+01  0.9683280364D-01  0.3393617168D+00
    0.3665660000D+01  0.6144180231D+00  0.4509206237D+00
    0.1467460000D+01  0.4037980152D+00  0.2385858009D+00
 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
 SP   1 1.00       0.000000000000
    0.3480000000D-01  0.1000000000D+01  0.1000000000D+01
 SP   1 1.00       0.000000000000
    1.2130816164D-02  0.1000000000D+01  0.1000000000D+01
 D   1 1.00       0.000000000000
    0.5500000000D+00  0.1000000000D+01
 ****
P 0
 S   6 1.00       0.000000000000
    0.1941330000D+05  0.1851598923D-02
    0.2909420000D+04  0.1420619174D-01
    0.6613640000D+03  0.6999945928D-01
    0.1857590000D+03  0.2400788603D+00
    0.5919430000D+02  0.4847617180D+00
    0.2003100000D+02  0.3351998050D+00
 SP   6 1.00       0.000000000000
    0.3394780000D+03 -0.2782170105D-02  0.4564616191D-02
    0.8101010000D+02 -0.3604990135D-01  0.3369357188D-01
    0.2587800000D+02 -0.1166310044D+00  0.1397548834D+00
    0.9452210000D+01  0.9683280364D-01  0.3393617168D+00
    0.3665660000D+01  0.6144180231D+00  0.4509206237D+00
    0.1467460000D+01  0.4037980152D+00  0.2385858009D+00
 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
 SP   1 1.00       0.000000000000
    0.3480000000D-01  0.1000000000D+01  0.1000000000D+01
 SP   1 1.00       0.000000000000
```

```
    1.2130816164D-02  0.1000000000D+01  0.1000000000D+01
 SP   1 1.00       0.000000000000
    4.2286408274D-03  0.1000000000D+01  0.1000000000D+01
 D   1 1.00       0.000000000000
    0.5500000000D+00  0.1000000000D+01
 ****
S 0
 S   6 1.00       0.000000000000
    0.2191710000D+05  0.1869240849D-02
    0.3301490000D+04  0.1423030646D-01
    0.7541460000D+03  0.6969623166D-01
    0.2127110000D+03  0.2384871083D+00
    0.6798960000D+02  0.4833072195D+00
    0.2305150000D+02  0.3380741536D+00
 SP   6 1.00       0.000000000000
    0.4237350000D+03 -0.2376770499D-02  0.4061009982D-02
    0.1007100000D+03 -0.3169300665D-01  0.3068129986D-01
    0.3215990000D+02 -0.1133170238D+00  0.1304519994D+00
    0.1180790000D+02  0.5609001177D-01  0.3272049985D+00
    0.4631100000D+01  0.5922551243D+00  0.4528509980D+00
    0.1870250000D+01  0.4550060955D+00  0.2560419989D+00
 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
 SP   1 1.00       0.000000000000
    0.4050000000D-01  0.1000000000D+01  0.1000000000D+01
 SP   1 1.00       0.000000000000
    1.3999248935D-02  0.1000000000D+01  0.1000000000D+01
 D   1 1.00       0.000000000000
    0.6500000000D+00  0.1000000000D+01
 ****
S 0
 S   6 1.00       0.000000000000
    0.2191710000D+05  0.1869240849D-02
    0.3301490000D+04  0.1423030646D-01
    0.7541460000D+03  0.6969623166D-01
    0.2127110000D+03  0.2384871083D+00
    0.6798960000D+02  0.4833072195D+00
    0.2305150000D+02  0.3380741536D+00
 SP   6 1.00       0.000000000000
    0.4237350000D+03 -0.2376770499D-02  0.4061009982D-02
    0.1007100000D+03 -0.3169300665D-01  0.3068129986D-01
    0.3215990000D+02 -0.1133170238D+00  0.1304519994D+00
    0.1180790000D+02  0.5609001177D-01  0.3272049985D+00
    0.4631100000D+01  0.5922551243D+00  0.4528509980D+00
    0.1870250000D+01  0.4550060955D+00  0.2560419989D+00
 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
 SP   1 1.00       0.000000000000
    0.4050000000D-01  0.1000000000D+01  0.1000000000D+01
 SP   1 1.00       0.000000000000
    1.3999248935D-02  0.1000000000D+01  0.1000000000D+01
 SP   1 1.00       0.000000000000
```

```
    4.8389869321D-03  0.1000000000D+01  0.1000000000D+01
 D   1 1.00       0.000000000000
    0.6500000000D+00  0.1000000000D+01
 ****
Cl 0
 S   6 1.00       0.000000000000
    0.2518010000D+05  0.1832959848D-02
    0.3780350000D+04  0.1403419883D-01
    0.8604740000D+03  0.6909739426D-01
    0.2421450000D+03  0.2374519803D+00
    0.7733490000D+02  0.4830339599D+00
    0.2624700000D+02  0.3398559718D+00
 SP   6 1.00       0.000000000000
    0.4917650000D+03 -0.2297391417D-02  0.3989400879D-02
    0.1169840000D+03 -0.3071371894D-01  0.3031770668D-01
    0.3741530000D+02 -0.1125280694D+00  0.1298800286D+00
    0.1378340000D+02  0.4501632776D-01  0.3279510723D+00
    0.5452150000D+01  0.5893533634D+00  0.4535271000D+00
    0.2225880000D+01  0.4652062868D+00  0.2521540556D+00
 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
 SP   1 1.00       0.000000000000
    0.4830000000D-01  0.1000000000D+01  0.1000000000D+01
 SP   1 1.00       0.000000000000
    1.6353140750D-02  0.1000000000D+01  0.1000000000D+01
 D   1 1.00       0.000000000000
    0.7500000000D+00  0.1000000000D+01
 ****
Cl 0
 S   6 1.00       0.000000000000
    0.2518010000D+05  0.1832959848D-02
    0.3780350000D+04  0.1403419883D-01
    0.8604740000D+03  0.6909739426D-01
    0.2421450000D+03  0.2374519803D+00
    0.7733490000D+02  0.4830339599D+00
    0.2624700000D+02  0.3398559718D+00
 SP   6 1.00       0.000000000000
    0.4917650000D+03 -0.2297391417D-02  0.3989400879D-02
    0.1169840000D+03 -0.3071371894D-01  0.3031770668D-01
    0.3741530000D+02 -0.1125280694D+00  0.1298800286D+00
    0.1378340000D+02  0.4501632776D-01  0.3279510723D+00
    0.5452150000D+01  0.5893533634D+00  0.4535271000D+00
    0.2225880000D+01  0.4652062868D+00  0.2521540556D+00
 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
 SP   1 1.00       0.000000000000
    0.4830000000D-01  0.1000000000D+01  0.1000000000D+01
 SP   1 1.00       0.000000000000
    1.6353140750D-02  0.1000000000D+01  0.1000000000D+01
 SP   1 1.00       0.000000000000
    5.5367538798D-03  0.1000000000D+01  0.1000000000D+01
 D   1 1.00       0.000000000000
```

0.7500000000D+00 0.1000000000D+01

APÊNDICE B

Resultados da etapa de validação do método CBS-QB3-Taylor, descrição da entalpia padrão de formação ($\Delta_f H^0$), afinidade eletrônica (AE^0), potencial de ionização (PI^0), e entalpia padrão de formação de íons.

Tabela 19: Erros (teórico – experimental) e estatística de erros, estimados de acordo com o método CBS-QB3-Taylor, para entalpia padrão de formação e erro experimental para espécies neutras do primeiro e segundo período (kcal mol^{-1}).

	Erro	Esquerda				Direita			
Espécie	Exp.[a]	Eq.35	Eq.36	Eq.37	Eq.38	Eq.39	Eq.40	Eq.41	Eq.42
CO_2	0,00	0,49	0,37	-0,27	-0,22	-0,79	-2,13	-0,27	-0,23
SO_2	0,05	-2,39	-2,34	-2,85	-2,72	6,05	7,32	-2,85	-2,73
HF	0,01	0,37	0,36	0,06	0,05	-0,62	0,02	0,06	0,07
H_2O	0,01	-0,13	-0,14	-0,31	-0,33	-0,47	0,56	-0,31	-0,31
OCS	n/a	-1,72	-1,84	-1,62	-1,58	0,84	1,39	-1,62	-1,66
CO	0,01	0,43	0,36	0,00	0,02	-1,00	-1,02	0,00	0,02
$H_2C{=}O$	0,02	0,05	0,00	-0,22	-0,22	-1,05	-0,52	-0,22	-0,21
HCl	0,00	0,60	0,59	0,62	0,61	0,06	1,33	0,62	0,62
CH_4	0,01	0,14	0,14	-0,03	-0,07	-2,01	-0,96	-0,03	-0,02
HOCl	0,01	0,19	0,13	0,52	0,50	1,49	3,72	0,52	0,46
FCl	0,01	1,88	1,84	2,08	2,07	3,01	4,86	2,08	2,04
NH_3	0,01	0,05	0,05	0,13	0,10	0,69	1,51	0,13	0,12
H_2S	0,20	-0,25	-0,24	0,05	0,02	0,08	2,35	0,05	0,02
F2	0,00	0,93	0,84	1,50	1,47	1,38	2,79	1,50	1,41
Cl_2	0,00	1,70	1,64	2,08	2,06	2,88	5,69	2,08	2,02
O_2	0,00	0,83	0,72	1,04	1,05	2,59	2,18	1,04	0,99
N_2	0,00	1,07	1,01	1,08	1,11	3,54	2,33	1,08	1,08
SO	0,30	-0,01	-0,05	0,35	0,37	5,03	5,97	0,35	0,31
PH_3	0,40	0,85	0,88	1,61	1,57	3,40	6,01	1,61	1,56
NO_2	0,02	-0,82	-1,02	0,17	0,19	5,66	4,95	0,17	0,02
$H_2C{=}CH_2$	0,03	-0,31	-0,34	-0,52	-0,54	-1,73	-1,43	-0,52	-0,49
N_2O	0,02	-0,34	-0,51	-0,10	-0,07	3,09	1,63	-0,10	-0,16
NO	0,02	0,24	0,15	0,98	0,98	4,12	4,28	0,98	0,89
ClCN	0,11	0,37	0,27	0,41	0,44	3,07	3,00	0,41	0,39
O_3	0,01	-3,67	-3,99	-1,12	-1,11	8,74	8,34	-1,12	-1,46
CH_3	0,02	0,23	0,24	-0,01	-0,03	-1,45	-0,96	-0,01	0,02
C_2H_2	0,03	-0,29	-0,34	-0,78	-0,77	-1,80	-2,88	-0,78	-0,73
CS	n/a	-1,30	-1,38	-0,34	-0,35	4,06	5,72	-0,34	-0,47
CH	0,02	-0,68	-0,68	-0,37	-0,38	0,34	0,68	-0,37	-0,39
Máximo[b]	0,40	1,88	1,84	2,08	2,07	8,74	8,34	2,08	2,04
Mínimo[b]	0,00	-3,67	-3,99	-2,85	-2,72	-2,01	-2,88	-2,85	-2,73
EMA[c]	0,05	0,77	0,78	0,73	0,72	2,45	2,98	1,18	0,72
Média[d]	0,05	-0,05	-0,11	0,14	0,15	1,70	2,30	-0,63	0,11
Std.[e]	0,10	1,14	1,17	1,04	1,02	2,73	2,97	1,38	1,03

a. Erro experimental.
b. Erro máximo e mínimo.
c. Erro médio absoluto.
d. Média aritmética.

e. Desvio padrão.

Tabela 20: Erros (teórico – experimental) e estatística de erros, estimados de acordo com o método CBS-QB3-Taylor, para afinidade eletrônica e erro experimental (kcal mol^{-1}).

	Erro	Esquerda				Direita			
Espécie	Exp.[a]	Eq.35	Eq.36	Eq.37	Eq.38	Eq.39	Eq.40	Eq.41	Eq.42
NO	0,23	0,10	0,12	0,12	0,15	-9,27	-9,05	0,12	0,13
CH_3	0,69	-0,65	-0,65	-0,90	-0,88	-9,35	-9,42	-0,90	-0,86
NH	0,09	-1,16	-1,20	-1,28	-1,29	-18,59	-18,45	-1,28	-1,28
O_2	0,14	0,63	0,66	0,51	0,53	-8,81	-10,07	0,51	0,53
CH_2	0,14	0,51	0,52	0,15	0,18	-8,39	-8,69	0,15	0,20
NH_2	0,12	-0,62	-0,71	-0,55	-0,57	-17,29	-16,91	-0,55	-0,57
PH	0,14	-2,12	-2,12	-2,12	-2,10	-5,33	-5,05	-2,12	-2,12
PO	0,23	-1,09	-1,13	-1,00	-0,99	-6,29	-5,62	-1,00	-1,02
SiH_2	0,51	-1,54	-1,53	-1,42	-1,40	-2,89	-1,64	-1,42	-1,43
CH	0,46	-1,27	-1,28	-0,95	-0,95	-8,32	-7,62	-0,95	-0,98
PH_2	0,14	-1,41	-1,40	-1,43	-1,40	-4,03	-4,15	-1,43	-1,41
SiH	0,20	-1,56	-1,55	-1,40	-1,39	-2,71	-1,54	-1,40	-1,42
SiH_3	0,60	-0,26	-0,23	-0,42	-0,37	-1,35	-1,19	-0,42	-0,39
S_2	0,35	-0,39	-0,37	-0,11	-0,07	-0,50	-0,86	-0,11	-0,12
OH	n/a	0,41	0,25	0,82	0,78	-17,90	-17,81	0,82	0,75
OF	0,14	1,13	1,13	1,45	1,47	-8,33	-8,97	1,45	1,45
SH	n/a	-0,22	-0,21	-0,14	-0,12	-2,80	-3,15	-0,14	-0,13
Cl_2	0,46	-1,48	-1,43	-1,25	-1,22	-1,97	-0,73	-1,25	-1,25
C_2	0,18	-4,13	-4,15	-2,10	-2,08	-0,50	1,21	-2,10	-2,29
CN	0,12	-6,15	-6,25	-0,29	-0,32	14,34	14,40	-0,29	-0,82
C	0,00	-0,87	-0,89	-0,55	-0,56	-7,06	-6,77	-0,55	-0,59
O	0,00	0,56	0,53	0,53	0,53	-17,52	-17,61	0,53	0,53
F	0,00	1,10	0,92	1,65	1,59	-16,14	-16,62	1,65	1,55
Al	0,00	-1,67	-1,67	-1,57	-1,56	-2,95	-1,85	-1,57	-1,59
Si	0,00	-1,24	-1,23	-1,00	-0,99	-1,34	-0,73	-1,00	-1,02
P	0,00	-2,44	-2,46	-2,69	-2,68	-7,84	-6,89	-2,69	-2,68
S	0,00	0,32	0,32	0,37	0,38	-3,09	-2,78	0,37	0,36
Cl	n/a	-0,43	-0,41	-0,16	-0,15	-2,27	-2,52	-0,16	-0,18
Máximo[b]	0,69	1,13	1,13	1,65	1,59	14,34	14,40	1,65	1,55
Mínimo[b]	0,00	-6,15	-6,25	-2,69	-2,68	-18,59	-18,45	-2,69	-2,68
EMA[c]	0,20	1,27	1,26	0,96	0,95	7,40	7,23	1,56	0,99
Média[d]	0,20	-0,93	-0,94	-0,56	-0,55	-6,38	-6,11	-1,05	-0,59
Std.[e]	0,20	1,55	1,55	1,05	1,04	6,97	7,16	1,74	1,05

a. Erro experimental.
b. Erro máximo e mínimo.
c. Erro médio absoluto.
d. Média aritmética.
e. Desvio padrão.

Tabela 21: Erros (teórico – experimental) e estatística de erros, estimados de acordo com o método CBS-QB3-Taylor, para potencial de ionização e erro experimental (kcal mol^{-1}).

	Erro	Esquerda				Direita			
Espécie	Exp.[a]	Eq.35	Eq.36	Eq.37	Eq.38	Eq.39	Eq.40	Eq.41	Eq.42
S_2	0,35	-0,95	-0,94	-0,43	-0,40	1,73	1,62	-0,43	-0,47
PH_2	0,05	0,05	0,08	0,20	0,22	0,06	0,67	0,20	0,20
PH_3	0,05	0,19	0,22	-0,01	0,04	-0,18	-0,60	-0,01	0,03
PH	0,18	0,35	0,37	0,54	0,56	0,53	1,33	0,54	0,53
NH_3	0,46	1,12	1,14	1,31	1,33	0,79	0,72	1,31	1,31
SH	0,02	-0,39	-0,37	-0,24	-0,21	-0,47	-0,04	-0,24	-0,25
CH_2	0,07	-0,09	-0,07	-0,10	-0,08	-0,37	-0,12	-0,10	-0,09
SH_2	0,28	0,68	0,71	0,80	0,83	1,05	0,92	0,80	0,81
$H_2C{=}CH_2$	0,01	1,86	1,92	1,29	1,31	-0,13	-0,50	1,29	1,36

P_2	n/a	1,78	1,85	1,40	1,44	-0,57	-0,86	1,40	1,49
SiH_4	2,31	0,00	-0,01	0,10	0,11	0,21	0,00	0,10	0,09
NH_2	1,15	1,61	1,63	1,68	1,71	1,21	1,05	1,68	1,69
CS	0,23	-5,35	-5,43	0,00	0,01	18,57	17,57	0,00	-0,45
HCCH	0,05	1,38	1,43	1,27	1,28	0,91	1,13	1,27	1,30
Cl_2	0,07	-0,94	-0,94	-0,34	-0,32	1,59	1,48	-0,34	-0,39
O_2	0,00	0,25	0,27	0,03	0,07	-1,61	-1,76	0,03	0,05
H_2O	0,05	0,86	0,88	1,27	1,28	0,32	0,40	1,27	1,24
CH_4	0,23	0,02	0,03	0,04	0,05	0,56	0,17	0,04	0,04
ClF	0,23	-0,98	-0,97	-0,19	-0,16	0,74	1,07	-0,19	-0,24
OH	0,05	0,63	0,65	0,92	0,94	-0,05	0,33	0,92	0,91
NH	4,61	-2,56	-2,55	-1,78	-1,78	-0,61	0,20	-1,78	-1,85
CO	0,01	-2,86	-2,91	-0,25	-0,23	8,93	8,06	-0,25	-0,47
N_2	0,18	-0,31	-0,35	0,05	0,06	0,12	0,53	0,05	-0,01
FH	0,92	1,27	1,28	1,73	1,74	0,96	0,90	1,73	1,71
B	0,00	-2,17	-2,18	-1,61	-1,61	-0,16	0,46	-1,61	-1,67
C	n/a	-1,21	-1,20	-0,58	-0,57	0,70	1,61	-0,58	-0,64
N	n/a	-0,91	-0,90	-0,23	-0,22	1,06	1,95	-0,23	-0,28
O	n/a	0,09	0,10	0,29	0,31	-0,97	0,01	0,29	0,27
F	n/a	0,41	0,43	0,66	0,68	-0,26	0,01	0,66	0,64
Ne	0,00	0,51	0,52	0,94	0,95	0,55	0,30	0,94	0,91
Al	n/a	0,51	0,52	0,39	0,42	-0,47	0,45	0,39	0,41
Si	n/a	0,01	0,03	0,22	0,25	0,27	1,61	0,22	0,21
P	n/a	-0,04	-0,02	0,27	0,29	1,06	1,70	0,27	0,25
S	n/a	0,09	0,10	0,03	0,06	-1,66	-0,53	0,03	0,03
Cl	n/a	-0,03	-0,03	0,22	0,24	-0,14	0,52	0,22	0,19
Ar	0,02	0,13	0,14	0,60	0,60	1,12	1,35	0,60	0,55
Máximo[b]	4,61	1,86	1,92	1,73	1,74	18,57	17,57	1,73	1,71
Mínimo[b]	0,00	-5,35	-5,43	-1,78	-1,78	-1,66	-1,76	-1,78	-1,85
EMA[c]	0,55	0,91	0,92	0,61	0,62	1,41	1,46	0,94	0,64
Média[d]	0,55	-0,14	-0,13	0,29	0,31	0,98	1,21	-0,32	0,26
Std.[e]	1,14	1,41	1,43	0,79	0,79	3,44	3,18	1,14	0,82

a. Erro experimental.
b. Erro máximo e mínimo.
c. Erro médio absoluto.
d. Média aritmética.
e. Desvio padrão.

Tabela 22: Erros (teórico – experimental) e estatística de erros, estimados de acordo com o método CBS-QB3-Taylor, para entalpia padrão de formação e erro experimental de íons (kcal mol^{-1}).

	Erro	Esquerda				Direita			
Espécie	Exp.[a]	Eq.35	Eq.36	Eq.37	Eq.38	Eq.39	Eq.40	Eq.41	Eq.42
H_3^+	0,00	-0,65	-0,65	-0,34	-0,37	-0,60	0,49	-0,34	-0,37
$CH_3CH_2O^-$	0,12	-0,81	-0,87	-1,31	-1,36	0,74	2,42	-1,31	-1,29
ClO^-	0,03	1,15	1,07	1,61	1,57	11,34	13,38	1,61	1,52
$OCHO^-$	0,13	-1,24	-1,34	-1,79	-1,79	2,96	2,98	-1,79	-1,79
NNH^+	0,16	0,99	0,93	1,32	1,35	3,16	2,61	1,32	1,30
CH_5^+	0,11	-0,04	-0,04	-0,09	-0,12	-1,69	-0,69	-0,09	-0,08
CHC^-	0,04	-2,28	-2,39	-2,41	-2,43	2,86	1,40	-2,41	-2,43
$CH_3CH_2^-$	0,21	-1,09	-1,12	-1,23	-1,29	2,83	3,80	-1,23	-1,24
$HOCO^+$	0,11	0,99	0,90	0,29	0,35	-1,74	-2,51	0,29	0,35
CH_2CH^+	0,14	-0,11	-0,14	-0,58	-0,56	-1,77	-2,61	-0,58	-0,51
HOO^-	0,08	-1,19	-1,27	-0,73	-0,78	11,80	13,59	-0,73	-0,83
CF_3^+	0,11	3,02	2,95	1,47	1,55	-5,37	-6,64	1,47	1,64
$HClH^+$	0,26	0,49	0,52	0,75	0,75	0,41	2,37	0,75	0,74
NNN^+	0,21	-3,97	-4,17	2,26	2,21	23,16	23,17	2,26	1,69
$CH_2NH_2^+$	0,16	0,56	0,55	0,71	0,71	0,70	1,15	0,71	0,71

$(CH_2CH_2)OH^+$	0,16	0,32	0,27	-0,26	-0,26	-3,59	-2,73	-0,26	-0,20
HFH^+	0,21	0,55	0,54	0,31	0,31	-2,58	-1,81	0,31	0,33
FCF^+	0,19	1,82	1,77	0,96	1,02	-3,00	-3,88	0,96	1,06
$FClF^+$	0,41	1,84	1,79	2,34	2,37	3,06	6,40	2,34	2,30
CH_2CHOH^+	0,41	-0,01	-0,07	-0,07	-0,05	-0,35	-0,44	-0,07	-0,05
$(CH_3)_2N^-$	0,41	-0,59	-0,66	-0,55	-0,61	3,17	4,70	-0,55	-0,57
$O(CHCH)^+$	0,48	-0,46	-0,55	-0,61	-0,58	-0,45	-1,35	-0,61	-0,60
$OClO^-$	0,08	-1,39	-1,44	-0,74	-0,73	14,44	17,71	-0,74	-0,81
$ClCCl^-$	0,19	0,85	0,68	1,78	1,71	7,07	9,62	1,78	1,61
FCO^+	0,29	1,37	1,29	0,55	0,61	-2,29	-3,30	0,55	0,61
FHF^-	0,09	0,03	0,06	-0,59	-0,59	8,32	9,47	-0,59	-0,55
$CHOOH^-$	0,48	-1,49	-1,63	-1,16	-1,15	-1,34	-1,23	-1,16	-1,22
COF^+	0,45	-1,84	-1,99	0,08	0,06	2,89	4,74	0,08	-0,14
$(C{=}CC)H^+$	0,33	0,04	0,00	-1,06	-1,00	-2,60	-4,75	-1,06	-0,92
HN_3^+	0,20	-2,84	-3,02	1,54	1,51	16,24	16,22	1,54	1,14
Máximo[b]	0,48	3,02	2,95	2,34	2,37	23,16	23,17	2,34	2,30
Mínimo[b]	0,03	-3,97	-4,17	-2,41	-2,43	-5,37	-6,64	-2,41	-2,43
EMA[c]	0,22	1,13	1,15	0,98	0,99	4,75	5,61	1,30	0,95
Média[d]	0,22	-0,20	-0,27	0,08	0,08	2,93	3,48	-0,83	0,05
Std.[e]	0,14	1,48	1,51	1,21	1,21	6,65	7,31	1,38	1,16

a. Erro experimental.
b. Erro máximo e mínimo.
c. Erro médio absoluto.
d. Média aritmética.
e. Desvio padrão.

APÊNDICE C

Dados da etapa de calibração e validação dos métodos compostos baseados em fórmulas de extrapolação CBS e teoria do funcional de densidade.

Tabela 23: Parâmetros otimizados (b, ξ e C_n) para o conjunto de 40 moléculas, utilizando diferentes funcionais e fórmulas de extrapolação CBS.

	Funcional			
Método	B3LYP	BMK	M062X	B2PLYP
Potência	b= 1,198 ξ= 0,417	b= 1,271 ξ= -0,039	b= 1,596 ξ= -0,056	b= 1,048 ξ= 0,015
Exponencial (3 pontos)	4,66	3,92	4,30	2,19
Exponencial (4 pontos)	5,26	4,93	2,51	2,51
Taylor (Eq. 32)	C_n = -0,006	C_n = -0,001	C_n = 0,001	C_n = -0,010
Taylor (Eq. 33)	C_n = -0,005	C_n = -0,007	C_n = -0,008	C_n = 0,007
Taylor (Eq. 34)	C_n = -0,010	C_n = 0,054	C_n = 0,017	C_n = -0,012
Taylor (Eq. 35)	C_n = 0,404	C_n = 0,262	C_n = 0,159	C_n = 0,329
Taylor (Eq. 36)	C_n = 0,203	C_n = -0,124	C_n = 0,473	C_n = 0,306
Taylor (Eq. 37)	C_n = 1,406	C_n = -0,751	C_n = 0,521	C_n = 0,524
Taylor (Eq. 38)	C_n = -0,787	C_n = 0,006	C_n = 0,140	C_n = -0,692
Taylor (Eq. 39)	C_n = 0,942	C_n = -0,204	C_n = 0,218	C_n = 0,382
Taylor (Eq. 40)	C_n = 0,798	C_n = -0,243	C_n = 0,208	C_n = 0,362

Tabela 24: Entalpia experimental, erros experimentais e erros (Teórico - Experimental), calculado pela fórmula de potência, com e sem correções HLC e correções EnAt. Dados em kcal mol^{-1}.

Moléculas	Exp[a]	B3LYP E(HLC)	B3LYP E(HLC)+EnAt	B2PLYP E(HLC)	B2PLYP E(HLC)+EnAt
SiF_4	-386,0 [0,2]	-0,22	3,28	1,38	0,16
PF_5	-381,1 [0,7]	0,69	2,94	0,48	0,30
C_2F_6	-320,9 [0,4]	0,76	-1,84	0,66	-1,63
Al_2Cl_6	-309,7 [0,8]	-24,73	-0,91	-14,24	-0,19
SF_6	-291,7 [0,2]	-6,64	-5,34	-7,69	-7,41
AlF_3	-289,0 [0,6]	-2,42	-0,04	-0,80	-1,26
BF_3	-271,4 [0,2]	5,85	10,50	5,47	2,49
PF_3	-229,1 [0,9]	5,09	3,20	1,85	1,95
C_6F_6	-228,4 [0,3]	5,43	-0,01	5,13	0,00
CF_4	-223,0 [0,3]	1,83	-0,46	1,03	-0,26
C_6F_5Cl	-194,1 [0,7]	-0,83	-2,14	0,77	-1,86
BeF_2	-190,3 [1,0]	9,24	-2,69	7,14	4,43
CF_3Cl	-169,5 [0,8]	0,00	0,00	-0,89	0,32
CHF_3	-166,6 [0,8]	3,36	0,92	1,61	0,89
$SiCl_4$	-158,0 [0,3]	-15,27	-1,91	-10,55	-1,78
C_2F_4	-157,4 [0,7]	9,82	4,36	6,34	4,35
CF_3Br	-155,0 [0,7]	1,15	1,50	0,40	-0,52
COF_2	-149,1 [1,4]	-0,42	-3,00	-1,39	-2,71
$AlCl_3$	-139,7 [0,7]	-7,44	2,01	-4,62	2,41
$CH_3CO_2COCH_3$ (anidrido acético)	-136,8 [n/a][b]	0,96	0,17	2,17	0,91
$POCl_3$	-133,8 [n/a][b]	-8,96	0,00	-7,55	-0,28
CF_3CN	-118,4 [0,7]	4,03	0,02	4,67	0,04
$C_5H_{10}O_2$ (ac. de isopropila)	-115,1 [0,88]	-1,29	-1,15	-0,71	-0,66
CF_3	-111,8 [0,12]	-2,07	-0,36	0,00	-1,13
CH_2F_2	-107,7 [0,4]	4,52	2,00	1,98	1,83
CH_3COF	-105,7 [0,8]	2,84	0,70	1,51	0,90

CH_3COOH	-103,4 [0,4]	1,34	-0,24	0,51	0,14
CHF_2Br	-101,6 [0,2]	1,91	2,18	0,37	0,03
CH_3COOCH_3	-98,4 [n/a][b]	1,91	0,43	1,05	0,82
BCl_3	-96,3 [0,5]	-6,69	5,71	-5,33	-0,82
SO_3	-94,6 [0,2]	-4,41	-0,70	-2,68	-2,50
CO_2	-94,10 [0,01]	2,92	1,72	3,53	2,18
$MgCl_2$	-93,8 [0,5]	-4,65	-2,60	-3,02	0,76
CH_3-$CH(OCH_3)_2$	-93,1 [n/a][b]	-0,32	-0,54	-0,88	-0,12
HCOOH	-90,5 [0,1]	2,22	0,43	1,31	0,81
$(CH_3)_2SO_2$	-89,7 [0,7]	-5,73	-2,27	-5,66	-4,03
PCl_5	-86,1 [1,4]	-14,01	0,19	-11,49	0,81
$HCOOCH_3$	-85,0 [0,2]	3,84	2,03	2,78	2,41
SO_2Cl_2	-84,8 [0,5]	-9,11	-2,23	-8,72	-3,51
LiF	-80,1 [n/a][b]	1,15	0,70	0,40	1,37
$(CH_3)_2CHOCH(CH_3)_2$	-76,3 [0,6]	-3,24	-1,59	-2,68	-1,32
$C_4H_8O_2$ (1,4-dioxano)	-75,36 [0,19]	-3,49	-2,83	-2,31	-2,40
$(CH_3)_3COH$	-74,72 [0,21]	-3,04	-1,85	-2,80	-1,72
$C_6H_4F_2$ (1,3-difluorobenzeno)	-73,91 [0,25]	2,21	0,90	3,64	0,79
$C_6H_4F_2$ (1,4-difluorobenzeno)	-73,30 [0,25]	2,14	0,79	3,54	0,68
SO_2	-70,90 [0,05]	-2,65	0,01	-1,49	-0,99
NaF	-69,4 [0,5]	-2,48	-0,53	-2,46	-1,53
PCl_3	-69,0 [1,3]	-4,47	0,49	-6,30	1,29
$(CH_3)_3COCH_3$	-67,8 [n/a][b]	-4,06	-1,63	-2,64	-1,42
$(CH_3)_2CHOH$	-65,2 [0,1]	0,18	-0,08	-0,94	0,00
HF	-65,1 [0,2]	0,65	-0,18	-0,80	-0,51
AlF	-63,5 [0,8]	0,68	0,27	0,39	0,21
$CH_3CH_2COCH_2CH_3$	-61,6 [0,2]	0,10	0,00	-0,05	0,32
$CH_3CH_2OCH_2CH_3$	-60,28 [0,19]	1,84	1,12	0,20	1,28
CH_3COCl	-58,0 [0,2]	0,24	0,72	-0,65	1,23
H_2O	-57,80 [0,01]	0,36	-0,45	-1,16	-0,63
$CH_3COCH_2CH_3$ (metil etilcetona)	-57,1 [0,2]	1,49	0,65	0,69	0,92
CH_3CONH_2	-57,0 [0,2]	5,68	0,35	2,69	0,30
CH_3CH_2OH	-56,2 [0,1]	2,03	0,83	0,04	0,84
$Si(CH_3)_4$	-55,7 [0,8]	-4,56	-2,77	-5,09	-3,49
$C_5H_{10}O$	-53,4 [n/a][b]	-5,51	-3,55	-3,61	-3,24
Cl_2CO	-52,4 [0,8]	-2,19	0,57	-2,34	1,33
CH_3COCH_3	-51,9 [0,2]	2,70	1,33	1,44	1,53
$C_2H_5OCH_3$ (metóxietano)	-51,73 [0,16]	3,26	1,98	1,18	2,13
$(CH_3)_2CHCHO$ (isobutanol)	-51,57 [0,37]	-1,10	-1,42	-1,42	-1,19
HCOCOH	-50,66 [0,19]	2,12	-0,07	1,65	0,43
C_8H_{18}	-49,82 [0,16]	-3,91	-1,47	-3,27	-1,32
H_3COH	-48,0 [0,1]	2,82	1,17	0,49	1,16
C_5H_8O	-47,19 [0,30]	-3,29	-2,25	-1,46	-1,95
C_7H_{16}	-44,89 [0,19]	-2,57	-0,77	-2,47	-0,65
CH_3OCH_3	-43,99 [0,12]	3,67	1,87	1,19	1,99
C_4H_8O (tetrahidrofurano)	-44,0 [0,2]	-2,99	-2,21	-2,22	-1,99
NaCl	-43,8 [n/a][b]	-5,67	-0,64	-4,65	-1,23
$(CH_3)_3CCl$	-43,5 [0,5]	-5,11	-1,24	-4,27	-0,94

C_6H_{14} (2-metilpentano)	-41,66 [0,25]	-3,65	-1,80	-3,36	-1,68
$SiCl_2$	-40,3 [0,8]	-3,59	-0,05	-3,86	0,20
C_5H_{12} (neopentano)	-40,14 [0,15]	-3,65	-1,63	-3,13	-1,59
C_6H_{14}	-39,9 [0,2]	-1,15	0,00	-1,59	0,09
CH_3CHO	-39,7 [0,1]	3,26	1,27	1,50	1,46
$CH_3CH_2CH(CH_3)NO_2$ (2-nitrobutano)	-39,1 [n/a][b]	0,38	-2,32	0,74	-1,70
ClF_3	-38,0 [0,7]	8,67	3,12	0,09	2,01
$CH_3CH_2CH_2CH_2Cl$	-36,96 [0,27]	-2,77	-0,21	-3,26	0,07
$(CH_3)_2SO$	-36,2 [0,2]	-0,16	0,45	-2,04	-0,09
$C_6H_{13}Br$	-35,88 [0,49]	-4,76	0,00	-3,48	-2,00
C_5H_{12} (n-pentano)	-35,1 [0,2]	0,00	0,50	-0,98	0,56
$CH_2{=}CHF$	-33,2 [0,4]	5,80	2,94	3,05	2,76
OCS	-33,1 [n/a][b]	1,83	1,81	2,76	2,87
H_2O_2	-32,50 [0,04]	1,94	-0,98	-0,97	-0,76
C_4H_{10} (isobutano)	-32,07 [0,15]	0,26	0,60	-0,79	0,62
NF_3	-31,6 [0,3]	9,42	-0,22	2,99	-0,21
$CH_3CH_2CH_2Cl$	-31,5 [0,2]	-0,82	1,10	-1,85	1,34
C_4H_{10} (*trans*-butano)	-30,0 [n/a][b]	1,52	1,38	0,00	1,40
C_6H_{12}	-29,43 [0,19]	-7,27	-4,00	-4,64	-3,81
$C_6H_4O_2$	-29,3 [0,9]	-3,59	-4,16	-0,53	-3,75
$(CH_3)_3CNH_2$ (t-butilamina)	-28,8 [0,2]	-0,38	-2,07	-1,26	-2,20
C_6H_5F	-27,8 [0,3]	1,33	1,03	3,15	0,86
$COBr_2$	-27,13 [0,12]	-0,71	3,13	-0,14	-0,73
C_2H_5Cl	-26,8 [0,3]	0,16	1,40	-1,44	1,62
CO	-26,40 [0,04]	-1,34	-1,31	0,00	-1,03
$CH_3CH{=}CHCHO$	-26,22 [0,57]	4,30	2,13	2,87	2,25
H_2CO	-26,0 [0,1]	2,99	1,14	1,50	1,31
$(CH_3)_3CSH$	-25,99 [0,21]	-6,38	-3,53	-5,23	-2,68
C_3H_8 (propileno)	-25,0 [0,1]	2,84	2,07	0,79	2,06
$CHCl_3$	-24,7 [0,3]	-8,12	-1,60	-7,67	-0,90
SiO	-24,6 [n/a][b]	-1,25	0,06	0,56	-0,41
C_6H_5OH	-23,03 [0,14]	-1,00	-0,37	1,64	-0,40
CCl_4	-22,9 [0,5]	-14,30	-4,02	-11,71	-3,01
C_3H_7Br	-22,86 [0,25]	-2,26	0,85	-2,27	-1,21
CH_2Cl_2	-22,8 [0,3]	-2,86	0,50	-3,91	0,93
HCl	-22,10 [0,05]	-0,30	0,83	-1,69	1,09
C_2H_6	-20,1 [0,1]	6,41	2,63	1,46	2,59
CH_3Cl	-19,5 [0,5]	1,35	2,09	-0,64	2,27
C_5H_{10} (ciclopentano)	-18,26 [0,19]	-4,36	-2,36	-2,96	-2,27
$CH_3CH_2SSCH_2CH_3$	-17,9 [0,8]	-5,80	-3,70	-6,06	-2,38
CH_4	-17,9 [0,1]	4,08	2,62	1,54	2,53
CH_3NO_2	-17,8 [0,1]	5,86	0,28	3,60	0,75
HOCl	-17,8 [0,5]	1,29	0,99	-1,31	1,15
$C_3H_6Br_2$	-17,1 [n/a][b]	-5,21	1,72	-3,27	-2,41
CH_3ONO	-15,9 [0,2]	5,06	-0,70	2,77	-0,08
$C_5H_{10}S$	-15,27 [0,18]	-10,43	-5,43	-6,42	-4,59
C_2H_5Br	-15,2 [n/a][b]	1,14	3,11	0,08	1,01
ClF	-13,2 [n/a][b]	1,70	0,32	-1,86	0,35
$C_5H_8Br_2$	-13,1 [n/a][b]	-13,44	-2,72	-7,02	-6,73

C_2H_4O	-12,6 [0,1]	1,96	0,74	0,81	0,77
CH_2CO	-11,4 [0,4]	6,22	3,51	4,48	3,59
$CH_3CH_2NH_2$	-11,3 [0,2]	5,83	1,41	2,43	1,21
$C_5H_{10}NH$ (piperidina)	-11,27 [0,15]	-4,10	-4,88	-3,15	-4,81
C_2H_5SH (etanotiol)	-11,03 [n/a][b]	-0,37	-0,77	-2,27	0,00
NH_3	-11,0 [0,1]	5,37	0,84	1,95	0,45
$CBrCl_3$	-10,0 [0,3]	-13,87	-2,58	-10,46	-3,89
CH_3SCH_3	-8,9 [0,1]	0,84	0,55	-1,08	1,19
C_4H_4O	-8,3 [0,2]	0,09	0,13	1,68	0,21
C_4H_8S	-8,25 [0,36]	-7,18	-4,21	-5,13	-3,44
CH_3SiH_3	-7,0 [1,0]	1,17	0,56	-0,75	0,45
$(CH_3)_3N$	-5,7 [0,2]	4,42	0,62	1,65	0,57
CH_3SH	-5,5 [0,2]	0,77	0,01	-1,38	0,75
CH_3NH_2	-5,5 [0,1]	5,80	0,87	1,97	0,61
$ClFO_3$	-5,1 [0,7]	-8,00	-4,70	-9,41	-8,16
H_2S	-4,9 [0,2]	0,13	-0,65	-1,80	0,20
$(CH_3)_2NH$	-4,4 [0,2]	5,40	0,65	1,74	0,52
SCl_2	-4,2 [0,8]	-2,28	0,01	-4,97	0,88
H_2COH	-4,1 [1,0]	0,00	0,33	-0,19	0,01
C_4H_8 (isobutano)	-4,0 [n/a][b]	2,29	1,42	0,73	1,29
S_2Cl_2	-4,0 [1,0]	-0,81	1,43	-4,11	2,89
CH_3CH_2O	-3,7 [0,8]	-0,40	-0,53	-1,22	-0,86
C_4H_6O	-3,03 [0,20]	4,59	1,70	2,25	1,63
C_2Cl_4	-3,0 [0,7]	-11,06	-1,31	-8,45	-0,46
CH_3CO ($^2A'$)	-2,4 [0,3]	-0,98	0,45	0,63	0,14
C_4H_8NH	-0,82 [0,23]	-0,74	-2,67	-0,93	-2,72
F_2	0,0 [ext.][c]	2,24	-1,80	-1,30	-1,59
H_2	0,0 [ext.][c]	1,84	1,11	0,22	1,07
Cl_2	0,0 [ext.][c]	-0,59	1,24	-3,18	1,53
O_2	0,0 [ext.][c]	-0,04	0,10	1,43	0,65
N_2	0,0 [ext.][c]	3,68	-1,84	3,55	-1,99
SO	1,2 [n/a][b]	-0,98	1,04	0,57	1,25
PH_3	1,3 [0,4]	3,36	0,63	-0,41	1,40
N_2O_4	2,2 [0,4]	12,52	2,68	10,83	4,00
$ClNO_2$	2,9 [0,4]	7,14	2,36	4,34	3,28
CH_3O	4,1 [0,9]	1,73	0,11	-0,23	-0,03
CH_3-CH=CH_2	4,8 [0,2]	3,81	2,13	1,57	1,98
CH_2=$CHCl$	5,3 [0,7]	4,58	5,01	2,91	5,11
$(CH_3)_2CHCN$	5,6 [n/a][b]	0,66	-1,35	1,14	-1,51
F_2O	5,9 [0,4]	5,66	-0,75	0,23	-0,38
C_4H_8 (ciclobutano)	6,8 [0,1]	-0,86	-0,31	-0,83	-0,27
NO_2	7,9 [0,2]	1,38	-0,15	3,44	0,00
SiH_4	8,2 [0,5]	2,16	1,12	0,16	1,21
OH	9,32 [n/a][b]	0,65	0,00	-0,04	0,00
HCO	10,0 [0,2]	0,20	0,74	1,35	0,69
C_6H_5-CH_3 (tolueno)	12,0 [0,1]	-0,51	1,01	2,39	0,80
$(CH_3)_3C$	12,3 [0,4]	-4,61	-0,89	-2,68	-1,70
C_6H_5Cl	12,4 [0,3]	-2,94	0,73	0,58	0,79
ClNO	12,4 [0,1]	4,22	-0,19	1,27	0,53
C_2H_4	12,5 [0,1]	4,08	2,16	1,70	1,98
C_3H_6 (ciclopropano)	12,7 [0,1]	2,07	4,21	3,48	3,89
P_4	14,1 [0,5]	-9,02	-3,69	-3,78	-1,66
CH_3C=$OCCH$	15,6 [n/a][b]	-0,18	-0,97	0,40	-1,07

CH_3CN	17,7 [0,1]	5,29	2,05	4,74	1,83
C_5H_8 (isopreno)	18,09 [0,24]	1,79	0,83	0,76	0,60
C_2H_3Br	18,93 [0,46]	2,54	3,80	1,51	1,58
Si_2H_6	19,1 [0,4]	0,78	-0,15	-1,27	-0,01
N_2O	19,6 [0,1]	8,62	2,11	8,22	2,36
C_2H_4S	19,70 [0,24]	-0,38	0,31	-0,45	0,96
C_6H_6	19,7 [0,2]	0,96	1,65	3,16	1,43
N_2O_3	19,8 [0,2]	8,93	-1,26	6,24	-0,26
C_5H_6S (2-metiltiofeno)	20,0 [0,2]	-5,15	-1,93	-1,55	-1,42
C_4H_6S	20,8 [0,3]	-4,07	-2,20	-2,43	-1,58
$C_6H_5NH_2$	20,8 [0,2]	3,62	1,03	4,71	0,64
$(CH_3)_2CH$	21,5 [0,5]	-0,71	1,19	-0,26	0,56
NO	21,58 [n/a][b]	0,05	-2,14	1,11	-2,03
H_2NNH_2	22,8 [0,2]	8,98	0,00	3,38	-0,46
C_6H_8 (ciclohexa-1,4-dieno)	24,00 [0,74]	-3,36	-2,61	-1,88	-2,75
ClO	24,2 [0,5]	-0,86	-0,61	-2,82	-0,83
C_5H_7N	24,65 [0,13]	2,37	0,08	3,22	-0,14
C_6H_8 (ciclohexa-1,3-dieno)	25,00 [0,15]	-3,22	-2,26	-1,50	-2,37
C_6H_5Br	25,2 [n/a][b]	-2,49	2,31	1,97	0,05
C4H5N	25,9 [0,1]	3,22	0,26	3,49	0,00
$CH_2CHCHCH_2$ (1,3-butadieno)	26,3 [0,2]	3,89	1,77	1,82	1,53
C_4H_4S	27,5 [0,2]	-4,05	-1,51	-1,03	-1,04
CS_2	28,0 [0,2]	-0,85	0,67	0,70	2,27
C_2H_5	28,9 [0,4]	1,19	1,80	0,70	1,36
CH_3S	29,8 [0,4]	-0,93	0,39	-0,82	0,84
C_2H_4NH	30,2 [0,2]	4,27	-0,01	1,83	-0,24
S_2	30,7 [0,1]	1,56	0,54	-0,15	2,14
HCN	31,5 [1,0]	3,90	0,91	3,77	0,71
ClCN	32,9 [1,0]	2,17	1,12	2,30	1,17
PH_2	33,1 [0,6]	3,37	2,05	1,40	2,72
LiH	33,3 [n/a][b]	0,66	0,09	-0,62	0,92
C_5H_5N	33,6 [0,2]	4,27	1,19	5,20	1,00
Na_2	34,0 [0,3]	-0,84	2,52	-1,23	1,03
O_3	34,1 [0,4]	-3,72	-1,80	0,01	-0,96
HS	34,2 [0,7]	-0,36	0,00	-0,71	0,80
P_2	34,3 [n/a][b]	-1,07	-1,42	-1,06	0,00
C_4H_6 (2-butino)	34,8 [0,2]	4,16	3,17	3,11	2,81
CH_3	35,0 [0,1]	2,50	2,26	1,52	2,02
$C_{10}H_8$ (naftaleno)	35,9 [0,3]	-3,26	0,86	4,27	0,55
C_4H_6 (ciclobuteno)	37,4 [0,4]	-1,69	-1,79	-1,57	-1,87
CH_3-CH=C=CH_2	38,8 [0,1]	6,15	3,22	3,22	2,92
CH_2CHCN	43,2 [0,4]	3,90	-0,13	3,21	-0,42
LiNa	43,4 [0,3]	-2,18	0,00	-2,18	0,12
CH_3CCH	44,2 [0,2]	3,44	2,98	3,02	2,59
C_5H_8 (spiropentano)	44,3 [0,2]	0,21	0,44	0,44	0,28
NH_2	45,1 [0,3]	5,18	1,17	2,80	0,82
CH_2=C=CH_2 (aleno)	45,5 [0,3]	6,89	3,59	3,70	3,26
$C_4H_4N_2$	46,86 [0,36]	4,75	-2,18	4,36	-2,33

(1,4-dipiridina)					
$C_4H_4N_2$	46,9 [0,2]	8,91	2,13	8,66	1,97
(pirimidina)					
SiH_3	47,9 [0,6]	0,67	0,87	0,30	0,87
C_4H_6	48,0 [0,4]	5,29	3,63	3,69	3,39
(metilciclopropeno)					
$NCCH_2CH_2CN$	50,11 [0,21]	4,07	-0,58	5,81	-0,88
Li_2	51,6 [0,7]	-3,91	-2,87	-3,50	-1,15
C_4H_6	51,9 [0,2]	-2,79	-2,04	-1,88	-2,18
(biciclobutano)					
C_2H_2	54,2 [0,2]	2,24	1,91	2,07	1,50
SiH_2 ($^1A_1$)	65,2 [0,7]	2,39	0,33	0,28	0,49
C_3H_4	66,2 [n/a][b]	1,08	-0,12	0,06	-0,38
CS	66,9 [n/a][b]	-4,99	-3,65	-3,19	-2,76
$C_{10}H_8$	69,1 [0,8]	-3,28	0,31	3,72	0,00
(azuleno)					
C_8H_8	70,7 [0,3]	-3,66	-2,87	-0,92	-3,21
(ciclooeta-1,3,5,7-tetraeno)					
C_2H_3	71,6 [0,8]	2,24	1,65	1,39	1,19
NCCN	73,3 [0,2]	6,15	0,77	7,47	0,51
C_6H_5	81,2 [2,0]	-6,72	-0,88	0,07	-2,05
(fenil radical)					
BeH	81,7 [n/a][b]	7,60	-3,95	6,02	3,94
NH	85,2 [0,4]	2,65	-1,11	1,44	-1,07
SiH_2 ($^3B_1$)	86,2 [1,0]	-0,27	0,00	0,17	0,21
CH_2 ($^3A_1$)	93,8 [0,5]	0,91	0,88	0,93	0,91
CH_2 ($^1A_1$)	102,8 [0,5]	1,69	-0,53	-0,71	-0,58
CN	104,00 [n/a][b]	-3,24	-4,08	-0,79	-4,33
CCH	135,76 [0,04]	-3,20	-2,23	-1,67	-2,73
Si_2	139,9 [n/a][b]	0,08	-2,92	-1,39	-2,68
CH	142,00 [n/a][b]	0,39	-1,19	-0,81	-1,17
Máximo[d]		12,52	10,50	10,83	5,11
Mínimo[d]		-24,73	-5,43	-14,24	-8,16
EMA[e]		3,48	2,46	2,56	1,48
Média[f]		0,05	0,07	-0,19	0,01
Std.[g]		4,76	2,06	3,52	1,96

a. Erro experimental.
b. Erro experimental não disponível na literatura.
c. Valor exato.
d. Erro máximo e mínimo.
e. Erro médio absoluto.
f. Média aritmética.
g. Desvio padrão.

Tabela 25: Entalpia experimental, erros experimentais e erros (Teórico - Experimental), calculado pela fórmula de Taylor (Eq. 35), com e sem correções HLC e correções EnAt. Dados em kcal mol^{-1}.

Moléculas	Exp[a]	B3LYP E(HLC)	B3LYP E(HLC)+EnAt	B2PLYP E(HLC)	B2PLYP E(HLC)+EnAt
SiF_4	-386,0 [0,2]	0,30	-3,14	0,67	-0,02
PF_5	-381,1 [0,7]	1,32	-0,66	-0,25	0,00
C_2F_6	-320,9 [0,4]	1,55	-2,68	0,91	-1,23
Al_2Cl_6	-309,7 [0,8]	-23,90	-6,60	-14,25	-0,04
SF_6	-291,7 [0,2]	-5,81	-10,51	-8,26	-7,97
AlF_3	-289,0 [0,6]	-2,00	-2,46	-1,10	-1,20
BF_3	-271,4 [0,2]	6,26	-1,66	5,41	3,12
PF_3	-229,1 [0,9]	5,46	5,18	1,44	1,96
C_6F_6	-228,4 [0,3]	6,26	3,76	5,40	0,68

CF_4	-223,0 [0,3]	2,36	-0,61	1,21	0,00
C_6F_5Cl	-194,1 [0,7]	0,00	0,54	1,07	-1,25
BeF_2	-190,3 [1,0]	9,54	-0,46	6,89	5,07
CF_3Cl	-169,5 [0,8]	0,52	0,60	-0,72	0,47
CHF_3	-166,6 [0,8]	3,74	1,50	1,70	1,02
$SiCl_4$	-158,0 [0,3]	-14,74	-6,03	-10,56	-1,64
C_2F_4	-157,4 [0,7]	10,36	7,82	6,48	4,62
CF_3Br	-155,0 [0,7]	1,67	0,00	0,57	-0,04
COF_2	-149,1 [1,4]	-0,09	-2,24	-1,28	-2,50
$AlCl_3$	-139,7 [0,7]	-7,02	1,63	-4,62	2,49
$CH_3CO_2COCH_3$ (anidrido acético)	-136,8 [n/a][b]	1,05	-0,61	2,27	1,21
$POCl_3$	-133,8 [n/a][b]	-8,53	-0,58	-7,86	-0,42
CF_3CN	-118,4 [0,7]	4,42	-1,45	4,81	0,08
$C_5H_{10}O_2$ (ac. de isopropila)	-115,1 [0,88]	-1,33	-2,17	-0,64	-0,47
CF_3	-111,8 [0,12]	0,00	-2,03	-0,11	-0,99
CH_2F_2	-107,7 [0,4]	4,75	3,23	2,00	1,87
CH_3COF	-105,7 [0,8]	2,98	1,74	1,57	1,04
CH_3COOH	-103,4 [0,4]	1,40	0,00	0,54	0,26
CHF_2Br	-101,6 [0,2]	2,29	1,34	0,47	0,40
CH_3COOCH_3	-98,4 [n/a][b]	1,94	0,72	1,09	0,97
BCl_3	-96,3 [0,5]	-6,27	-5,08	-5,12	-0,20
SO_3	-94,6 [0,2]	-4,17	-6,42	-3,46	-3,18
CO_2	-94,10 [0,01]	3,05	1,72	3,59	2,37
$MgCl_2$	-93,8 [0,5]	-4,34	0,25	-3,07	1,30
$CH_3\text{-}CH(OCH_3)_2$	-93,1 [n/a][b]	-0,37	-1,65	-0,85	-0,03
HCOOH	-90,5 [0,1]	2,30	0,72	1,33	0,91
$(CH_3)_2SO_2$	-89,7 [0,7]	-5,66	-6,91	-6,40	-4,73
PCl_5	-86,1 [1,4]	-13,38	-0,17	-11,55	0,70
$HCOOCH_3$	-85,0 [0,2]	3,90	2,50	2,80	2,53
SO_2Cl_2	-84,8 [0,5]	-8,67	-5,67	-9,35	-4,26
LiF	-80,1 [n/a][b]	1,26	2,18	0,40	1,09
$(CH_3)_2CHOCH(CH_3)_2$	-76,3 [0,6]	-3,41	-3,44	-2,64	-1,24
$C_4H_8O_2$ (1,4-dioxano)	-75,36 [0,19]	-3,50	-4,52	-2,26	-2,23
$(CH_3)_3COH$	-74,72 [0,21]	-3,15	-3,55	-2,81	-1,70
$C_6H_4F_2$ (1,3-difluorobenzeno)	-73,91 [0,25]	2,44	2,84	3,74	1,17
$C_6H_4F_2$ (1,4-difluorobenzeno)	-73,30 [0,25]	2,37	2,77	3,63	1,07
SO_2	-70,90 [0,05]	-2,47	-3,84	-2,01	-1,44
NaF	-69,4 [0,5]	-2,38	-2,72	-2,47	-1,43
PCl_3	-69,0 [1,3]	-4,09	4,73	-6,29	1,44
$(CH_3)_3COCH_3$	-67,8 [n/a][b]	-4,20	-4,42	-2,62	-1,37
$(CH_3)_2CHOH$	-65,2 [0,1]	0,11	-0,47	-0,96	-0,01
HF	-65,1 [0,2]	0,76	-0,22	-0,86	-0,61
AlF	-63,5 [0,8]	0,84	2,07	0,35	0,53
$CH_3CH_2COCH_2CH_3$	-61,6 [0,2]	0,00	0,04	0,01	0,48
$CH_3CH_2OCH_2CH_3$	-60,28 [0,19]	1,74	1,34	0,21	1,32
CH_3COCl	-58,0 [0,2]	0,39	2,19	-0,56	1,32
H_2O	-57,80 [0,01]	0,38	-0,75	-1,26	-0,75
$CH_3COCH_2CH_3$ (metil etilcetona)	-57,1 [0,2]	1,42	1,27	0,73	1,04
CH_3CONH_2	-57,0 [0,2]	5,64	0,82	2,66	0,06

CH_3CH_2OH	-56,2 [0,1]	1,99	1,22	0,00	0,81
$Si(CH_3)_4$	-55,7 [0,8]	-4,76	-4,57	-5,29	-3,22
$C_5H_{10}O$	-53,4 [n/a][b]	-5,61	-5,57	-3,54	-3,08
Cl_2CO	-52,4 [0,8]	-1,86	2,07	-2,19	1,40
CH_3COCH_3	-51,9 [0,2]	2,66	2,33	1,46	1,62
$C_2H_5OCH_3$ (metóxietano)	-51,73 [0,16]	3,18	2,60	1,18	2,14
$(CH_3)_2CHCHO$ (isobutanol)	-51,57 [0,37]	-1,17	-1,32	-1,38	-1,07
HCOCOH	-50,66 [0,19]	2,21	1,07	1,72	0,65
C_8H_{18}	-49,82 [0,16]	-4,20	-2,98	-3,22	-1,22
H_3COH	-48,0 [0,1]	2,81	1,86	0,44	1,10
C_5H_8O	-47,19 [0,30]	-3,35	-3,07	-1,39	-1,73
C_7H_{16}	-44,89 [0,19]	-2,83	-1,79	-2,43	-0,58
CH_3OCH_3	-43,99 [0,12]	3,62	2,86	1,17	1,98
C_4H_8O (tetrahidrofurano)	-44,0 [0,2]	-3,05	-3,20	-2,19	-1,88
NaCl	-43,8 [n/a][b]	-5,56	-2,87	-4,59	-1,15
$(CH_3)_3CCl$	-43,5 [0,5]	-5,13	-2,33	-4,19	-0,93
C_6H_{14} (2-metilpentano)	-41,66 [0,25]	-3,88	-3,03	-3,33	-1,63
$SiCl_2$	-40,3 [0,8]	-3,32	1,01	-3,82	0,58
C_5H_{12} (neopentano)	-40,14 [0,15]	-3,85	-3,18	-3,12	-1,58
C_6H_{14}	-39,9 [0,2]	-1,38	-0,53	-1,56	0,13
CH_3CHO	-39,7 [0,1]	3,26	2,74	1,52	1,53
$CH_3CH_2CH(CH_3)NO_2$ (2-nitrobutano)	-39,1 [n/a][b]	0,34	-5,00	0,86	-1,74
ClF_3	-38,0 [0,7]	9,19	8,82	-0,15	1,69
$CH_3CH_2CH_2CH_2Cl$	-36,96 [0,27]	-2,79	0,01	-3,20	0,06
$(CH_3)_2SO$	-36,2 [0,2]	-0,15	-0,52	-2,41	-0,46
$C_6H_{13}Br$	-35,88 [0,49]	-4,84	-3,42	-3,39	-1,64
C_5H_{12} (n-pentano)	-35,1 [0,2]	-0,20	0,47	-0,97	0,58
$CH_2{=}CHF$	-33,2 [0,4]	5,89	5,53	3,04	2,80
OCS	-33,1 [n/a][b]	1,95	1,90	2,84	3,05
H_2O_2	-32,50 [0,04]	2,02	0,01	-1,00	-0,78
C_4H_{10} (isobutano)	-32,07 [0,15]	0,09	0,58	-0,78	0,61
NF_3	-31,6 [0,3]	9,80	3,06	3,10	-0,34
$CH_3CH_2CH_2Cl$	-31,5 [0,2]	-0,81	1,81	-1,80	1,31
C_4H_{10} (*trans*-butano)	-30,0 [n/a][b]	1,35	1,83	0,00	1,40
C_6H_{12}	-29,43 [0,19]	-7,46	-6,35	-4,57	-3,67
$C_6H_4O_2$	-29,3 [0,9]	-3,50	-3,17	-0,43	-3,28
$(CH_3)_3CNH_2$ (t-butilamina)	-28,8 [0,2]	-0,58	-4,40	-1,28	-2,50
C_6H_5F	-27,8 [0,3]	1,41	2,54	3,19	1,17
$COBr_2$	-27,13 [0,12]	-0,38	0,06	0,02	0,00
C_2H_5Cl	-26,8 [0,3]	0,20	2,63	-1,39	1,56
CO	-26,40 [0,04]	-1,27	-1,72	0,05	-0,88
$CH_3CH{=}CHCHO$	-26,22 [0,57]	4,27	4,37	2,89	2,41
H_2CO	-26,0 [0,1]	3,02	2,32	1,50	1,37
$(CH_3)_3CSH$	-25,99 [0,21]	-6,49	-5,61	-5,18	-2,64
C_3H_8 (propileno)	-25,0 [0,1]	2,71	3,01	0,79	2,03
$CHCl_3$	-24,7 [0,3]	-7,75	-0,88	-7,52	-0,99
SiO	-24,6 [n/a][b]	-1,19	-2,11	0,41	0,00

C_6H_5OH	-23,03 [0,14]	-1,01	-0,05	1,66	-0,12
CCl_4	-22,9 [0,5]	-13,77	-4,59	-11,48	-3,09
C_3H_7Br	-22,86 [0,25]	-2,25	-1,37	-2,21	-0,91
CH_2Cl_2	-22,8 [0,3]	-2,64	1,92	-3,82	0,85
HCl	-22,10 [0,05]	-0,19	1,87	-1,64	1,02
C_2H_6	-20,1 [0,1]	6,30	6,42	1,44	2,54
CH_3Cl	-19,5 [0,5]	1,42	3,67	-0,61	2,19
C_5H_{10} (ciclopentano)	-18,26 [0,19]	-4,52	-3,60	-2,92	-2,17
$CH_3CH_2SSCH_2CH_3$	-17,9 [0,8]	-5,85	-4,58	-6,07	-2,39
CH_4	-17,9 [0,1]	4,01	3,94	1,51	2,45
CH_3NO_2	-17,8 [0,1]	5,91	0,02	3,67	0,63
HOCl	-17,8 [0,5]	1,45	2,63	-1,33	1,05
$C_3H_6Br_2$	-17,1 [n/a][b]	-5,04	-3,60	-3,14	-1,78
CH_3ONO	-15,9 [0,2]	5,12	-0,78	2,88	-0,17
$C_5H_{10}S$	-15,27 [0,18]	-10,53	-9,22	-6,36	-4,46
C_2H_5Br	-15,2 [n/a][b]	1,18	1,87	0,13	1,28
ClF	-13,2 [n/a][b]	1,95	3,29	-1,84	0,28
$C_5H_8Br_2$	-13,1 [n/a][b]	-13,30	-11,24	-6,85	-5,98
C_2H_4O	-12,6 [0,1]	1,96	1,44	0,79	0,80
CH_2CO	-11,4 [0,4]	6,26	6,00	4,48	3,70
$CH_3CH_2NH_2$	-11,3 [0,2]	5,70	1,50	2,39	0,87
$C_5H_{10}NH$ (piperidina)	-11,27 [0,15]	-4,29	-7,69	-3,10	-4,97
C_2H_5SH (etanotiol)	-11,03 [n/a][b]	-0,42	0,09	-2,25	-0,01
NH_3	-11,0 [0,1]	5,30	0,74	1,85	0,02
$CBrCl_3$	-10,0 [0,3]	-13,35	-5,91	-10,23	-3,64
CH_3SCH_3	-8,9 [0,1]	0,80	1,31	-1,10	1,14
C_4H_4O	-8,3 [0,2]	0,10	0,45	1,70	0,42
C_4H_8S	-8,25 [0,36]	-7,24	-6,11	-5,09	-3,35
CH_3SiH_3	-7,0 [1,0]	1,07	0,71	-0,79	0,83
$(CH_3)_3N$	-5,7 [0,2]	4,25	0,24	1,65	0,28
CH_3SH	-5,5 [0,2]	0,76	1,09	-1,37	0,72
CH_3NH_2	-5,5 [0,1]	5,69	1,32	1,91	0,23
$ClFO_3$	-5,1 [0,7]	-7,57	-8,87	-10,45	-9,19
H_2S	-4,9 [0,2]	0,14	0,29	-1,76	0,18
$(CH_3)_2NH$	-4,4 [0,2]	5,26	1,07	1,71	0,18
SCl_2	-4,2 [0,8]	-1,96	2,81	-4,95	0,72
H_2COH	-4,1 [1,0]	0,45	0,42	-0,38	0,00
C_4H_8 (isobutano)	-4,0 [n/a][b]	2,16	2,90	0,71	1,31
S_2Cl_2	-4,0 [1,0]	-0,44	4,73	-4,11	2,70
CH_3CH_2O	-3,7 [0,8]	0,63	0,43	-1,38	-0,82
C_4H_6O	-3,03 [0,20]	4,56	4,66	2,22	1,74
C_2Cl_4	-3,0 [0,7]	-10,53	-0,91	-8,25	-0,50
CH_3CO ($^2A'$)	-2,4 [0,3]	-0,11	0,05	0,48	0,24
C_4H_8NH	-0,82 [0,23]	-0,89	-4,47	-0,91	-2,93
F_2	0,0 [ext.][c]	2,50	0,80	-1,19	-1,48
H_2	0,0 [ext.][c]	1,80	1,55	0,20	1,00
Cl_2	0,0 [ext.][c]	-0,33	4,04	-3,13	1,39
O_2	0,0 [ext.][c]	-0,49	0,16	1,30	0,90
N_2	0,0 [ext.][c]	3,65	-4,72	3,56	-2,48
SO	1,2 [n/a][b]	-1,42	0,50	0,21	1,23
PH_3	1,3 [0,4]	3,28	5,18	-0,38	1,76
N_2O_4	2,2 [0,4]	12,73	0,83	11,07	3,88
$ClNO_2$	2,9 [0,4]	7,38	3,61	4,52	3,18
CH_3O	4,1 [0,9]	2,17	2,14	-0,37	0,01
CH_3-CH=CH_2	4,8 [0,2]	3,72	4,27	1,53	1,98

CH_2=CHCl	5,3 [0,7]	4,67	7,35	2,93	5,09
$(CH_3)_2CHCN$	5,6 [n/a][b]	0,55	-2,78	1,14	-1,68
F_2O	5,9 [0,4]	5,98	3,40	0,34	-0,23
C_4H_8 (ciclobutano)	6,8 [0,1]	-0,99	-0,25	-0,80	-0,20
NO_2	7,9 [0,2]	2,34	-3,06	3,38	-0,07
SiH_4	8,2 [0,5]	2,09	1,55	0,17	1,64
OH	9,32 [n/a][b]	0,33	0,47	-0,37	-0,17
HCO	10,0 [0,2]	0,48	0,82	1,23	0,81
C_6H_5-CH_3 (tolueno)	12,0 [0,1]	-0,61	1,42	2,40	1,06
$(CH_3)_3C$	12,3 [0,4]	-3,08	-2,39	-2,89	-1,71
C_6H_5Cl	12,4 [0,3]	-2,86	1,30	0,65	1,03
ClNO	12,4 [0,1]	4,39	1,51	1,43	0,38
C_2H_4	12,5 [0,1]	4,02	4,39	1,66	1,96
C_3H_6 (ciclopropano)	12,7 [0,1]	1,97	2,52	3,40	3,85
P_4	14,1 [0,5]	-9,07	0,00	-3,86	-0,07
CH_3C=OCCH	15,6 [n/a][b]	-0,17	0,19	0,38	-0,90
CH_3CN	17,7 [0,1]	5,24	1,54	4,72	1,61
C_5H_8 (isopreno)	18,09 [0,24]	1,67	2,84	0,73	0,68
C_2H_3Br	18,93 [0,46]	2,63	3,57	1,54	1,90
Si_2H_6	19,1 [0,4]	0,68	-0,15	-1,25	0,90
N_2O	19,6 [0,1]	8,65	-0,61	8,29	1,97
C_2H_4S	19,70 [0,24]	-0,39	0,37	-0,45	0,99
C_6H_6	19,7 [0,2]	0,89	2,74	3,16	1,67
N_2O_3	19,8 [0,2]	9,09	-1,94	6,44	-0,46
C_5H_6S (2-metiltiofeno)	20,0 [0,2]	-5,17	-3,36	-1,56	-1,25
C_4H_6S	20,8 [0,3]	-4,10	-2,72	-2,41	-1,47
$C_6H_5NH_2$	20,8 [0,2]	3,52	1,06	4,68	0,57
$(CH_3)_2CH$	21,5 [0,5]	0,23	1,10	-0,45	0,54
NO	21,58 [n/a][b]	0,16	-4,00	0,88	-2,32
H_2NNH_2	22,8 [0,2]	8,88	0,00	3,28	-1,16
C_6H_8 (ciclohexa-1,4-dieno)	24,00 [0,74]				
ClO	24,2 [0,5]	-0,62	1,48	-3,38	-1,29
C_5H_7N	24,65 [0,13]	2,26	-0,63	3,22	-0,24
C_6H_8 (ciclohexa-1,3-dieno)	25,00 [0,15]	-3,47	-1,87	-1,87	-2,56
C_6H_5Br	25,2 [n/a][b]	-2,41	0,01	2,04	0,61
C4H5N	25,9 [0,1]	-3,33	-1,73	-1,48	-2,18
$CH_2CHCHCH_2$ (1,3-butadieno)	26,3 [0,2]	3,81	4,79	1,78	1,59
C_4H_4S	27,5 [0,2]	-4,03	-2,41	-1,05	-0,89
CS_2	28,0 [0,2]	-0,72	0,50	0,78	2,43
C_2H_5	28,9 [0,4]	1,55	2,58	0,52	1,34
CH_3S	29,8 [0,4]	-0,48	0,76	-0,95	0,86
C_2H_4NH	30,2 [0,2]	4,17	0,22	1,79	-0,53
S_2	30,7 [0,1]	1,68	2,47	-0,08	2,21
HCN	31,5 [1,0]	3,88	0,00	3,75	0,49
ClCN	32,9 [1,0]	2,29	0,72	2,34	0,93
PH_2	33,1 [0,6]	3,14	6,31	1,32	3,15
LiH	33,3 [n/a][b]	0,62	2,26	-0,61	0,62
C_5H_5N	33,6 [0,2]	4,20	1,55	5,23	0,97
Na_2	34,0 [0,3]	-0,88	0,13	-1,05	1,30

O_3	34,1 [0,4]	-3,55	-6,19	0,11	-0,75
HS	34,2 [0,7]	-1,13	0,28	-1,41	0,23
P_2	34,3 [n/a][b]	-1,09	3,45	-0,99	0,90
C_4H_6 (2-butino)	34,8 [0,2]	4,07	5,06	3,04	2,85
CH_3	35,0 [0,1]	2,27	3,47	1,36	2,00
$C_{10}H_8$ (naftaleno)	35,9 [0,3]	-3,33	0,00	4,30	1,03
C_4H_6 (ciclobuteno)	37,4 [0,4]	-1,77	-0,79	-1,57	-1,76
CH_3-CH=C=CH_2	38,8 [0,1]	6,06	7,04	3,17	2,97
CH_2CHCN	43,2 [0,4]	3,85	0,59	3,19	-0,57
LiNa	43,4 [0,3]	-2,22	0,05	-2,01	0,00
CH_3CCH	44,2 [0,2]	3,38	4,18	2,94	2,59
C_5H_8 (spiropentano)	44,3 [0,2]	0,09	1,26	0,42	0,38
NH_2	45,1 [0,3]	4,95	1,65	2,63	0,49
CH_2=C=CH_2 (aleno)	45,5 [0,3]	6,84	7,64	3,64	3,29
$C_4H_4N_2$ (1,4-dipiridina)	46,86 [0,36]	4,68	-2,46	4,41	-2,62
$C_4H_4N_2$ (pirimidina)	46,9 [0,2]	8,84	1,70	8,70	1,67
SiH_3	47,9 [0,6]	0,44	1,18	0,20	1,36
C_4H_6 (metilciclopropeno)	48,0 [0,4]	5,20	6,19	3,65	3,46
NCCH_2CH_2CN	50,11 [0,21]	4,00	-3,14	5,82	-1,21
Li_2	51,6 [0,7]	-3,95	-0,41	-3,33	-1,67
C_4H_6 (biciclobutano)	51,9 [0,2]	-2,87	-1,89	-1,89	-2,09
C_2H_2	54,2 [0,2]	2,22	2,83	1,98	1,48
SiH_2 ($^1A_1$)	65,2 [0,7]	2,36	2,07	0,32	1,00
C_3H_4	66,2 [n/a][b]	1,02	1,82	0,01	-0,34
CS	66,9 [n/a][b]	-4,92	-4,09	-3,12	-2,62
$C_{10}H_8$ (azuleno)	69,1 [0,8]	-3,35	-0,02	3,75	0,48
C_8H_8 (cicloocta-1,3,5,7-tetraeno)	70,7 [0,3]	-3,75	-1,29	-0,93	-2,91
C_2H_3	71,6 [0,8]	2,43	3,83	1,20	1,21
NCCN	73,3 [0,2]	6,15	-1,36	7,48	0,16
C_6H_5 (fenil radical)	81,2 [2,0]	-4,68	-2,86	-0,16	-1,84
BeH	81,7 [n/a][b]	7,04	0,00	5,80	4,72
NH	85,2 [0,4]	1,44	-0,11	1,24	-1,24
SiH_2 ($^3B_1$)	86,2 [1,0]	-1,48	0,99	0,00	0,81
CH_2 ($^3A_1$)	93,8 [0,5]	-0,30	2,65	0,71	1,00
CH_2 ($^1A_1$)	102,8 [0,5]	1,61	1,80	-0,77	-0,62
CN	104,00 [n/a][b]	-3,21	-5,94	-0,89	-4,46
CCH	135,76 [0,04]	-3,17	-1,40	-1,86	-2,65
Si_2	139,9 [n/a][b]	0,09	0,02	-1,30	-1,54
CH	142,00 [n/a][b]	0,00	1,57	-0,90	-1,07
Máximo[d]		12,73	8,82	11,07	5,09
Mínimo[d]		-23,90	-11,24	-14,25	-9,19
EMA[e]		3,45	2,47	2,58	1,5
Média[f]		0,12	0,06	-0,23	0,07
Std.[g]		4,70	3,28	3,55	2,01

a. Erro experimental.
b. Erro experimental não disponível na literatura.

c. Valor exato.
d. Erro máximo e mínimo.
e. Erro médio absoluto.
f. Média aritmética.
g. Desvio padrão.

APÊNDICE D

Conjunto de funções de base CEP-CBSB3 utilizado no método CBS-QB3//CEP-31G(d)/CEP. As funções de base estão formatadas de acordo com programa Gaussian.

```
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 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 0
 S   1 1.00       0.000000000000
     0.5616748811D+00  0.1000000000D+01
 SP   3 1.00       0.000000000000
     0.5582677929D+01  0.9332929951D-01  0.3276609658D-01
     0.9825485637D+00  0.9430449951D+00  0.1597919833D+00
     0.2788839378D+00 -0.2798269985D-02  0.8856669077D+00
 SP   1 1.00       0.000000000000
     0.7281708954D-01  0.1000000000D+01  0.1000000000D+01
 SP   1 1.00       0.000000000000
     0.2794067871D-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 0
 S   2 1.00       0.000000000000
    0.5346796021D+01  0.8839092820D+00
    0.6905556642D+00  0.1993395539D+00
 SP   3 1.00       0.000000000000
    0.7829868349D+01  0.1086210323D+00  0.3613440323D-01
    0.1640296066D+01  0.9273012759D+00  0.2169580194D+00
    0.4577808840D+00 -0.2971690884D-02  0.8418390753D+00
 SP   1 1.00       0.000000000000
    0.1541713401D+00  0.1000000000D+01  0.1000000000D+01
 SP   1 1.00       0.000000000000
    0.5345485302D-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 0
 S   1 1.00       0.000000000000
    0.1942829100D+01  0.1000000000D+01
 SP   3 1.00       0.000000000000
    0.1647701839D+02  0.1174429423D+00  0.4180999887D-01
    0.3735106069D+01  0.9180015486D+00  0.2365749936D+00
    0.1135909459D+01 -0.2651048696D-02  0.8162139779D+00
 SP   1 1.00       0.000000000000
    0.3925341811D+00  0.1000000000D+01  0.1000000000D+01
 SP   1 1.00       0.000000000000
    0.1230115223D+00  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       0.000000000000
    0.5000000000D+00  0.1000000000D+01
 ****
C 0
 S   1 1.00       0.000000000000
    0.2995492152D+01  0.1000000000D+01
 SP   3 1.00       0.000000000000
    0.2447880655D+02  0.1146600807D+00  0.4024869267D-01
    0.5608575395D+01  0.9199996478D+00  0.2375939567D+00
    0.1703983780D+01 -0.3030682134D-02  0.8158538515D+00
 SP   1 1.00       0.000000000000
    0.5645064395D+00  0.1000000000D+01  0.1000000000D+01
 SP   1 1.00       0.000000000000
    0.1699920365D+00  0.1000000000D+01  0.1000000000D+01
 SP   1 1.00       0.000000000000
    0.4380000000D-01  0.1000000000D+01  0.1000000000D+01
 D   1 1.00       0.000000000000
    0.1252000000D+01  0.1000000000D+01
 D   1 1.00       0.000000000000
    0.3130000000D+00  0.1000000000D+01
```

```
 F   1 1.00       0.000000000000
     0.8000000000D+00  0.1000000000D+01
 ****
N 0
 S   1 1.00       0.000000000000
     0.4404480868D+01  0.1000000000D+01
 SP   3 1.00       0.000000000000
     0.3448375310D+02  0.1119060795D+00  0.3831191864D-01
     0.7909342411D+01  0.9216666549D+00  0.2374031155D+00
     0.2377539679D+01 -0.2569191826D-02  0.8175923978D+00
 SP   1 1.00       0.000000000000
     0.7699905486D+00  0.1000000000D+01  0.1000000000D+01
 SP   1 1.00       0.000000000000
     0.2261288396D+00  0.1000000000D+01  0.1000000000D+01
 SP   1 1.00       0.000000000000
     0.6390000000D-01  0.1000000000D+01  0.1000000000D+01
 D   1 1.00       0.000000000000
     0.1826000000D+01  0.1000000000D+01
 D   1 1.00       0.000000000000
     0.4565000000D+00  0.1000000000D+01
 F   1 1.00       0.000000000000
     0.1000000000D+01  0.1000000000D+01
 ****
O 0
 S   2 1.00       0.000000000000
     0.2451921134D+02  0.7588978569D+00
     0.3571135491D+01  0.3582735555D+00
 SP   3 1.00       0.000000000000
     0.3837355673D+02  0.1138890124D+00  0.3651139738D-01
     0.8772477057D+01  0.9208111006D+00  0.2371529830D+00
     0.2599680344D+01 -0.3274470358D-02  0.8197019412D+00
 SP   1 1.00       0.000000000000
     0.8251542415D+00  0.1000000000D+01  0.1000000000D+01
 SP   1 1.00       0.000000000000
     0.2328890179D+00  0.1000000000D+01  0.1000000000D+01
 SP   1 1.00       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 0
 S   1 1.00       0.000000000000
     0.7705680382D+01  0.1000000000D+01
 SP   3 1.00       0.000000000000
     0.6044596585D+02  0.1145360155D+00  0.3546088738D-01
     0.1377191756D+02  0.9205121249D+00  0.2374509155D+00
     0.4052938091D+01 -0.3378040458D-02  0.8204577080D+00
 SP   1 1.00       0.000000000000
     0.1270590575D+01  0.1000000000D+01  0.1000000000D+01
 SP   1 1.00       0.000000000000
     0.3509313496D+00  0.1000000000D+01  0.1000000000D+01
 SP   1 1.00       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 0
 S   1 1.00       0.000000000000
    0.9904804633D+01  0.1000000000D+01
 SP   3 1.00       0.000000000000
    0.7374739117D+02  0.1191490559D+00  0.3565740367D-01
    0.1689484020D+02  0.9173754306D+00  0.2394770247D+00
    0.4986042370D+01 -0.4058391905D-02  0.8184610843D+00
 SP   1 1.00       0.000000000000
    0.1555114827D+01  0.1000000000D+01  0.1000000000D+01
 SP   1 1.00       0.000000000000
    0.4236321166D+00  0.1000000000D+01  0.1000000000D+01
 SP   1 1.00       0.000000000000
    0.1387009300D+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 0
 S   3 1.00       0.000000000000
    0.3403863822D+02  0.3747618096D+00
    0.1279469656D+02  0.5757687076D+00
    0.4625934263D+01  0.1129329426D+00
 S   1 1.00       0.000000000000
    0.1604412937D+01  0.1000000000D+01
 S   1 1.00       0.000000000000
    0.5441891438D+00  0.1000000000D+01
 S   1 1.00       0.000000000000
    0.5024516022D-01  0.1000000000D+01
 S   1 1.00       0.000000000000
    0.2110928744D-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
    0.1432021661D+03  0.1148500160D-01
    0.3356917369D+02  0.8238301148D-01
    0.1052248071D+02  0.3196580445D+00
    0.3785746697D+01  0.7012950977D+00
 P   2 1.00       0.000000000000
    0.1429883207D+01  0.6385061213D+00
    0.5471086055D+00  0.4253650808D+00
 P   1 1.00       0.000000000000
    0.1868375180D+00  0.1000000000D+01
 P   1 1.00       0.000000000000
    0.4603715253D-01  0.1000000000D+01
 P   1 1.00       0.000000000000
    0.1612255713D-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
 ****
Na 0
 S   3 1.00       0.000000000000
    0.3403863822D+02  0.3747618096D+00
    0.1279469656D+02  0.5757687076D+00
    0.4625934263D+01  0.1129329426D+00
 S   1 1.00       0.000000000000
    0.1604412937D+01  0.1000000000D+01
 S   1 1.00       0.000000000000
    0.5441891438D+00  0.1000000000D+01
 S   1 1.00       0.000000000000
    0.5024516022D-01  0.1000000000D+01
 S   1 1.00       0.000000000000
    0.2110928744D-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
    0.1432021661D+03  0.1148500160D-01
    0.3356917369D+02  0.8238301148D-01
    0.1052248071D+02  0.3196580445D+00
    0.3785746697D+01  0.7012950977D+00
 P   2 1.00       0.000000000000
    0.1429883207D+01  0.6385061213D+00
    0.5471086055D+00  0.4253650808D+00
 P   1 1.00       0.000000000000
    0.1868375180D+00  0.1000000000D+01
 P   1 1.00       0.000000000000
    0.4603715253D-01  0.1000000000D+01
 P   1 1.00       0.000000000000
    0.1612255713D-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
 ****
Al 0
 S   3 1.00       0.000000000000
    0.5853767672D+02  0.2023051384D+00
    0.2313183395D+02  0.6247904273D+00
    0.9634940057D+01  0.2274391555D+00
 S   1 1.00       0.000000000000
    0.2932770025D+01  0.1000000000D+01
 S   1 1.00       0.000000000000
    0.1054095226D+01  0.1000000000D+01
 S   1 1.00       0.000000000000
    0.1615848583D+00  0.1000000000D+01
 S   1 1.00       0.000000000000
    0.5966397288D-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
```

```
    0.1975367524D+03  0.9447999933D-02
    0.4653177298D+02  0.7097399950D-01
    0.1470628475D+02  0.2956359979D+00
    0.5341281726D+01  0.7282189948D+00
 P   2 1.00       0.000000000000
    0.2037099792D+01  0.6444668403D+00
    0.7897367653D+00  0.4174128966D+00
 P   1 1.00       0.000000000000
    0.2413704203D+00  0.1000000000D+01
 P   1 1.00       0.000000000000
    0.8704736811D-01  0.1000000000D+01
 P   1 1.00       0.000000000000
    0.3153854816D-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       0.000000000000
    0.5000000000D+00  0.1000000000D+01
 F   1 1.00       0.000000000000
    0.1250000000D+00  0.1000000000D+01
 ****
Si 0
 S   3 1.00       0.000000000000
    0.7110452132D+02  0.1778809451D+00
    0.2805632117D+02  0.6277648062D+00
    0.1172536015D+02  0.2476229236D+00
 S   1 1.00       0.000000000000
    0.3596817207D+01  0.1000000000D+01
 S   1 1.00       0.000000000000
    0.1330275159D+01  0.1000000000D+01
 S   1 1.00       0.000000000000
    0.2346978125D+00  0.1000000000D+01
 S   1 1.00       0.000000000000
    0.8635495314D-01  0.1000000000D+01
 SP   1 1.00       0.000000000000
    0.3310000000D-01  0.1000000000D+01  0.1000000000D+01
 P   4 1.00       0.000000000000
    0.2312213391D+03  0.8865998149D-02
    0.5437961968D+02  0.6829898573D-01
    0.1722230406D+02  0.2909579392D+00
    0.6354398631D+01  0.7321168470D+00
 P   2 1.00       0.000000000000
    0.2495757954D+01  0.6198794404D+00
    0.1000270212D+01  0.4391483120D+00
 P   1 1.00       0.000000000000
    0.3480396682D+00  0.1000000000D+01
 P   1 1.00       0.000000000000
    0.1284131888D+00  0.1000000000D+01
 P   1 1.00       0.000000000000
    0.4509696792D-01  0.1000000000D+01
 D   1 1.00       0.000000000000
    0.1800000000D+01  0.1000000000D+01
 D   1 1.00       0.000000000000
    0.4500000000D+00  0.1000000000D+01
 D   1 1.00       0.000000000000
    0.1125000000D+00  0.1000000000D+01
 F   1 1.00       0.000000000000
```

```
    0.6400000000D+00  0.1000000000D+01
 F   1 1.00       0.000000000000
    0.1600000000D+00  0.1000000000D+01
 ****
P 0
 S   3 1.00       0.000000000000
    0.7980808816D+02  0.1602550115D+00
    0.3171582783D+02  0.6276470449D+00
    0.1331758867D+02  0.2638490189D+00
 S   1 1.00       0.000000000000
    0.4197325940D+01  0.1000000000D+01
 S   1 1.00       0.000000000000
    0.1582854068D+01  0.1000000000D+01
 S   1 1.00       0.000000000000
    0.3123946486D+00  0.1000000000D+01
 S   1 1.00       0.000000000000
    0.1004932373D+00  0.1000000000D+01
 SP   1 1.00       0.000000000000
    0.3480000000D-01  0.1000000000D+01  0.1000000000D+01
 P   4 1.00       0.000000000000
    0.2566182874D+03  0.9205998880D-02
    0.6038131087D+02  0.6987399150D-01
    0.1942686114D+02  0.2924699644D+00
    0.7259058889D+01  0.7281029114D+00
 P   2 1.00       0.000000000000
    0.2902363279D+01  0.6283488727D+00
    0.1184966581D+01  0.4280439133D+00
 P   1 1.00       0.000000000000
    0.4647719444D+00  0.1000000000D+01
 P   1 1.00       0.000000000000
    0.1690584151D+00  0.1000000000D+01
 P   1 1.00       0.000000000000
    0.4567201783D-01  0.1000000000D+01
 D   1 1.00       0.000000000000
    0.2200000000D+01  0.1000000000D+01
 D   1 1.00       0.000000000000
    0.5500000000D+00  0.1000000000D+01
 D   1 1.00       0.000000000000
    0.1375000000D+00  0.1000000000D+01
 F   1 1.00       0.000000000000
    0.9000000000D+00  0.1000000000D+01
 F   1 1.00       0.000000000000
    0.2250000000D+00  0.1000000000D+01
 ****
S 0
 S   3 1.00       0.000000000000
    0.9960040351D+02  0.1431860600D+00
    0.3954191545D+02  0.6244652619D+00
    0.1659172919D+02  0.2833661188D+00
 S   1 1.00       0.000000000000
    0.5094544788D+01  0.1000000000D+01
 S   1 1.00       0.000000000000
    0.1953332305D+01  0.1000000000D+01
 S   1 1.00       0.000000000000
    0.3852027418D+00  0.1000000000D+01
 S   1 1.00       0.000000000000
    0.1246539796D+00  0.1000000000D+01
 SP   1 1.00       0.000000000000
    0.4050000000D-01  0.1000000000D+01  0.1000000000D+01
 P   4 1.00       0.000000000000
```

```
    0.3552978644D+03  0.8309002512D-02
    0.8413132468D+02  0.6402401937D-01
    0.2711162997D+02  0.2776140840D+00
    0.1008993111D+02  0.7450762253D+00
 P   2 1.00       0.000000000000
    0.3994617679D+01  0.6137116720D+00
    0.1624168569D+01  0.4438177628D+00
 P   1 1.00       0.000000000000
    0.5799097905D+00  0.1000000000D+01
 P   1 1.00       0.000000000000
    0.1991373333D+00  0.1000000000D+01
 P   1 1.00       0.000000000000
    0.5536528879D-01  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 0
 S   3 1.00       0.000000000000
    0.1102268248D+03  0.1341769734D+00
    0.4382369950D+02  0.6242498762D+00
    0.1841474269D+02  0.2917559421D+00
 S   1 1.00       0.000000000000
    0.5826927459D+01  0.1000000000D+01
 S   1 1.00       0.000000000000
    0.2269962044D+01  0.1000000000D+01
 S   1 1.00       0.000000000000
    0.4954383250D+00  0.1000000000D+01
 S   1 1.00       0.000000000000
    0.1622123437D+00  0.1000000000D+01
 SP   1 1.00       0.000000000000
    0.4830000000D-01  0.1000000000D+01  0.1000000000D+01
 P   5 1.00       0.000000000000
    0.3842946667D+03  0.3665569355D-02
    0.9112480813D+02  0.2836791942D-01
    0.2941381276D+02  0.1247566028D+00
    0.1099454572D+02  0.3396546305D+00
    0.1805906572D+01  0.7475859631D+00
 P   2 1.00       0.000000000000
    0.4392462185D+01 -0.1572243812D+01
    0.1805906572D+01  0.9923888814D+00
 P   1 1.00       0.000000000000
    0.6671478330D+00  0.1000000000D+01
 P   1 1.00       0.000000000000
    0.2484972065D+00  0.1000000000D+01
 P   1 1.00       0.000000000000
    0.7130852296D-01  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 0
 S   3 1.00       0.000000000000
     0.1266168238D+03  0.1439269749D+00
     0.5039492588D+02  0.6229378915D+00
     0.2123482081D+02  0.2839639505D+00
 S   1 1.00       0.000000000000
     0.6761459870D+01  0.1000000000D+01
 S   1 1.00       0.000000000000
     0.2679421822D+01  0.1000000000D+01
 S   1 1.00       0.000000000000
     0.5960654318D+00  0.1000000000D+01
 S   1 1.00       0.000000000000
     0.2133731047D+00  0.1000000000D+01
 SP   1 1.00       0.000000000000
     0.6000000000D-01  0.1000000000D+01  0.1000000000D+01
 P   5 1.00       0.000000000000
     0.4403490757D+03  0.3081999705D-02
     0.1043276083D+03  0.2416499769D-01
     0.3335920038D+02  0.1082229897D+00
     0.1237600228D+02  0.2941919719D+00
     0.4945352977D+01  0.6878619342D+00
 P   2 1.00       0.000000000000
     0.4945352977D+01 -0.1214482092D+01
     0.2055897838D+01  0.1632370123D+01
 P   1 1.00       0.000000000000
     0.7348180894D+00  0.1000000000D+01
 P   1 1.00       0.000000000000
     0.2760066381D+00  0.1000000000D+01
 P   1 1.00       0.000000000000
     0.9659478563D-01  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 0
 S   2 1.00       0.000000000000
     0.7440230862D+02  0.6015190014D+00
     0.2992849970D+02  0.4343202752D+00
 S   1 1.00       0.000000000000
     0.1893418971D+03  0.1000000000D+01
 S   1 1.00       0.000000000000
     0.7300382857D+01  0.1000000000D+01
 S   1 1.00       0.000000000000
     0.3002494971D+01  0.1000000000D+01
 S   1 1.00       0.000000000000
     0.7614633364D+00  0.1000000000D+01
 S   1 1.00       0.000000000000
     0.2955782909D+00  0.1000000000D+01
```

```
 S   1 1.00       0.000000000000
    0.3278354594D-01  0.1000000000D+01
 S   1 1.00       0.000000000000
    0.1589155677D-01  0.1000000000D+01
 SP   1 1.00       0.000000000000
    0.4700000000D-02  0.1000000000D+01  0.1000000000D+01
 P   3 1.00       0.000000000000
    0.8821657012D+03  0.2293508549D-01
    0.2089111071D+03  0.1846858760D+00
    0.6699637512D+02  0.8586652658D+00
 P   3 1.00       0.000000000000
    0.2501941579D+02  0.2638000968D+00
    0.1003786308D+02  0.4660379605D+00
    0.4159946281D+01  0.3891420836D+00
 P   1 1.00       0.000000000000
    0.1608859863D+01  0.1000000000D+01
 P   1 1.00       0.000000000000
    0.6373483689D+00  0.1000000000D+01
 P   1 1.00       0.000000000000
    0.2436748436D+00  0.1000000000D+01
 P   1 1.00       0.000000000000
    0.4498673421D-01  0.1000000000D+01
 P   1 1.00       0.000000000000
    0.1599880336D-01  0.1000000000D+01
 D   3 1.00       0.000000000000
    0.1337000000D+02  0.6259184446D-01
    0.3421000000D+01  0.3107230636D+00
    0.1063000000D+01  0.7736079120D+00
 D   1 1.00       0.000000000000
    0.6870000000D+00  0.1000000000D+01
 D   1 1.00       0.000000000000
    0.2290000000D+00  0.1000000000D+01
 D   1 1.00       0.000000000000
    0.7633333333D-01  0.1000000000D+01
 F   1 1.00       0.000000000000
    0.2220000000D+01  0.1000000000D+01
 F   1 1.00       0.000000000000
    0.5550000000D+00  0.1000000000D+01
 ****
Ca 0
 S   2 1.00       0.000000000000
    0.8656367002D+02  0.5977186729D+00
    0.3494326795D+02  0.4379457071D+00
 S   1 1.00       0.000000000000
    0.2194613001D+03  0.1000000000D+01
 S   1 1.00       0.000000000000
    0.8565441063D+01  0.1000000000D+01
 S   1 1.00       0.000000000000
    0.3580938114D+01  0.1000000000D+01
 S   1 1.00       0.000000000000
    0.9842493720D+00  0.1000000000D+01
 S   1 1.00       0.000000000000
    0.4020663609D+00  0.1000000000D+01
 S   1 1.00       0.000000000000
    0.5892514852D-01  0.1000000000D+01
 S   1 1.00       0.000000000000
    0.2440218088D-01  0.1000000000D+01
 SP   1 1.00       0.000000000000
    0.7100000000D-02  0.1000000000D+01  0.1000000000D+01
 P   3 1.00       0.000000000000
```

```
    0.1428608345D+04  0.2275735688D-01
    0.3384581290D+03  0.1839504955D+00
    0.1087636954D+03  0.8591441916D+00
 P   3 1.00       0.000000000000
    0.4078852220D+02  0.2592508519D+00
    0.1647853271D+02  0.4637859070D+00
    0.6896604823D+01  0.3938252946D+00
 P   1 1.00       0.000000000000
    0.2670795460D+01  0.1000000000D+01
 P   1 1.00       0.000000000000
    0.1032342403D+01  0.1000000000D+01
 P   1 1.00       0.000000000000
    0.3872439776D+00  0.1000000000D+01
 P   1 1.00       0.000000000000
    0.8443381279D-01  0.1000000000D+01
 P   1 1.00       0.000000000000
    0.2509058548D-01  0.1000000000D+01
 D   3 1.00       0.000000000000
    0.1508000000D+02  0.6622122193D-01
    0.3926000000D+01  0.3191639365D+00
    0.1233000000D+01  0.7637408845D+00
 D   1 1.00       0.000000000000
    0.7800000000D+00  0.1000000000D+01
 D   1 1.00       0.000000000000
    0.2600000000D+00  0.1000000000D+01
 D   1 1.00       0.000000000000
    0.8666666667D-01  0.1000000000D+01
 F   1 1.00       0.000000000000
    0.2660000000D+01  0.1000000000D+01
 F   1 1.00       0.000000000000
    0.6650000000D+00  0.1000000000D+01
 ****
Ga 0
 S   3 1.00       0.000000000000
    0.3758470183D+03  0.1807798811D+00
    0.1493078056D+03  0.6223895906D+00
    0.6335037398D+02  0.2495298359D+00
 S   1 1.00       0.000000000000
    0.3758470183D+03  0.1000000000D+01
 S   1 1.00       0.000000000000
    0.2332875882D+02  0.1000000000D+01
 S   1 1.00       0.000000000000
    0.1001009016D+02  0.1000000000D+01
 S   1 1.00       0.000000000000
    0.3173610983D+01  0.1000000000D+01
 S   1 1.00       0.000000000000
    0.1247512173D+01  0.1000000000D+01
 S   1 1.00       0.000000000000
    0.1736769389D+00  0.1000000000D+01
 S   1 1.00       0.000000000000
    0.6205693536D-01  0.1000000000D+01
 SP   1 1.00       0.000000000000
    0.8000000000D-02  0.1000000000D+01  0.1000000000D+01
 P   3 1.00       0.000000000000
    0.1673238778D+04  0.2256491380D-01
    0.3954091088D+03  0.1836292986D+00
    0.1264327146D+03  0.8598367155D+00
 P   3 1.00       0.000000000000
    0.4710539248D+02  0.3434526253D+00
    0.1916437629D+02  0.5056138648D+00
```

```
    0.8009451099D+01  0.2622420045D+00
 P   3 1.00       0.000000000000
    0.8009451099D+01  0.6412959004D-01
    0.4287818217D+01  0.3788375782D+00
    0.1931014216D+01  0.6166860578D+00
 P   1 1.00       0.000000000000
    0.8078498090D+00  0.1000000000D+01
 P   1 1.00       0.000000000000
    0.2236355359D+00  0.1000000000D+01
 P   1 1.00       0.000000000000
    0.9282984511D-01  0.1000000000D+01
 P   1 1.00       0.000000000000
    0.3061083322D-01  0.1000000000D+01
 D   4 1.00       0.000000000000
    0.6714000000D+02  0.3095717155D-01
    0.1894000000D+02  0.1748009687D+00
    0.6426000000D+01  0.4434624575D+00
    0.2190000000D+01  0.5670231422D+00
 D   1 1.00       0.000000000000
    0.6725000000D+00  0.1000000000D+01
 D   1 1.00       0.000000000000
    0.5070000000D+00  0.1000000000D+01
 D   1 1.00       0.000000000000
    0.1690000000D+00  0.1000000000D+01
 D   1 1.00       0.000000000000
    0.5633333333D-01  0.1000000000D+01
 F   1 1.00       0.000000000000
    0.5200000000D+00  0.1000000000D+01
 F   1 1.00       0.000000000000
    0.1300000000D+00  0.1000000000D+01
 ****
Ge 0
 S   3 1.00       0.000000000000
    0.4301631892D+03  0.1815987853D+00
    0.1708592107D+03  0.6224758361D+00
    0.7242420423D+02  0.2487183363D+00
 S   1 1.00       0.000000000000
    0.4301631892D+03  0.1000000000D+01
 S   1 1.00       0.000000000000
    0.2682489607D+02  0.1000000000D+01
 S   1 1.00       0.000000000000
    0.1155812307D+02  0.1000000000D+01
 S   1 1.00       0.000000000000
    0.3760912743D+01  0.1000000000D+01
 S   1 1.00       0.000000000000
    0.1506576216D+01  0.1000000000D+01
 S   1 1.00       0.000000000000
    0.2303584181D+00  0.1000000000D+01
 S   1 1.00       0.000000000000
    0.8718845014D-01  0.1000000000D+01
 SP   1 1.00       0.000000000000
    0.2300000000D-01  0.1000000000D+01  0.1000000000D+01
 P   3 1.00       0.000000000000
    0.2678466837D+04  0.2251405162D-01
    0.6330090921D+03  0.1833504204D+00
    0.2025126525D+03  0.8600319719D+00
 P   3 1.00       0.000000000000
    0.7553390700D+02  0.3430582877D+00
    0.3072526990D+02  0.5065174718D+00
    0.1286120963D+02  0.2614086952D+00
```

```
 P   3 1.00       0.000000000000
     0.1286120963D+02  0.6724631043D-01
     0.6985715639D+01  0.3723817190D+00
     0.3219871221D+01  0.6176328512D+00
 P   1 1.00       0.000000000000
     0.1383208247D+01  0.1000000000D+01
 P   1 1.00       0.000000000000
     0.4075381524D+00  0.1000000000D+01
 P   1 1.00       0.000000000000
     0.1851511617D+00  0.1000000000D+01
 P   1 1.00       0.000000000000
     0.6949165132D-01  0.1000000000D+01
 D   4 1.00       0.000000000000
     0.7484000000D+02  0.3038992138D-01
     0.2123000000D+02  0.1731895519D+00
     0.7297000000D+01  0.4408988594D+00
     0.2549000000D+01  0.5653185375D+00
 D   1 1.00       0.000000000000
     0.8165000000D+00  0.1000000000D+01
 D   1 1.00       0.000000000000
     0.6840000000D+00  0.1000000000D+01
 D   1 1.00       0.000000000000
     0.2280000000D+00  0.1000000000D+01
 D   1 1.00       0.000000000000
     0.7600000000D-01  0.1000000000D+01
 F   1 1.00       0.000000000000
     0.7000000000D+00  0.1000000000D+01
 F   1 1.00       0.000000000000
     0.1750000000D+00  0.1000000000D+01
****
As 0
 S   3 1.00       0.000000000000
     0.4712161379D+03  0.1809701465D+00
     0.1873298431D+03  0.6218005032D+00
     0.7958936609D+02  0.2498802022D+00
 S   1 1.00       0.000000000000
     0.4712161379D+03  0.1000000000D+01
 S   1 1.00       0.000000000000
     0.2950393394D+02  0.1000000000D+01
 S   1 1.00       0.000000000000
     0.1276404003D+02  0.1000000000D+01
 S   1 1.00       0.000000000000
     0.4251581941D+01  0.1000000000D+01
 S   1 1.00       0.000000000000
     0.1732852683D+01  0.1000000000D+01
 S   1 1.00       0.000000000000
     0.2851255219D+00  0.1000000000D+01
 S   1 1.00       0.000000000000
     0.1141121701D+00  0.1000000000D+01
 SP   1 1.00       0.000000000000
     0.2600000000D-01  0.1000000000D+01  0.1000000000D+01
 P   3 1.00       0.000000000000
     0.2883888796D+04  0.2227089820D-01
     0.6813871749D+03  0.1819891681D+00
     0.2175465164D+03  0.8613260628D+00
 P   3 1.00       0.000000000000
     0.8094966337D+02  0.3433804028D+00
     0.3295709942D+02  0.5059805934D+00
     0.1383764680D+02  0.2612803065D+00
 P   3 1.00       0.000000000000
```

```
    0.1383764680D+02  0.6853616583D-01
    0.7452707875D+01  0.3828209263D+00
    0.3454278194D+01  0.6059914663D+00
 P   1 1.00       0.000000000000
    0.1533206702D+01  0.1000000000D+01
 P   1 1.00       0.000000000000
    0.6642754929D+00  0.1000000000D+01
 P   1 1.00       0.000000000000
    0.2918112160D+00  0.1000000000D+01
 P   1 1.00       0.000000000000
    0.9868877365D-01  0.1000000000D+01
 D   4 1.00       0.000000000000
    0.8605000000D+02  0.2798918392D-01
    0.2449000000D+02  0.1650210844D+00
    0.8442000000D+01  0.4373628739D+00
    0.2981000000D+01  0.5725537623D+00
 D   1 1.00       0.000000000000
    0.9790000000D+00  0.1000000000D+01
 D   1 1.00       0.000000000000
    0.7920000000D+00  0.1000000000D+01
 D   1 1.00       0.000000000000
    0.2640000000D+00  0.1000000000D+01
 D   1 1.00       0.000000000000
    0.8800000000D-01  0.1000000000D+01
 F   1 1.00       0.000000000000
    0.8400000000D+00  0.1000000000D+01
 F   1 1.00       0.000000000000
    0.2100000000D+00  0.1000000000D+01
 ****
Se 0
 S   3 1.00       0.000000000000
    0.5019000675D+03  0.1796295293D+00
    0.1991110740D+03  0.6222683694D+00
    0.8470465411D+02  0.2506693431D+00
 S   1 1.00       0.000000000000
    0.5019000675D+03  0.1000000000D+01
 S   1 1.00       0.000000000000
    0.3145377836D+02  0.1000000000D+01
 S   1 1.00       0.000000000000
    0.1365539198D+02  0.1000000000D+01
 S   1 1.00       0.000000000000
    0.4647986252D+01  0.1000000000D+01
 S   1 1.00       0.000000000000
    0.1924122025D+01  0.1000000000D+01
 S   1 1.00       0.000000000000
    0.3290691818D+00  0.1000000000D+01
 S   1 1.00       0.000000000000
    0.1154267096D+00  0.1000000000D+01
 SP   1 1.00       0.000000000000
    0.3000000000D-01  0.1000000000D+01  0.1000000000D+01
 P   3 1.00       0.000000000000
    0.3131106463D+04  0.2214596058D-01
    0.7389226118D+03  0.1817996764D+00
    0.2358165178D+03  0.8615484666D+00
 P   3 1.00       0.000000000000
    0.8789314373D+02  0.3424286469D+00
    0.3589317165D+02  0.5054080029D+00
    0.1510012540D+02  0.2623689633D+00
 P   3 1.00       0.000000000000
    0.1510012540D+02  0.7016263348D-01
```

```
    0.8083484757D+01  0.3841879930D+00
    0.3742054066D+01  0.6036768464D+00
 P   1 1.00       0.000000000000
    0.1706719155D+01  0.1000000000D+01
 P   1 1.00       0.000000000000
    0.8417886001D+00  0.1000000000D+01
 P   1 1.00       0.000000000000
    0.3319713394D+00  0.1000000000D+01
 P   1 1.00       0.000000000000
    0.1119954895D+00  0.1000000000D+01
 D   4 1.00       0.000000000000
    0.9901000000D+02  0.2559615332D-01
    0.2841000000D+02  0.1545909260D+00
    0.9863000000D+01  0.4287825684D+00
    0.3514000000D+01  0.5862035114D+00
 D   1 1.00       0.000000000000
    0.1171000000D+01  0.1000000000D+01
 D   1 1.00       0.000000000000
    0.9150000000D+00  0.1000000000D+01
 D   1 1.00       0.000000000000
    0.3050000000D+00  0.1000000000D+01
 D   1 1.00       0.000000000000
    0.1016666667D+00  0.1000000000D+01
 F   1 1.00       0.000000000000
    0.9600000000D+00  0.1000000000D+01
 F   1 1.00       0.000000000000
    0.2400000000D+00  0.1000000000D+01
****
Br 0
 S   3 1.00       0.000000000000
    0.5628982897D+03  0.1831076475D+00
    0.2231608604D+03  0.6176257953D+00
    0.9298190111D+02  0.2538106004D+00
 S   1 1.00       0.000000000000
    0.5628982897D+03  0.1000000000D+01
 S   1 1.00       0.000000000000
    0.3279186066D+02  0.1000000000D+01
 S   1 1.00       0.000000000000
    0.1394621073D+02  0.1000000000D+01
 S   1 1.00       0.000000000000
    0.4740422321D+01  0.1000000000D+01
 S   1 1.00       0.000000000000
    0.2000604343D+01  0.1000000000D+01
 S   1 1.00       0.000000000000
    0.4224691878D+00  0.1000000000D+01
 S   1 1.00       0.000000000000
    0.1504213792D+00  0.1000000000D+01
 SP   1 1.00       0.000000000000
    0.3500000000D-01  0.1000000000D+01  0.1000000000D+01
 P   3 1.00       0.000000000000
    0.3381868391D+04  0.2225989272D-01
    0.8009206745D+03  0.1801991316D+00
    0.2568710317D+03  0.8623958439D+00
 P   3 1.00       0.000000000000
    0.9445671642D+02  0.3439873898D+00
    0.3795881363D+02  0.5070814109D+00
    0.1624028785D+02  0.2589905057D+00
 P   3 1.00       0.000000000000
    0.1624028785D+02  0.7965393516D-01
    0.8506708521D+01  0.3734184481D+00
```

```
    0.4032623587D+01  0.6049298854D+00
 P   1 1.00       0.000000000000
    0.1824173177D+01  0.1000000000D+01
 P   1 1.00       0.000000000000
    0.9677839137D+00  0.1000000000D+01
 P   1 1.00       0.000000000000
    0.3643771625D+00  0.1000000000D+01
 P   1 1.00       0.000000000000
    0.1253475738D+00  0.1000000000D+01
 D   4 1.00       0.000000000000
    0.1348000000D+03  0.1830939254D-01
    0.3639000000D+02  0.1349955212D+00
    0.1216000000D+02  0.4260858635D+00
    0.4341000000D+01  0.6042799515D+00
 D   1 1.00       0.000000000000
    0.1535000000D+01  0.1000000000D+01
 D   1 1.00       0.000000000000
    0.1353000000D+01  0.1000000000D+01
 D   1 1.00       0.000000000000
    0.4510000000D+00  0.1000000000D+01
 D   1 1.00       0.000000000000
    0.1503333333D+00  0.1000000000D+01
 F   1 1.00       0.000000000000
    0.1120000000D+01  0.1000000000D+01
 F   1 1.00       0.000000000000
    0.2800000000D+00  0.1000000000D+01
 ****
Kr 0
 S   3 1.00       0.000000000000
    0.5479348777D+03  0.1771092618D+00
    0.2171832703D+03  0.6224774055D+00
    0.9253679488D+02  0.2527889464D+00
 S   2 1.00       0.000000000000
    0.1490024545D+04  0.4295044169D+00
    0.5479348777D+03  0.6130318565D+00
 S   1 1.00       0.000000000000
    0.3442882365D+02  0.1000000000D+01
 S   1 1.00       0.000000000000
    0.1504954650D+02  0.1000000000D+01
 S   1 1.00       0.000000000000
    0.5321089657D+01  0.1000000000D+01
 S   1 1.00       0.000000000000
    0.2262408678D+01  0.1000000000D+01
 S   1 1.00       0.000000000000
    0.4818442767D+00  0.1000000000D+01
 S   1 1.00       0.000000000000
    0.1840384358D+00  0.1000000000D+01
 SP   1 1.00       0.000000000000
    0.4000000000D-01  0.1000000000D+01  0.1000000000D+01
 P   3 1.00       0.000000000000
    0.3438492298D+04  0.2199806345D-01
    0.8117481654D+03  0.1810205221D+00
    0.2589495663D+03  0.8622324869D+00
 P   3 1.00       0.000000000000
    0.9670060480D+02  0.3415522837D+00
    0.3976525738D+02  0.5025533602D+00
    0.1693518978D+02  0.2645317687D+00
 P   3 1.00       0.000000000000
    0.1693518978D+02  0.7166983223D-01
    0.8983256878D+01  0.3970790705D+00
```

```
   0.4249457462D+01  0.5876186245D+00
P   1 1.00       0.000000000000
   0.2068240813D+01  0.1000000000D+01
P   1 1.00       0.000000000000
   0.9704736232D+00  0.1000000000D+01
P   1 1.00       0.000000000000
   0.3723728321D+00  0.1000000000D+01
P   1 1.00       0.000000000000
   0.1341168596D+00  0.1000000000D+01
D   4 1.00       0.000000000000
   0.1225000000D+03  0.2337697345D-01
   0.3537000000D+02  0.1460998341D+00
   0.1239000000D+02  0.4222995204D+00
   0.4496000000D+01  0.5945193249D+00
D   1 1.00       0.000000000000
   0.1546000000D+01  0.1000000000D+01
D   1 1.00       0.000000000000
   0.1185000000D+01  0.1000000000D+01
D   1 1.00       0.000000000000
   0.3950000000D+00  0.1000000000D+01
D   1 1.00       0.000000000000
   0.1316666667D+00  0.1000000000D+01
F   1 1.00       0.000000000000
   0.1360000000D+01  0.1000000000D+01
F   1 1.00       0.000000000000
   0.3400000000D+00  0.1000000000D+01
****
```

APÊNDICE E

Dados da etapa de calibração e validação do método CBS-QB3//CEP-31G(d)/CEP em relação ao método original CBS-QB3, para o conjunto de 410 energias retiradas do conjunto G3/05.

Tabela 26: Dados de entalpia padrão de formação experimental e o erro (teórico - experimental) na descrição da entalpia pelos métodos CBS-QB3 e CBS-QB3//CEP-31G(d)/CEP para o conjunto de 248 energias. Dados em kcal mol^{-1}.

Moléculas	Exp[a]	CBS-QB3	CBS-QB3//CEP-31G(d)/CEP
SiF_4	-386,0 [0,2]	0,65	-0,21
PF_5	-381,1 [0,7]	-2,70	7,26
C_2F_6	-320,9 [0,4]	4,28	-2,25
Al_2Cl_6	-309,7 [0,8]	14,45	-8,26
SF_6	-291,7 [0,2]	-4,67	6,60
AlF_3	-289,0 [0,6]	2,55	-2,69
BF_3	-271,4 [0,2]	-0,81	0,79
PF_3	-229,1 [0,9]	-2,16	7,03
C_6F_6	-228,4 [0,3]	5,18	-0,23
CF_4	-223,0 [0,3]	2,54	-1,82
C_6F_5Cl	-194,1 [0,7]	4,37	0,26
BeF_2	-190,3 [1,0]	-2,86	1,04
CF_3Cl	-169,5 [0,8]	2,84	-1,54
CHF_3	-166,6 [0,8]	2,02	-1,02
$SiCl_4$	-158,0 [0,3]	4,89	-1,76
C_2F_4	-157,4 [0,7]	6,26	-3,62
CF_3Br	-155,0 [0,7]	3,62	-1,54
COF_2	-149,1 [1,4]	-2,25	3,02
$AlCl_3$	-139,7 [0,7]	6,40	-3,86
$CH_3CO_2COCH_3$ (anidrido acético)	-136,8 [n/a][b]	2,54	-2,23
$POCl_3$	-133,8 [n/a][b]	1,74	4,06
CF_3CN	-118,4 [0,7]	2,42	-2,07
$C_5H_{10}O_2$ (ac. de isopropila)	-115,1 [0,88]	0,77	-0,90
CF_3	-111,8 [0,12]	2,01	-0,81
CH_2F_2	-107,7 [0,4]	1,96	-0,84
CH_3COF	-105,7 [0,8]	0,13	-0,06
CH_3COOH	-103,4 [0,4]	0,65	-0,72
CHF_2Br	-101,6 [0,2]	2,66	-0,09
CH_3COOCH_3	-98,4 [n/a][b]	1,23	-0,60
BCl_3	-96,3 [0,5]	1,36	-0,05
SO_3	-94,6 [0,2]	-0,94	2,07
CO_2	-94,10 [0,01]	1,61	-1,58
$MgCl_2$	-93,8 [0,5]	4,50	-2,52
CH_3-$CH(OCH_3)_2$	-93,1 [n/a][b]	1,45	-1,80
HCOOH	-90,5 [0,1]	-2,75	-1,22
$(CH_3)_2SO_2$	-89,7 [0,7]	-0,93	2,40
PCl_5	-86,1 [1,4]	8,49	-1,22
$HCOOCH_3$	-85,0 [0,2]	-1,90	-1,78

SO_2Cl_2	-84,8 [0,5]	-1,14	3,82
LiF	-80,1 [n/a][b]	0,42	-0,26
$(CH_3)_2CHOCH(CH_3)_2$	-76,3 [0,6]	0,25	-0,98
$C_4H_8O_2$ (1,4-dioxano)	-75,36 [0,19]	1,90	-1,52
$(CH_3)_3COH$	-74,72 [0,21]	0,11	-0,97
$C_6H_4F_2$ (1,3-difluorobenzeno)	-73,91 [0,25]	-0,15	1,51
$C_6H_4F_2$ (1,4-difluorobenzeno)	-73,30 [0,25]	0,18	1,14
SO_2	-70,90 [0,05]	-0,47	1,74
NaF	-69,4 [0,5]	-6,72	-1,14
PCl_3	-69,0 [1,3]	1,34	3,77
$(CH_3)_3COCH_3$	-67,8 [n/a][b]	0,64	-0,80
$(CH_3)_2CHOH$	-65,2 [0,1]	-0,34	-0,91
HF	-65,1 [0,2]	1,17	-1,26
AlF	-63,5 [0,8]	2,52	-1,58
$CH_3CH_2COCH_2CH_3$	-61,6 [0,2]	0,07	-1,04
$CH_3CH_2OCH_2CH_3$	-60,28 [0,19]	0,66	-0,59
CH_3COCl	-58,0 [0,2]	-0,06	-0,23
H_2O	-57,80 [0,01]	0,72	-1,03
$CH_3COCH_2CH_3$ (metil etilcetona)	-57,1 [0,2]	-0,36	-0,87
CH_3CONH_2	-57,0 [0,2]	-0,41	0,33
CH_3CH_2OH	-56,2 [0,1]	0,47	-0,63
$Si(CH_3)_4$	-55,7 [0,8]	-4,67	4,97
$C_5H_{10}O$	-53,4 [n/a][b]	-0,31	-0,60
Cl_2CO	-52,4 [0,8]	2,10	-1,28
CH_3COCH_3	-51,9 [0,2]	-0,14	-0,08
$C_2H_5OCH_3$ (metóxietano)	-51,73 [0,16]	1,48	-1,01
$(CH_3)_2CHCHO$ (isobutanol)	-51,57 [0,37]	-1,34	0,62
HCOCOH	-50,66 [0,19]	1,73	-1,68
C_8H_{18}	-49,82 [0,16]	-2,30	-0,42
H_3COH	-48,0 [0,1]	1,05	-0,71
C_5H_8O	-47,19 [0,30]	-0,36	-1,22
C_7H_{16}	-44,89 [0,19]	-1,94	-0,30
CH_3OCH_3	-43,99 [0,12]	1,40	-0,46
C_4H_8O (tetrahidrofurano)	-44,0 [0,2]	-3,22	-0,29
NaCl	-43,8 [n/a][b]	-4,46	0,78
$(CH_3)_3CCl$	-43,5 [0,5]	0,61	-0,53
C_6H_{14} (2-metilpentano)	-41,66 [0,25]	-2,00	0,33
$SiCl_2$	-40,3 [0,8]	2,26	-0,16
C_5H_{12} (neopentano)	-40,14 [0,15]	-1,13	0,59
C_6H_{14}	-39,9 [0,2]	-1,54	-0,28
CH_3CHO	-39,7 [0,1]	-0,05	-0,36

$CH_3CH_2CH(CH_3)NO_2$ (2-nitrobutano)	-39,1 [n/a][b]	0,38	-2,05
ClF_3	-38,0 [0,7]	-3,23	4,77
$CH_3CH_2CH_2CH_2Cl$	-36,96 [0,27]	-0,54	0,16
$(CH_3)_2SO$	-36,2 [0,2]	-0,34	1,19
$C_6H_{13}Br$	-35,88 [0,49]	-2,60	-3,10
C_5H_{12} (n-pentano)	-35,1 [0,2]	-1,36	0,04
$CH_2{=}CHF$	-33,2 [0,4]	1,21	-0,30
OCS	-33,1 [n/a][b]	2,90	-2,23
H_2O_2	-32,50 [0,04]	0,77	-0,92
C_4H_{10} (isobutano)	-32,07 [0,15]	-1,02	0,21
NF_3	-31,6 [0,3]	2,56	-0,13
$CH_3CH_2CH_2Cl$	-31,5 [0,2]	0,38	-0,33
C_4H_{10} (*trans*-butano)	-30,0 [n/a][b]	-0,85	-0,07
C_6H_{12}	-29,43 [0,19]	-2,25	-0,04
$C_6H_4O_2$	-29,3 [0,9]	-2,62	2,08
$(CH_3)_3CNH_2$ (t-butilamina)	-28,8 [0,2]	-0,86	-0,49
C_6H_5F	-27,8 [0,3]	-1,17	1,54
$COBr_2$	-27,13 [0,12]	3,40	-0,69
C_2H_5Cl	-26,8 [0,3]	0,39	0,09
CO	-26,40 [0,04]	0,66	-0,84
$CH_3CH{=}CHCHO$	-26,22 [0,57]	0,45	-0,91
H_2CO	-26,0 [0,1]	1,50	-1,06
$(CH_3)_3CSH$	-25,99 [0,21]	-0,44	0,05
C_3H_8 (propileno)	-25,0 [0,1]	2,02	-0,34
$CHCl_3$	-24,7 [0,3]	0,53	-0,04
SiO	-24,6 [n/a][b]	-1,09	-0,01
C_6H_5OH	-23,03 [0,14]	0,80	1,42
CCl_4	-22,9 [0,5]	-1,84	1,35
C_3H_7Br	-22,86 [0,25]	4,10	-1,41
CH_2Cl_2	-22,8 [0,3]	1,16	-0,05
HCl	-22,10 [0,05]	0,82	-0,62
C_2H_6	-20,1 [0,1]	-0,04	0,13
CH_3Cl	-19,5 [0,5]	0,98	-0,13
C_5H_{10} (ciclopentano)	-18,26 [0,19]	-1,46	0,16
$CH_3CH_2SSCH_2CH_3$	-17,9 [0,8]	-0,63	0,89
CH_4	-17,9 [0,1]	0,35	0,27
CH_3NO_2	-17,8 [0,1]	2,10	-1,50
HOCl	-17,8 [0,5]	1,06	-0,21
$C_3H_6Br_2$	-17,1 [n/a][b]	3,98	1,17
CH_3ONO	-15,9 [0,2]	1,31	-0,88
$C_5H_{10}S$	-15,27 [0,18]	-4,70	-0,36
C_2H_5Br	-15,2 [n/a][b]	3,01	0,53
ClF	-13,2 [n/a][b]	-0,35	1,66
$C_5H_8Br_2$	-13,1 [n/a][b]	3,08	0,26
C_2H_4O	-12,6 [0,1]	0,94	-0,02
CH_2CO	-11,4 [0,4]	0,36	0,44
$CH_3CH_2NH_2$	-11,3 [0,2]	-1,03	-0,78

$C_5H_{10}NH$ (piperidina)	-11,27 [0,15]	-1,89	0,10
C_2H_5SH (etanotiol)	-11,03 [n/a][b]	0,13	-0,01
NH_3	-11,0 [0,1]	0,03	-0,28
$CBrCl_3$	-10,0 [0,3]	4,81	-1,60
CH_3SCH_3	-8,9 [0,1]	0,59	-0,04
C_4H_4O	-8,3 [0,2]	-0,38	0,94
C_4H_8S	-8,25 [0,36]	-0,86	0,07
CH_3SiH_3	-7,0 [1,0]	1,01	0,99
$(CH_3)_3N$	-5,7 [0,2]	0,55	-0,33
CH_3SH	-5,5 [0,2]	0,66	-0,17
CH_3NH_2	-5,5 [0,1]	-0,33	0,28
$ClFO_3$	-5,1 [0,7]	-7,47	12,93
H_2S	-4,9 [0,2]	1,21	-0,78
$(CH_3)_2NH$	-4,4 [0,2]	-0,38	0,50
SCl_2	-4,2 [0,8]	0,74	1,09
H_2COH	-4,1 [1,0]	0,18	0,77
C_4H_8 (isobutano)	-4,0 [n/a][b]	-1,35	1,15
S_2Cl_2	-4,0 [1,0]	3,60	-1,23
CH_3CH_2O	-3,7 [0,8]	-0,18	0,04
C_4H_6O	-3,03 [0,20]	-1,11	2,16
C_2Cl_4	-3,0 [0,7]	5,69	-3,68
CH_3CO ($^2A'$)	-2,4 [0,3]	0,12	0,40
C_4H_8NH	-0,82 [0,23]	-0,62	-0,39
F_2	0,0 [ext.][c]	0,75	0,80
H_2	0,0 [ext.][c]	1,73	-1,43
Cl_2	0,0 [ext.][c]	0,59	0,49
O_2	0,0 [ext.][c]	1,16	-0,29
N_2	0,0 [ext.][c]	-0,29	0,46
SO	1,2 [n/a][b]	1,19	0,37
PH_3	1,3 [0,4]	1,50	2,09
N_2O_4	2,2 [0,4]	3,09	-2,75
$ClNO_2$	2,9 [0,4]	2,39	-1,37
CH_3O	4,1 [0,9]	0,74	-0,17
CH_3-CH=CH_2	4,8 [0,2]	-2,23	0,93
CH_2=CHCl	5,3 [0,7]	0,94	1,20
$(CH_3)_2CHCN$	5,6 [n/a][b]	0,62	0,22
F_2O	5,9 [0,4]	-2,03	-0,09
C_4H_8 (ciclobutano)	6,8 [0,1]	-1,59	-0,92
NO_2	7,9 [0,2]	-0,25	-0,62
SiH_4	8,2 [0,5]	0,14	-3,20
OH	9,32 [n/a][b]	-0,39	-0,82
HCO	10,0 [0,2]	-1,23	0,02
C_6H_5-CH_3 (tolueno)	12,0 [0,1]	3,13	0,74
$(CH_3)_3C$	12,3 [0,4]	-4,10	2,15
C_6H_5Cl	12,4 [0,3]	-2,29	0,33
ClNO	12,4 [0,1]	-0,10	0,80
C_2H_4	12,5 [0,1]	1,96	0,63
C_3H_6 (ciclopropano)	12,7 [0,1]	3,53	1,49
P_4	14,1 [0,5]	1,48	8,29

$CH_3C{=}OCCH$	15,6 [n/a][b]	1,40	4,12
CH_3CN	17,7 [0,1]	-1,74	2,08
C_5H_8 (isopreno)	18,09 [0,24]	1,55	-0,31
C_2H_3Br	18,93 [0,46]	-0,08	0,03
Si_2H_6	19,1 [0,4]	-0,03	-0,52
N_2O	19,6 [0,1]	-1,79	-0,50
C_2H_4S	19,70 [0,24]	-0,68	-0,97
C_6H_6	19,7 [0,2]	1,38	1,11
N_2O_3	19,8 [0,2]	-2,98	-1,13
C_5H_6S (2-metiltiofeno)	20,0 [0,2]	-1,20	-0,30
C_4H_6S	20,8 [0,3]	-0,74	-0,35
$C_6H_5NH_2$	20,8 [0,2]	-3,59	1,01
$(CH_3)_2CH$	21,5 [0,5]	0,32	1,42
NO	21,58 [n/a][b]	-3,11	-0,11
H_2NNH_2	22,8 [0,2]	-0,84	0,07
C_6H_8 (ciclohexa-1,4-dieno)	24,00 [0,74]	-1,96	2,32
ClO	24,2 [0,5]	-0,03	1,07
C_5H_7N	24,65 [0,13]	2,97	2,31
C_6H_8 (ciclohexa-1,3-dieno)	25,00 [0,15]	-0,55	0,51
C_6H_5Br	25,2 [n/a][b]	1,09	1,71
C4H5N	25,9 [0,1]	-0,56	0,81
$CH_2CHCHCH_2$ (1,3-butadieno)	26,3 [0,2]	1,37	1,92
C_4H_4S	27,5 [0,2]	0,21	-0,43
CS_2	28,0 [0,2]	2,60	-2,69
C_2H_5	28,9 [0,4]	0,28	1,51
CH_3S	29,8 [0,4]	-0,61	0,09
C_2H_4NH	30,2 [0,2]	-1,88	0,65
S_2	30,7 [0,1]	0,01	-0,86
HCN	31,5 [1,0]	0,70	-0,92
ClCN	32,9 [1,0]	0,91	-1,34
PH_2	33,1 [0,6]	-1,83	0,74
LiH	33,3 [n/a][b]	0,04	0,55
C_5H_5N	33,6 [0,2]	-2,26	0,42
Na_2	34,0 [0,3]	-2,98	2,68
O_3	34,1 [0,4]	-2,90	0,14
HS	34,2 [0,7]	0,00	-0,43
P_2	34,3 [n/a][b]	-1,28	2,74
C_4H_6 (2-butino)	34,8 [0,2]	-1,58	2,78
CH_3	35,0 [0,1]	0,67	1,16
$C_{10}H_8$ (naftaleno)	35,9 [0,3]	-0,76	1,46
C_4H_6 (ciclobuteno)	37,4 [0,4]	-1,67	1,94
$CH_3\text{-}CH{=}C{=}CH_2$	38,8 [0,1]	2,07	1,46
CH_2CHCN	43,2 [0,4]	-1,95	2,30
LiNa	43,4 [0,3]	0,37	0,75
CH_3CCH	44,2 [0,2]	-2,38	2,13

C_5H_8 (spiropentano)	44,3 [0,2]	0,73	1,91
NH_2	45,1 [0,3]	-3,13	-0,47
CH_2=C=CH_2 (aleno)	45,5 [0,3]	-1,37	1,16
$C_4H_4N_2$ (1,4-dipiridina)	46,86 [0,36]	2,81	1,39
$C_4H_4N_2$ (pirimidina)	46,9 [0,2]	-2,84	-2,08
SiH_3	47,9 [0,6]	0,46	-0,35
C_4H_6 (metilciclopropeno)	48,0 [0,4]	-3,75	-0,03
$NCCH_2CH_2CN$	50,11 [0,21]	-4,77	0,30
Li_2	51,6 [0,7]	1,33	0,11
C_4H_6 (biciclobutano)	51,9 [0,2]	-1,11	3,34
C_2H_2	54,2 [0,2]	-2,02	2,16
SiH_2 ($^1A_1$)	65,2 [0,7]	-0,23	-1,05
C_3H_4	66,2 [n/a][b]	-0,44	3,15
CS	66,9 [n/a][b]	1,86	-0,89
$C_{10}H_8$ (azuleno)	69,1 [0,8]	-4,36	2,46
C_8H_8 (ciclooctа-1,3,5,7-tetraeno)	70,7 [0,3]	0,78	3,12
C_2H_3	71,6 [0,8]	1,03	-0,94
NCCN	73,3 [0,2]	0,74	0,65
C_6H_5 (fenil radical)	81,2 [2,0]	-0,41	8,34
BeH	81,7 [n/a][b]	0,57	1,24
NH	85,2 [0,4]	2,74	0,95
SiH_2 ($^3B_1$)	86,2 [1,0]	2,78	-0,13
CH_2 ($^3A_1$)	93,8 [0,5]	1,16	1,63
CH_2 ($^1A_1$)	102,8 [0,5]	1,46	-0,20
CN	104,00 [n/a][b]	1,94	-0,08
CCH	135,76 [0,04]	1,46	3,98
Si_2	139,9 [n/a][b]	2,30	1,76
CH	142,00 [n/a][b]	0,75	0,14
Máximo[d]		14,45	12,93
Mínimo[d]		-7,47	-8,26
EMA[e]		1,73	1,31
Média[f]		0,22	0,28
Std.[g]		2,38	2,04

a. Erro experimental.
b. Erro experimental não disponível na literatura.
c. Valor exato.
d. Erro máximo e mínimo.
e. Erro médio absoluto.
f. Média aritmética.
g. Desvio padrão.

Tabela 27: Dados de potencial de ionização experimental e o erro (teórico - experimental) na descrição do potencial de ionização pelos métodos CBS-QB3 e CBS-QB3//CEP-31G(d)/CEP para o conjunto de 101 energias. Dados em kcal mol^{-1}.

Espécies	Exp.[a]	CBS-QB3	CBS-QB3//CEP-31G(d)/CEP

C_3H_7 (radical isopropila)	169,96 [0,46]	-2,71	1,00
CH_2SH	173,78 [0,07]	0,67	-6,57
H_2COH	174,38 [0,09]	-0,16	-5,53
Si_2H_5	175,26 [1,15]	-0,74	0,83
N_2H_3	175,49 [0,23]	0,03	-4,27
$C_6H_5NH_2$ (anilina)	178,40 [0,17]	2,56	-0,21
Si_2H_4	186,56 [0,69]	0,08	0,77
C_2H_5	187,18 [0,18]	-0,64	-1,81
SiH_3	187,60 [0,12]	5,76	-1,62
HCO	187,71 [0,92]	-0,40	-4,79
Si_2H_2	189,10 [0,46]	5,05	-0,23
C_4H_5N (pirrol)	189,33 [n/a]	-0,66	1,20
NaBr	191,40 [2,3]	-6,57	2,12
C_6H_5OH (fenol)	196,20 [0,02]	0,28	0,92
C_4H_4O	203,62 [n/a][b]	-1,73	2,86
$C_6H_5CH_3$ (tolueno)	203,57 [0,01]	-1,02	4,43
C_2H_4S	208,70 [n/a][b]	-0,45	1,16
SiH_2	211,00 [0,46]	1,00	-0,62
C_6H_6 (benzeno)	213,17 [0,00]	-1,68	5,25
S_2	215,75 [0,05]	-1,18	-1,75
CH_2S	216,21 [0,07]	1,78	-0,50
CH_3SH	217,83 [0,23]	0,05	1,55
AsH_2	217,80 [n/a][b]	-0,74	-2,31
N_2H_2	221,13 [0,16]	-0,40	3,75
AsH	222,32 [0,18]	-1,18	-2,40
C_3H_4 (ciclopropeno)	223,00 [0,23]	-0,53	6,98
$CH_2=C=CH_2$	223,41 [0,05]	0,05	3,08
B_2H_4	223,69 [0,46]	2,96	-2,55
Si_2H_6	224,61 [0,46]	2,74	0,76
PH_2	226,54 [0,05]	0,38	-0,68
CH_3	226,98 [0,05]	0,92	-3,61
SeH	227,03 [0,07]	2,63	-7,17
PH_3	227,61 [0,23]	-3,91	0,52
SeH_2	227,97 [0,07]	-1,85	-1,21
CS_2	232,40 [n/a][b]	2,55	-1,34
PH	234,04 [0,18]	0,22	-0,56
NH_3	234,89 [n/a][b]	0,26	2,37
CH_3CHO (acetaldeído)	235,68 [n/a][b]	-5,76	3,88
HS	240,33 [n/a][b]	1,93	0,00
CH_2	239,74 [0,07]	5,72	-8,85
H_2S	241,05 [0,18]	0,29	0,12
C_2H_6O (etanol)	241,44 [1,61]	-1,85	0,91
C_2H_4	242,45 [0,01]	-0,92	4,26
Br_2	242,55 [0,07]	-1,03	-2,73
P_2	242,83 [n/a][b]	-5,47	1,55
HBrO	245,41 [0,12]	-3,17	-0,12
CH_3O	247,21 [n/a][b]	-0,79	2,85
CH_3HO	250,20 [0,69]	-1,82	6,01
SIH_4	253,66 [0,46]	-0,19	2,84
NH_2	256,89 [0,23]	-0,65	3,39

OCS	257,93 [0,05]	0,32	0,75
CH_3Cl	258,76 [n/a][b]	-1,43	6,32
SC	261,39 [n/a][b]	5,55	0,00
CH_3OF	261,50 [0,18]	-1,28	4,87
C_2H_2	263,12 [0,23]	-0,66	2,19
CF_2	263,93 [0,58]	-0,65	-0,45
Cl_2	264,76 [0,07]	-1,14	-1,80
BCl_3	268,42 [0,46]	0,66	1,20
HBr	268,88 [0,46]	-0,83	-1,14
BrF	271,42 [0,23]	-2,64	-1,42
B_2F_4	278,30 [n/a][b]	6,70	-5,97
O_2	278,33 [0,00]	-2,30	0,48
CH_3F	287,10 [n/a][b]	-3,37	8,83
H_2O	290,99 [0,02]	-0,75	4,10
CH_4	291,25 [0,46]	-2,09	7,22
ClF	291,94 [0,23]	-0,73	0,47
HOF	293,10 [0,23]	-1,42	2,63
HCl	294,07 [0,14]	-0,45	0,15
OH	300,18 [0,00]	-0,12	1,92
NCCN	308,09 [0,23]	-3,88	2,22
NH	311,08 [0,23]	1,23	-2,05
CN	313,60 [n/a][b]	-3,81	3,67
CO_2	317,73 [0,05]	1,41	2,03
CO	323,17 [0,01]	0,15	-0,64
BF_3	357,44 [n/a][b]	-5,62	7,68
N_2	359,30 [0,18]	-0,67	-0,10
HF	368,50 [0,92]	-3,47	5,89
H	313,58 [0,00]	-0,06	0,04
He	566,99 [0,00]	-0,72	0,08
Li	124,33 [0,00]	1,22	-1,10
Be	214,98 [0,00]	-1,10	2,90
C	259,67 [0,00]	1,58	-2,14
N	335,16 [0,00]	1,22	-1,13
O	314,04 [0,00]	0,47	-0,31
F	402,86 [0,46]	-0,06	3,36
Ne	497,29 [0,00]	-2,61	6,07
Na	118,51 [0,00]	-3,98	-4,49
Mg	176,32 [0,00]	1,19	-0,30
Si	187,98 [0,00]	2,06	-0,66
S	238,91 [0,00]	2,03	-3,82
Cl	299,04 [0,00]	1,10	-2,35
Ar	363,50 [0,00]	0,66	-0,01
K	100,10 [0,00]	7,78	-7,53
Ca	140,97 [0,00]	3,32	-1,07
Ga	138,35 [0,00]	-1,38	0,83
Ge	182,18 [0,00]	-0,79	-2,51
P	241,83 [0,00]	-0,45	-0,57
As	226,34 [0,00]	-0,55	-1,88
Se	224,89 [0,00]	5,41	-4,42
Br	272,43 [0,00]	-5,62	-1,93
Kr	322,84 [0,00]	-0,40	-1,50
Máximo[c]		7,78	8,83
Mínimo[c]		-6,57	-8,85
EMA[d]		1,83	2,51
Média[e]		-0,21	0,28
Std.[f]		2,58	3,36

a. Erro experimental.
b. Erro experimental não disponível na literatura.
c. Erro máximo e mínimo.

d. Erro médio absoluto.
e. Média aritmética.
f. Desvio padrão.

Tabela 28: Dados de afinidade eletrônica experimental e o erro (teórico - experimental) na descrição da afinidade eletrônica pelos métodos CBS-QB3 e CBS-QB3//CEP-31G(d)/CEP para o conjunto de 61 energias. Dados em kcal mol^{-1}.

Espécies	Exp.[a]	CBS-QB3	CBS-QB3//CEP-31G(d)/CEP
NO	0,50 [n/a][b]	0,20	-1,10
CH_3	1,84 [0,69]	2,15	-1,04
CF_2	4,15 [0,46]	0,56	-1,47
HCO	7,22 [0,12]	1,57	-0,48
HNO	7,79 [0,35]	0,17	-1,66
LiH	7,89 [0,28]	0,38	0,18
NH	8,53 [0,09]	2,19	-2,63
CH_3CO	9,75 [0,85]	0,55	-1,48
O_2	10,15 [0,18]	-0,24	-0,77
CH_2S	10,72 [0,53]	-0,89	-1,24
CH_2CHCH_2 (radical arila)	10,84 [2,31]	-2,51	-1,46
HCF	12,50 [0,12]	0,93	-1,97
CH_2	15,04 [0,14]	-3,57	-0,60
C_2H_3	15,38 [0,55]	1,09	-1,25
NH_2	17,78 [0,12]	1,51	0,06
CH_2=C=CH	20,60 [n/a][b]	-3,15	0,23
PH	23,71 [0,23]	-4,32	-2,02
CH_2NC	24,40 [n/a][b]	-5,34	1,17
HO_2	24,86 [0,00]	0,31	-0,62
PO	25,18 [0,14]	-0,69	-10,47
SO_2	25,53 [0,23]	-1,43	0,19
SiH_2 ($^1A_1$)	25,90 [0,18]	2,37	-2,15
CH	28,55 [0,51]	2,39	-3,55
PH_2	29,31 [0,18]	-4,58	-0,82
SiH	29,45 [0,23]	1,80	-1,98
SiH_3	32,40 [0,20]	-3,74	-0,39
CH_2CN	35,58 [0,60]	1,87	-1,06
CH_3O	36,20 [0,32]	0,11	-0,46
S_2	38,35 [n/a][b]	-0,59	-0,10
CH_3CH_2O	39,50 [0,92]	-0,07	0,04
H_2CCC	41,41 [n/a][b]	-2,84	0,06
CH_2CHO	41,97 [0,02]	1,43	-1,51
HO	42,15 [0,23]	1,44	-0,75
CH_3S	43,05 [n/a][b]	-0,66	0,28
S_2O	43,28 [0,09]	-2,67	1,17
CH_3CH_2S	45,04 [0,18]	-0,89	0,33
O_3	48,50 [0,09]	-2,84	0,12
OF	52,39 [0,09]	-0,04	-0,32
NO_2	52,42 [0,14]	0,00	-0,35
C_2O	52,79 [0,12]	-0,52	0,43
CHCO	54,19 [0,42]	1,45	-1,26
HS	53,38 [0,51]	-1,21	-0,07
Cl_2	55,34 [n/a][b]	-2,47	1,20
C_2H	68,46 [4,61]	2,96	2,23
C_2	75,48 [0,03]	2,02	-3,16
NCO	83,22 [0,18]	0,52	-0,31
CN	89,06 [0,12]	1,30	0,21
Li	14,30 [0,12]	-1,01	3,79
B	6,44 [n/a][b]	2,63	-4,61

C	29,10 [0,00]	1,87	-3,24
O	33,19 [0,00]	1,52	-2,73
F	78,43 [0,00]	0,91	0,75
Na	12,64 [0,00]	-2,74	3,10
Al	10,00 [0,09]	2,18	-2,06
Si	32,04 [0,00]	1,13	-1,34
P	17,22 [0,00]	-3,78	-3,33
S	46,52 [0,00]	-1,74	-0,96
Cl	83,32 [0,00]	-1,50	0,34
K	11,50 [n/a][b]	-1,50	3,32
Ge	28,43 [0,00]	-0,65	-1,79
Br	77,57 [0,00]	-1,05	-1,34
Máximo[c]		2,96	3,79
Mínimo[c]		-5,34	-10,47
EMA[d]		1,65	1,46
Média[e]		-0,29	0,12
Std.[f]		2,04	2,45

a. Erro experimental.
b. Erro experimental não disponível na literatura.
c. Erro máximo e mínimo.
d. Erro médio absoluto.
e. Média aritmética.
f. Desvio padrão.

APÊNDICE F

Conjuntos de funções de base CEP-cc-pVQZ e CEP-cc-pV5Z utilizados no método CBS-QB3-Taylor/CEP-31G(d)/CEP e CBS-QB3-Taylor/CBSB3/CEP. As funções de base estão formatadas de acordo com programa Gaussian.

```
H     0
S   3   1.00
    82.6400000          0.0020060
    12.4100000          0.0153430
     2.8240000          0.0755790
S   1   1.00
     0.7977000          1.0000000
S   1   1.00
     0.2581000          1.0000000
S   1   1.00
     0.0898900          1.0000000
P   1   1.00
     2.2920000          1.0000000
P   1   1.00
     0.8380000          1.0000000
P   1   1.00
     0.2920000          1.0000000
D   1   1.00
     2.0620000          1.0000000
D   1   1.00
     0.6620000          1.0000000
F   1   1.00
     1.3970000          1.0000000
****
B     0
S   5   1.00
    74.6900000          0.0514350
    26.8100000          0.1433020
    10.3200000          0.3009350
     4.1780000          0.4035260
     1.7270000          0.2253400
S   5   1.00
    74.6900000         -0.0105810
    26.8100000         -0.0313650
    10.3200000         -0.0710120
     4.1780000         -0.1321030
     1.7270000         -0.1230720
S   1   1.00
     0.4704000          1.0000000
S   1   1.00
     0.1896000          1.0000000
S   1   1.00
     0.0739400          1.0000000
P   3   1.00
    22.2600000          0.0050950
     5.0580000          0.0332060
     1.4870000          0.1323140
P   1   1.00
```

```
     0.5071000            1.0000000
P   1   1.00
     0.1812000            1.0000000
P   1   1.00
     0.0646300            1.0000000
D   1   1.00
     1.1100000            1.0000000
D   1   1.00
     0.4020000            1.0000000
D   1   1.00
     0.1450000            1.0000000
F   1   1.00
     0.8820000            1.0000000
F   1   1.00
     0.3110000            1.0000000
G   1   1.00
     0.6730000            1.0000000
****
C     0
S   5   1.00
   106.1000000            0.0529290
    38.1100000            0.1470430
    14.7500000            0.3056310
     6.0350000            0.3993450
     2.5300000            0.2170510
S   5   1.00
   106.1000000           -0.0115120
    38.1100000           -0.0341600
    14.7500000           -0.0771730
     6.0350000           -0.1414930
     2.5300000           -0.1180190
S   1   1.00
     0.7355000            1.0000000
S   1   1.00
     0.2905000            1.0000000
S   1   1.00
     0.1111000            1.0000000
P   3   1.00
    34.5100000            0.0053780
     7.9150000            0.0361320
     2.3680000            0.1424930
P   1   1.00
     0.8132000            1.0000000
P   1   1.00
     0.2890000            1.0000000
P   1   1.00
     0.1007000            1.0000000
D   1   1.00
     1.8480000            1.0000000
D   1   1.00
     0.6490000            1.0000000
D   1   1.00
     0.2280000            1.0000000
F   1   1.00
     1.4190000            1.0000000
F   1   1.00
     0.4850000            1.0000000
G   1   1.00
     1.0110000            1.0000000
****
```

```
N     0
S   5   1.00
    144.3000000          0.0531460
     52.1800000          0.1467870
     20.3400000          0.3046630
      8.3810000          0.3976840
      3.5290000          0.2176410
S   5   1.00
    144.3000000          -0.0119660
     52.1800000          -0.0353880
     20.3400000          -0.0800770
      8.3810000          -0.1467220
      3.5290000          -0.1163600
S   1   1.00
      1.0540000          1.0000000
S   1   1.00
      0.4118000          1.0000000
S   1   1.00
      0.1552000          1.0000000
P   3   1.00
     49.3300000          0.0055330
     11.3700000          0.0379620
      3.4350000          0.1490280
P   1   1.00
      1.1820000          1.0000000
P   1   1.00
      0.4173000          1.0000000
P   1   1.00
      0.1428000          1.0000000
D   1   1.00
      2.8370000          1.0000000
D   1   1.00
      0.9680000          1.0000000
D   1   1.00
      0.3350000          1.0000000
F   1   1.00
      2.0270000          1.0000000
F   1   1.00
      0.6850000          1.0000000
G   1   1.00
      1.4270000          1.0000000
****
O     0
S   5   1.00
    192.3000000          0.0524230
     69.3200000          0.1459210
     26.9700000          0.3052580
     11.1000000          0.3985080
      4.6820000          0.2169800
S   5   1.00
    192.3000000          -0.0121560
     69.3200000          -0.0362610
     26.9700000          -0.0829920
     11.1000000          -0.1520900
      4.6820000          -0.1153310
S   1   1.00
      1.4280000          1.0000000
S   1   1.00
      0.5547000          1.0000000
S   1   1.00
```

```
     0.2067000            1.0000000
P   3   1.00
    63.4200000            0.0060440
    14.6600000            0.0417990
     4.4590000            0.1611430
P   1   1.00
     1.5310000            1.0000000
P   1   1.00
     0.5302000            1.0000000
P   1   1.00
     0.1750000            1.0000000
D   1   1.00
     3.7750000            1.0000000
D   1   1.00
     1.3000000            1.0000000
D   1   1.00
     0.4440000            1.0000000
F   1   1.00
     2.6660000            1.0000000
F   1   1.00
     0.8590000            1.0000000
G   1   1.00
     1.8460000            1.0000000
****
F     0
S   5   1.00
   235.9000000            0.0542890
    85.6000000            0.1495130
    33.5500000            0.3082520
    13.9300000            0.3948530
     5.9150000            0.2110310
S   5   1.00
   235.9000000            -0.0128620
    85.6000000            -0.0380610
    33.5500000            -0.0862390
    13.9300000            -0.1558650
     5.9150000            -0.1109140
S   1   1.00
     1.8430000            1.0000000
S   1   1.00
     0.7124000            1.0000000
S   1   1.00
     0.2637000            1.0000000
P   3   1.00
    80.3900000            0.0063470
    18.6300000            0.0442040
     5.6940000            0.1685140
P   1   1.00
     1.9530000            1.0000000
P   1   1.00
     0.6702000            1.0000000
P   1   1.00
     0.2166000            1.0000000
D   1   1.00
     5.0140000            1.0000000
D   1   1.00
     1.7250000            1.0000000
D   1   1.00
     0.5860000            1.0000000
F   1   1.00
```

```
     3.5620000              1.0000000
F   1   1.00
     1.1480000              1.0000000
G   1   1.00
     2.3760000              1.0000000
****
Ne     0
S   5   1.00
   311.2000000              0.0509620
   111.7000000              0.1437440
    43.3200000              0.3045620
    17.8000000              0.4001050
     7.5030000              0.2186440
S   5   1.00
   311.2000000             -0.0122330
   111.7000000             -0.0370170
    43.3200000             -0.0861130
    17.8000000             -0.1583810
     7.5030000             -0.1142880
S   1   1.00
     2.3370000              1.0000000
S   1   1.00
     0.9001000              1.0000000
S   1   1.00
     0.3301000              1.0000000
P   3   1.00
    99.6800000              0.0065660
    23.1500000              0.0459790
     7.1080000              0.1734190
P   1   1.00
     2.4410000              1.0000000
P   1   1.00
     0.8339000              1.0000000
P   1   1.00
     0.2662000              1.0000000
D   1   1.00
     6.4710000              1.0000000
D   1   1.00
     2.2130000              1.0000000
D   1   1.00
     0.7470000              1.0000000
F   1   1.00
     4.6570000              1.0000000
F   1   1.00
     1.5240000              1.0000000
G   1   1.00
     2.9830000              1.0000000
****
Al     0
S   5   1.00
    31.9000000              0.384825D+00
    13.9600000              0.232852D+00
     5.1800000              0.293330D-01
     2.2650000             -0.300574D-02
     0.9664000              0.166673D-02
S   5   1.00
    31.9000000             -0.164510D+00
    13.9600000             -0.141296D+00
     5.1800000              0.195365D+00
     2.2650000              0.572475D+00
```

```
     0.9664000            0.374041D+00
S   5   1.00
    31.9000000            0.395873D-01
    13.9600000            0.349180D-01
     5.1800000           -0.528415D-01
     2.2650000           -0.191878D+00
     0.9664000           -0.254115D+00
S   1   1.00
     0.2447000            1.0000000
S   1   1.00
     0.1184000            1.0000000
S   1   1.00
     0.0502100            1.0000000
P   5   1.00
    25.7000000            0.764058D-01
    10.6300000            0.194277D+00
     4.6020000            0.334428D+00
     2.0150000            0.375026D+00
     0.8706000            0.204041D+00
P   5   1.00
    25.7000000           -0.139350D-01
    10.6300000           -0.366860D-01
     4.6020000           -0.627797D-01
     2.0150000           -0.789602D-01
     0.8706000           -0.288589D-01
P   1   1.00
     0.2972000            1.0000000
P   1   1.00
     0.1100000            1.0000000
P   1   1.00
     0.0398900            1.0000000
D   1   1.00
     0.0804000            1.0000000
D   1   1.00
     0.1990000            1.0000000
D   1   1.00
     0.4940000            1.0000000
F   1   1.00
     0.1540000            1.0000000
F   1   1.00
     0.4010000            1.0000000
G   1   1.00
     0.3570000            1.0000000
****
Si     0
S   5   1.00
    38.7400000            0.385336D+00
    16.9500000            0.245651D+00
     6.4520000            0.343145D-01
     2.8740000           -0.334884D-02
     1.2500000            0.187625D-02
S   5   1.00
    38.7400000           -0.165609D+00
    16.9500000           -0.152505D+00
     6.4520000            0.168524D+00
     2.8740000            0.569284D+00
     1.2500000            0.398056D+00
S   5   1.00
    38.7400000            0.443483D-01
    16.9500000            0.419041D-01
```

```
     6.4520000          -0.502504D-01
     2.8740000          -0.216578D+00
     1.2500000          -0.286448D+00
S   1   1.00
     0.3599000           1.0000000
S   1   1.00
     0.1699000           1.0000000
S   1   1.00
     0.0706600           1.0000000
P   6   1.00
    85.9200000           0.198105D-01
    32.3300000           0.727017D-01
    13.3700000           0.189839D+00
     5.8000000          0.335672D+00
     2.5590000          0.379365D+00
     1.1240000          0.201193D+00
P   6   1.00
    85.9200000          -0.430087D-02
    32.3300000          -0.157502D-01
    13.3700000          -0.429541D-01
     5.8000000          -0.752574D-01
     2.5590000          -0.971446D-01
     1.1240000          -0.227507D-01
P   1   1.00
     0.3988000           1.0000000
P   1   1.00
     0.1533000           1.0000000
P   1   1.00
     0.0572800           1.0000000
D   1   1.00
     0.1200000           1.0000000
D   1   1.00
     0.3020000           1.0000000
D   1   1.00
     0.7600000           1.0000000
F   1   1.00
     0.2120000           1.0000000
F   1   1.00
     0.5410000           1.0000000
G   1   1.00
     0.4610000           1.0000000
****
P     0
S   7   1.00
   265.0000000           0.130060D+00
   108.2000000           0.274514D+00
    46.2200000          0.385402D+00
    20.2300000          0.255934D+00
     7.8590000          0.391237D-01
     3.5470000          -0.368010D-02
     1.5640000          0.208211D-02
S   7   1.00
   265.0000000          -0.385114D-01
   108.2000000          -0.906643D-01
    46.2200000          -0.166584D+00
    20.2300000          -0.161447D+00
     7.8590000          0.146781D+00
     3.5470000          0.566682D+00
     1.5640000          0.416433D+00
S   7   1.00
```

```
   265.0000000          0.106817D-01
   108.2000000          0.252657D-01
    46.2200000          0.479283D-01
    20.2300000          0.477096D-01
     7.8590000         -0.466525D-01
     3.5470000         -0.234968D+00
     1.5640000         -0.311337D+00
S   1   1.00
     0.4888000          1.0000000
S   1   1.00
     0.2266000          1.0000000
S   1   1.00
     0.0933100          1.0000000
P   6   1.00
   104.6000000          0.189217D-01
    39.3700000          0.705560D-01
    16.2600000          0.188157D+00
     7.0560000         0.338709D+00
     3.1300000         0.381943D+00
     1.3940000         0.195261D+00
P   6   1.00
   104.6000000          -0.457116D-02
    39.3700000         -0.170327D-01
    16.2600000         -0.475204D-01
     7.0560000         -0.852786D-01
     3.1300000         -0.109676D+00
     1.3940000         -0.161181D-01
P   1   1.00
     0.5179000          1.0000000
P   1   1.00
     0.2032000          1.0000000
P   1   1.00
     0.0769800          1.0000000
D   1   1.00
     0.1650000          1.0000000
D   1   1.00
     0.4130000          1.0000000
D   1   1.00
     1.0360000          1.0000000
F   1   1.00
     0.2800000          1.0000000
F   1   1.00
     0.7030000          1.0000000
G   1   1.00
     0.5970000          1.0000000
****
S    0
S   6   1.00
   127.7000000          0.268433D+00
    54.4800000          0.384809D+00
    23.8500000          0.265372D+00
     9.4280000         0.437326D-01
     4.2900000         -0.378807D-02
     1.9090000         0.218083D-02
S   6   1.00
   127.7000000          -0.898554D-01
    54.4800000         -0.167098D+00
    23.8500000         -0.169354D+00
     9.4280000         0.127824D+00
     4.2900000         0.564862D+00
```

```
     1.9090000            0.431767D+00
S   6   1.00
   127.7000000            0.264645D-01
    54.4800000            0.508771D-01
    23.8500000            0.530030D-01
     9.4280000           -0.425518D-01
     4.2900000           -0.250853D+00
     1.9090000           -0.333152D+00
S   1   1.00
     0.6270000            1.0000000
S   1   1.00
     0.2873000            1.0000000
S   1   1.00
     0.1172000            1.0000000
P   6   1.00
   118.4000000            0.198360D-01
    44.5300000            0.742063D-01
    18.3800000            0.197327D+00
     7.9650000            0.351851D+00
     3.5410000            0.378687D+00
     1.5910000            0.170931D+00
P   6   1.00
   118.4000000            -0.513471D-02
    44.5300000           -0.192641D-01
    18.3800000           -0.535980D-01
     7.9650000           -0.960333D-01
     3.5410000           -0.118183D+00
     1.5910000            0.923194D-02
P   1   1.00
     0.6205000            1.0000000
P   1   1.00
     0.2420000            1.0000000
P   1   1.00
     0.0901400            1.0000000
D   1   1.00
     0.2030000            1.0000000
D   1   1.00
     0.5040000            1.0000000
D   1   1.00
     1.2500000            1.0000000
F   1   1.00
     0.3350000            1.0000000
F   1   1.00
     0.8690000            1.0000000
G   1   1.00
     0.6830000            1.0000000
****
Cl     0
S   5   1.00
    62.8800000            0.382989D+00
    27.6000000            0.270934D+00
    11.0800000            0.471404D-01
     5.0750000           -0.371766D-02
     2.2780000            0.219158D-02
S   5   1.00
    62.8800000           -0.167671D+00
    27.6000000           -0.174763D+00
    11.0800000            0.114909D+00
     5.0750000            0.563618D+00
     2.2780000            0.441606D+00
```

```
S   5   1.00
    62.8800000          0.532917D-01
    27.6000000          0.571246D-01
    11.0800000         -0.395201D-01
     5.0750000         -0.264343D+00
     2.2780000         -0.349291D+00
S   1   1.00
     0.7775000          1.0000000
S   1   1.00
     0.3527000          1.0000000
S   1   1.00
     0.1431000          1.0000000
P   7   1.00
   403.6000000          0.406412D-02
   130.3000000          0.213355D-01
    49.0500000          0.794611D-01
    20.2600000          0.208927D+00
     8.7870000         0.364945D+00
     3.9190000         0.371725D+00
     1.7650000         0.146292D+00
P   7   1.00
   403.6000000          -0.109356D-02
   130.3000000          -0.583429D-02
    49.0500000         -0.219258D-01
    20.2600000         -0.601385D-01
     8.7870000         -0.106929D+00
     3.9190000         -0.122454D+00
     1.7650000         0.383619D-01
P   1   1.00
     0.7207000          1.0000000
P   1   1.00
     0.2839000          1.0000000
P   1   1.00
     0.1060000          1.0000000
D   1   1.00
     0.2540000          1.0000000
D   1   1.00
     0.6280000          1.0000000
D   1   1.00
     1.5510000          1.0000000
F   1   1.00
     0.4230000          1.0000000
F   1   1.00
     1.0890000          1.0000000
G   1   1.00
     0.8270000          1.0000000
****
Ar     0
S   5   1.00
    71.9900000          0.381364D+00
    31.6700000          0.276058D+00
    12.8900000          0.505179D-01
     5.9290000         -0.359866D-02
     2.6780000         0.218798D-02
S   5   1.00
    71.9900000          -0.168054D+00
    31.6700000          -0.179594D+00
    12.8900000          0.102953D+00
     5.9290000         0.562630D+00
     2.6780000         0.450355D+00
```

```
S   5   1.00
    71.9900000          0.552406D-01
    31.6700000          0.607492D-01
    12.8900000         -0.362012D-01
     5.9290000         -0.275398D+00
     2.6780000         -0.362845D+00
S   1   1.00
     0.9416000          1.0000000
S   1   1.00
     0.4239000          1.0000000
S   1   1.00
     0.1714000          1.0000000
P   6   1.00
   144.6000000          0.223277D-01
    54.4600000          0.830878D-01
    22.5100000          0.217110D+00
     9.7740000         0.374507D+00
     4.3680000         0.366445D+00
     1.9590000         0.129245D+00
P   6   1.00
   144.6000000          -0.632553D-02
    54.4600000         -0.238813D-01
    22.5100000         -0.649238D-01
     9.7740000         -0.115444D+00
     4.3680000         -0.123651D+00
     1.9590000         0.649055D-01
P   1   1.00
     0.8260000          1.0000000
P   1   1.00
     0.3297000          1.0000000
P   1   1.00
     0.1242000          1.0000000
D   1   1.00
     0.3110000          1.0000000
D   1   1.00
     0.7630000          1.0000000
D   1   1.00
     1.8730000          1.0000000
F   1   1.00
     0.5430000          1.0000000
F   1   1.00
     1.3250000          1.0000000
G   1   1.00
     1.0070000          1.0000000
****
H     0
S   4   1.00
   402.0000000          0.0002790
    60.2400000          0.0021650
    13.7300000          0.0112010
     3.9050000         0.0448780
S   1   1.00
     1.2830000          1.0000000
S   1   1.00
     0.4655000          1.0000000
S   1   1.00
     0.1811000          1.0000000
S   1   1.00
     0.0727900          1.0000000
P   1   1.00
```

```
     4.5160000            1.0000000
P   1   1.00
     1.7120000            1.0000000
P   1   1.00
     0.6490000            1.0000000
P   1   1.00
     0.2460000            1.0000000
D   1   1.00
     2.9500000            1.0000000
D   1   1.00
     1.2060000            1.0000000
D   1   1.00
     0.4930000            1.0000000
F   1   1.00
     2.5060000            1.0000000
F   1   1.00
     0.8750000            1.0000000
G   1   1.00
     2.3580000            1.0000000
****
B     0
S   5   1.00
    78.6000000            0.0439010
    30.9800000            0.1130570
    12.9600000            0.2338250
     5.6590000            0.3539600
     2.5560000            0.3015470
S   5   1.00
    78.6000000           -0.0091380
    30.9800000           -0.0241050
    12.9600000           -0.0547550
     5.6590000           -0.0969430
     2.5560000           -0.1374850
S   1   1.00
     1.1750000            1.0000000
S   1   1.00
     0.4249000            1.0000000
S   1   1.00
     0.1712000            1.0000000
S   1   1.00
     0.0691300            1.0000000
P   3   1.00
    66.4400000            0.0008380
    15.7100000            0.0064090
     4.9360000            0.0280810
     1.7700000            0.0921520
P   1   1.00
     0.7008000            1.0000000
P   1   1.00
     0.2901000            1.0000000
P   1   1.00
     0.1211000            1.0000000
P   1   1.00
     0.0497300            1.0000000
D   1   1.00
     2.0100000            1.0000000
D   1   1.00
     0.7960000            1.0000000
D   1   1.00
     0.3160000            1.0000000
```

```
D   1   1.00
     0.1250000            1.0000000
F   1   1.00
     1.2150000            1.0000000
F   1   1.00
     0.5250000            1.0000000
F   1   1.00
     0.2270000            1.0000000
G   1   1.00
     1.1240000            1.0000000
G   1   1.00
     0.4610000            1.0000000
H   1   1.00
     0.8340000            1.0000000
****
C     0
S   4   1.00
    43.9000000            0.1165040
    18.4000000            0.2402490
     8.0540000            0.3587990
     3.6370000            0.2939410
S   4   1.00
    43.9000000           -0.0263750
    18.4000000           -0.0600010
     8.0540000           -0.1068250
     3.6370000           -0.1441660
S   1   1.00
     1.6560000            1.0000000
S   1   1.00
     0.6333000            1.0000000
S   1   1.00
     0.2545000            1.0000000
S   1   1.00
     0.1019000            1.0000000
P   4   1.00
   101.8000000            0.0008910
    24.0400000            0.0069760
     7.5710000            0.0316690
     2.7320000            0.1040060
P   1   1.00
     1.0850000            1.0000000
P   1   1.00
     0.4496000            1.0000000
P   1   1.00
     0.1876000            1.0000000
P   1   1.00
     0.0760600            1.0000000
D   1   1.00
     3.1340000            1.0000000
D   1   1.00
     1.2330000            1.0000000
D   1   1.00
     0.4850000            1.0000000
D   1   1.00
     0.1910000            1.0000000
F   1   1.00
     2.0060000            1.0000000
F   1   1.00
     0.8380000            1.0000000
F   1   1.00
```

```
     0.3500000            1.0000000
G   1   1.00
     1.7530000            1.0000000
G   1   1.00
     0.6780000            1.0000000
H   1   1.00
     1.2590000            1.0000000
****
N     0
S   5   1.00
   148.2000000            0.0468670
    58.5000000            0.1201160
    24.5900000            0.2456950
    10.8100000            0.3613790
     4.8820000            0.2872830
S   5   1.00
   148.2000000           -0.0106670
    58.5000000           -0.0282790
    24.5900000           -0.0640200
    10.8100000           -0.1139320
     4.8820000           -0.1469950
S   1   1.00
     2.1950000            1.0000000
S   1   1.00
     0.8715000            1.0000000
S   1   1.00
     0.3504000            1.0000000
S   1   1.00
     0.1397000            1.0000000
P   4   1.00
   147.0000000            0.0008920
    34.7600000            0.0070820
    11.0000000            0.0328160
     3.9950000            0.1082090
P   1   1.00
     1.5870000            1.0000000
P   1   1.00
     0.6533000            1.0000000
P   1   1.00
     0.2686000            1.0000000
P   1   1.00
     0.1067000            1.0000000
D   1   1.00
     4.6470000            1.0000000
D   1   1.00
     1.8130000            1.0000000
D   1   1.00
     0.7070000            1.0000000
D   1   1.00
     0.2760000            1.0000000
F   1   1.00
     2.9420000            1.0000000
F   1   1.00
     1.2040000            1.0000000
F   1   1.00
     0.4930000            1.0000000
G   1   1.00
     2.5110000            1.0000000
G   1   1.00
     0.9420000            1.0000000
```

```
H   1   1.00
     1.7680000            1.0000000
****
O     0
S   5   1.00
    187.2000000            0.0490850
     73.9300000            0.1248570
     31.2200000            0.2516860
     13.8100000            0.3624200
      6.2560000            0.2790510
S   5   1.00
    187.2000000           -0.0115140
     73.9300000           -0.0304350
     31.2200000           -0.0681470
     13.8100000           -0.1203680
      6.2560000           -0.1482600
S   1   1.00
      2.7760000            1.0000000
S   1   1.00
      1.1380000            1.0000000
S   1   1.00
      0.4600000            1.0000000
S   1   1.00
      0.1829000            1.0000000
P   4   1.00
    195.5000000            0.0009180
     46.1600000            0.0073880
     14.5800000            0.0349580
      5.2960000            0.1154310
P   1   1.00
      2.0940000            1.0000000
P   1   1.00
      0.8471000            1.0000000
P   1   1.00
      0.3368000            1.0000000
P   1   1.00
      0.1285000            1.0000000
D   1   1.00
      5.8790000            1.0000000
D   1   1.00
      2.3070000            1.0000000
D   1   1.00
      0.9050000            1.0000000
D   1   1.00
      0.3550000            1.0000000
F   1   1.00
      4.0160000            1.0000000
F   1   1.00
      1.5540000            1.0000000
F   1   1.00
      0.6010000            1.0000000
G   1   1.00
      3.3500000            1.0000000
G   1   1.00
      1.1890000            1.0000000
H   1   1.00
      2.3190000            1.0000000
****
F     0
S   5   1.00
```

```
   242.0000000          0.0481120
    95.5300000          0.1232320
    40.2300000          0.2515190
    17.7200000          0.3645250
     8.0050000         0.2797660
S   5   1.00
   242.0000000          -0.0115130
    95.5300000         -0.0306630
    40.2300000         -0.0695720
    17.7200000         -0.1239920
     8.0050000        -0.1502140
S   1   1.00
     3.5380000         1.0000000
S   1   1.00
     1.4580000         1.0000000
S   1   1.00
     0.5887000         1.0000000
S   1   1.00
     0.2324000         1.0000000
P   4   1.00
   241.9000000          0.0010020
    57.1700000          0.0080540
    18.1300000          0.0380480
     6.6240000         0.1237790
P   1   1.00
     2.6220000         1.0000000
P   1   1.00
     1.0570000         1.0000000
P   1   1.00
     0.4176000         1.0000000
P   1   1.00
     0.1574000         1.0000000
D   1   1.00
     7.7600000         1.0000000
D   1   1.00
     3.0320000         1.0000000
D   1   1.00
     1.1850000         1.0000000
D   1   1.00
     0.4630000         1.0000000
F   1   1.00
     5.3980000         1.0000000
F   1   1.00
     2.0780000         1.0000000
F   1   1.00
     0.8000000         1.0000000
G   1   1.00
     4.3380000         1.0000000
G   1   1.00
     1.5130000         1.0000000
H   1   1.00
     2.9950000         1.0000000
****
Ne     0
S   5   1.00
   301.5000000          0.0477580
   119.0000000          0.1229430
    50.0000000         0.2524830
    21.9800000         0.3663140
     9.8910000         0.2796170
```

```
S   5   1.00
   301.5000000          -0.0115930
   119.0000000          -0.0310860
    50.0000000          -0.0709720
    21.9800000          -0.1272660
     9.8910000          -0.1512310
S   1   1.00
     4.3270000           1.0000000
S   1   1.00
     1.8040000           1.0000000
S   1   1.00
     0.7288000           1.0000000
S   1   1.00
     0.2867000           1.0000000
P   4   1.00
   299.1000000           0.0010380
    70.7300000           0.0083750
    22.4800000           0.0396930
     8.2460000           0.1280560
P   1   1.00
     3.2690000           1.0000000
P   1   1.00
     1.3150000           1.0000000
P   1   1.00
     0.5158000           1.0000000
P   1   1.00
     0.1918000           1.0000000
D   1   1.00
     9.8370000           1.0000000
D   1   1.00
     3.8440000           1.0000000
D   1   1.00
     1.5020000           1.0000000
D   1   1.00
     0.5870000           1.0000000
F   1   1.00
     7.0900000           1.0000000
F   1   1.00
     2.7380000           1.0000000
F   1   1.00
     1.0570000           1.0000000
G   1   1.00
     5.4600000           1.0000000
G   1   1.00
     1.8800000           1.0000000
H   1   1.00
     3.7760000           1.0000000
****
Al     0
S   4   1.00
    13.2600000           0.186927D+00
     6.0520000           0.310430D-01
     2.9810000          -0.508922D-03
     1.4760000           0.148836D-02
S   4   1.00
    13.2600000          -0.119121D+00
     6.0520000           0.108091D+00
     2.9810000           0.411129D+00
     1.4760000           0.457214D+00
S   4   1.00
```

```
    13.2600000          0.303284D-01
     6.0520000         -0.309034D-01
     2.9810000         -0.119126D+00
     1.4760000         -0.211145D+00
S   1   1.00
     0.7334000          1.0000000
S   1   1.00
     0.2447000          1.0000000
S   1   1.00
     0.1088000          1.0000000
S   1   1.00
     0.0467200          1.0000000
P   4   1.00
    17.7200000          0.110898D+00
     7.8520000          0.234295D+00
     3.5710000          0.345245D+00
     1.6370000          0.331430D+00
P   4   1.00
    17.7200000         -0.202807D-01
     7.8520000         -0.448657D-01
     3.5710000         -0.643278D-01
     1.6370000         -0.752666D-01
P   1   1.00
     0.7382000          1.0000000
P   1   1.00
     0.2577000          1.0000000
P   1   1.00
     0.0977300          1.0000000
P   1   1.00
     0.0369000          1.0000000
D   1   1.00
     1.3170000          1.0000000
D   1   1.00
     0.5260000          1.0000000
D   1   1.00
     0.2100000          1.0000000
D   1   1.00
     0.0840000          1.0000000
F   1   1.00
     0.1300000          1.0000000
F   1   1.00
     0.2580000          1.0000000
F   1   1.00
     0.5130000          1.0000000
G   1   1.00
     0.2520000          1.0000000
G   1   1.00
     0.5430000          1.0000000
H   1   1.00
     0.4460000          1.0000000
****
Si     0
S   5   1.00
    32.8200000          0.330340D+00
    16.0300000          0.196602D+00
     7.3960000          0.354535D-01
     3.6610000         -0.535204D-03
     1.8230000          0.161465D-02
S   5   1.00
    32.8200000         -0.152747D+00
```

```
    16.0300000          -0.127508D+00
     7.3960000           0.946963D-01
     3.6610000           0.414036D+00
     1.8230000           0.467934D+00
S   5   1.00
    32.8200000           0.407426D-01
    16.0300000           0.361476D-01
     7.3960000          -0.303923D-01
     3.6610000          -0.135961D+00
     1.8230000          -0.250144D+00
S   1   1.00
     0.9147000           1.0000000
S   1   1.00
     0.3393000           1.0000000
S   1   1.00
     0.1500000           1.0000000
S   1   1.00
     0.0643800           1.0000000
P   4   1.00
    21.6000000           0.110763D+00
     9.5630000           0.237933D+00
     4.3500000           0.353691D+00
     2.0060000           0.328839D+00
P   4   1.00
    21.6000000          -0.242272D-01
     9.5630000          -0.543825D-01
     4.3500000          -0.799051D-01
     2.0060000          -0.888958D-01
P   1   1.00
     0.9205000           1.0000000
P   1   1.00
     0.3500000           1.0000000
P   1   1.00
     0.1381000           1.0000000
P   1   1.00
     0.0533800           1.0000000
D   1   1.00
     0.1260000           1.0000000
D   1   1.00
     0.3210000           1.0000000
D   1   1.00
     0.8170000           1.0000000
D   1   1.00
     2.0820000           1.0000000
F   1   1.00
     0.1690000           1.0000000
F   1   1.00
     0.3410000           1.0000000
F   1   1.00
     0.6880000           1.0000000
G   1   1.00
     0.3200000           1.0000000
G   1   1.00
     0.7050000           1.0000000
H   1   1.00
     0.5830000           1.0000000
****
P     0
S   6   1.00
    80.2900000           0.283039D+00
```

```
    38.7700000          0.331942D+00
    18.9300000          0.203352D+00
     8.7960000          0.383183D-01
     4.3580000         -0.384720D-03
     2.1740000          0.158744D-02
S   6   1.00
    80.2900000         -0.100186D+00
    38.7700000         -0.155075D+00
    18.9300000         -0.133818D+00
     8.7960000          0.878361D-01
     4.3580000          0.422581D+00
     2.1740000          0.474899D+00
S   6   1.00
    80.2900000          0.282769D-01
    38.7700000          0.445124D-01
    18.9300000          0.407217D-01
     8.7960000         -0.301908D-01
     4.3580000         -0.152894D+00
     2.1740000         -0.282411D+00
S   1   1.00
     1.0950000          1.0000000
S   1   1.00
     0.4400000          1.0000000
S   1   1.00
     0.1945000          1.0000000
S   1   1.00
     0.0837600          1.0000000
P   5   1.00
    58.5100000          0.399856D-01
    24.4000000          0.118563D+00
    10.8000000          0.251816D+00
     4.9130000          0.366565D+00
     2.2690000          0.316177D+00
P   5   1.00
    58.5100000         -0.969826D-02
    24.4000000         -0.290965D-01
    10.8000000         -0.641726D-01
     4.9130000         -0.945071D-01
     2.2690000         -0.934700D-01
P   1   1.00
     1.0430000          1.0000000
P   1   1.00
     0.4313000          1.0000000
P   1   1.00
     0.1767000          1.0000000
P   1   1.00
     0.0700900          1.0000000
D   1   1.00
     0.1660000          1.0000000
D   1   1.00
     0.4180000          1.0000000
D   1   1.00
     1.0540000          1.0000000
D   1   1.00
     2.6560000          1.0000000
F   1   1.00
     0.2190000          1.0000000
F   1   1.00
     0.4500000          1.0000000
F   1   1.00
```

```
     0.9230000            1.0000000
G   1   1.00
     0.4120000            1.0000000
G   1   1.00
     0.9030000            1.0000000
H   1   1.00
     0.7450000            1.0000000
****
S    0
S   5   1.00
    45.3400000            0.333145D+00
    22.1500000            0.209836D+00
    10.3400000            0.415974D-01
     5.1190000           -0.450552D-03
     2.5530000            0.168855D-02
S   5   1.00
    45.3400000           -0.156795D+00
    22.1500000           -0.139748D+00
    10.3400000            0.810059D-01
     5.1190000            0.430883D+00
     2.5530000            0.481688D+00
S   5   1.00
    45.3400000            0.476946D-01
    22.1500000            0.449556D-01
    10.3400000           -0.293009D-01
     5.1190000           -0.168916D+00
     2.5530000           -0.311014D+00
S   1   1.00
     1.2820000            1.0000000
S   1   1.00
     0.5450000            1.0000000
S   1   1.00
     0.2411000            1.0000000
S   1   1.00
     0.1035000            1.0000000
P   4   1.00
    26.7200000            0.129168D+00
    11.8300000            0.269083D+00
     5.3780000            0.378611D+00
     2.4820000            0.296779D+00
P   4   1.00
    26.7200000           -0.342764D-01
    11.8300000           -0.735811D-01
     5.3780000           -0.107782D+00
     2.4820000           -0.879769D-01
P   1   1.00
     1.1160000            1.0000000
P   1   1.00
     0.4848000            1.0000000
P   1   1.00
     0.2006000            1.0000000
P   1   1.00
     0.0795100            1.0000000
D   1   1.00
     0.2050000            1.0000000
D   1   1.00
     0.5120000            1.0000000
D   1   1.00
     1.2810000            1.0000000
D   1   1.00
```

```
     3.2030000            1.0000000
F   1   1.00
     0.2550000            1.0000000
F   1   1.00
     0.5290000            1.0000000
F   1   1.00
     1.0960000            1.0000000
G   1   1.00
     0.4630000            1.0000000
G   1   1.00
     1.0710000            1.0000000
H   1   1.00
     0.8720000            1.0000000
****
Cl     0
S   5   1.00
    52.8600000            0.334066D+00
    25.8400000            0.217589D+00
    12.1700000            0.457278D-01
     6.0300000           -0.134739D-03
     3.0120000            0.163933D-02
S   5   1.00
    52.8600000           -0.157647D+00
    25.8400000           -0.146024D+00
    12.1700000            0.692230D-01
     6.0300000            0.430412D+00
     3.0120000            0.490802D+00
S   5   1.00
    52.8600000            0.500638D-01
    25.8400000            0.489782D-01
    12.1700000           -0.260807D-01
     6.0300000           -0.178426D+00
     3.0120000           -0.332324D+00
S   1   1.00
     1.5110000            1.0000000
S   1   1.00
     0.6604000            1.0000000
S   1   1.00
     0.2926000            1.0000000
S   1   1.00
     0.1254000            1.0000000
P   5   1.00
    74.1500000            0.439816D-01
    30.9400000            0.129994D+00
    13.6900000            0.272959D+00
     6.2290000            0.383690D+00
     2.8780000            0.291870D+00
P   5   1.00
    74.1500000           -0.120650D-01
    30.9400000           -0.366348D-01
    13.6900000           -0.790764D-01
     6.2290000           -0.117422D+00
     2.8780000           -0.860943D-01
P   1   1.00
     1.2820000            1.0000000
P   1   1.00
     0.5641000            1.0000000
P   1   1.00
     0.2348000            1.0000000
P   1   1.00
```

```
     0.0931200            1.0000000
D   1   1.00
     0.2500000            1.0000000
D   1   1.00
     0.6180000            1.0000000
D   1   1.00
     1.5290000            1.0000000
D   1   1.00
     3.7810000            1.0000000
F   1   1.00
     0.3200000            1.0000000
F   1   1.00
     0.6560000            1.0000000
F   1   1.00
     1.3450000            1.0000000
G   1   1.00
     0.5560000            1.0000000
G   1   1.00
     1.3020000            1.0000000
H   1   1.00
     1.0530000            1.0000000
****
Ar     0
S   5   1.00
    61.0300000            0.33485470
    29.8600000            0.22434631
    14.1700000            0.05000284
     7.0220000            0.00006459
     3.5110000            0.00168641
S   5   1.00
    61.0300000           -0.15830822
    29.8600000           -0.15140298
    14.1700000            0.05824264
     7.0220000            0.42938305
     3.5110000            0.49908884
S   5   1.00
    61.0300000            0.05199742
    29.8600000            0.05247514
    14.1700000           -0.02264147
     7.0220000           -0.18606229
     3.5110000           -0.35014547
S   1   1.00
     1.7580000            1.0000000
S   1   1.00
     0.7841000            1.0000000
S   1   1.00
     0.3480000            1.0000000
S   1   1.00
     0.1491000            1.0000000
P   5   1.00
    85.1700000            0.04383970
    35.5300000            0.13035904
    15.7300000            0.27574991
     7.1650000            0.38764330
     3.3220000            0.28740741
P   5   1.00
    85.1700000           -0.01246964
    35.5300000           -0.03822465
    15.7300000           -0.08307918
     7.1650000           -0.12459409
```

```
    3.3220000          -0.08329713
P   1   1.00
    1.4780000           1.0000000
P   1   1.00
    0.6552000           1.0000000
P   1   1.00
    0.2751000           1.0000000
P   1   1.00
    0.1097000           1.0000000
D   1   1.00
    0.3090000           1.0000000
D   1   1.00
    0.7700000           1.0000000
D   1   1.00
    1.9170000           1.0000000
D   1   1.00
    4.7760000           1.0000000
F   1   1.00
    0.4080000           1.0000000
F   1   1.00
    0.8250000           1.0000000
F   1   1.00
    1.6680000           1.0000000
G   1   1.00
    0.6650000           1.0000000
G   1   1.00
    1.5620000           1.0000000
H   1   1.00
    1.2640000           1.0000000
****
```

APÊNDICE G

Resultados da etapa de Validação do método CBS-QB3-Taylor/CEP-31G(d)/CEP, descrição da entalpia padrão de formação ($\Delta_f H^0$), afinidade eletrônica (AE^0), potencial de ionização (PI^0), e entalpia padrão de formação de íons.

Tabela 29: Erros (teórico – experimental) e estatística de erros, estimados de acordo com o método CBS-QB3-Taylor/CEP-31G(d)/CEP, para entalpia padrão de formação e erro experimental para espécies neutras do primeiro e segundo período (kcal mol^{-1}).

	Erro	Esquerda				Direita			
Espécie	Exp.[a]	Eq.35	Eq.36	Eq.37	Eq.38	Eq.39	Eq.40	Eq.41	Eq.42
CO_2	0,00	2,47	2,56	-0,64	-0,21	8,45	-0,02	1,75	-0,29
SO_2	0,05	-3,57	-3,22	-4,53	-4,03	15,73	6,16	-3,03	-4,08
HF	0,01	0,63	0,66	-0,55	-0,46	0,50	-1,60	-0,12	-0,48
H_2O	0,01	0,02	0,08	-1,56	-1,44	-0,15	-3,37	-1,07	-1,46
OCS	n/a	-1,18	-1,02	-2,70	-2,31	9,70	1,72	-0,87	-2,35
CO	0,01	1,58	1,63	-0,10	0,12	4,82	0,32	1,13	0,08
$H_2C{=}O$	0,02	1,41	1,48	-0,59	-0,39	2,75	-2,22	0,47	-0,41
HCl	0,00	-0,65	-0,57	-0,89	-0,84	1,29	-0,11	-0,92	-0,84
CH_4	0,01	1,95	1,96	-0,12	-0,09	-3,57	-6,27	0,13	-0,09
HOCl	0,01	-0,36	-0,24	-0,48	-0,32	6,86	2,99	0,01	-0,31
FCl	0,01	1,64	1,73	1,99	2,11	8,59	6,16	2,31	2,11
NH_3	0,01	0,35	0,43	-0,91	-0,84	-0,26	-3,41	-0,74	-0,83
H_2S	0,20	-1,09	-1,00	-1,41	-1,38	0,18	-1,67	-1,61	-1,36
F2	0,00	1,19	1,25	2,31	2,40	10,28	8,00	2,68	2,44
Cl_2	0,00	0,72	0,84	1,55	1,66	9,17	6,77	1,66	1,68
O_2	0,00	1,52	1,60	1,52	1,71	9,95	5,96	2,43	1,71
N_2	0,00	2,43	2,55	1,30	1,55	9,23	3,58	2,44	1,53
SO	0,30	-0,33	-0,17	0,19	0,37	10,35	6,45	0,67	0,38
PH_3	0,40	1,84	1,88	1,28	1,23	-1,01	-2,71	0,91	1,28
NO_2	0,02	-0,37	-0,20	-0,14	0,25	17,40	8,90	1,69	0,26
$H_2C{=}CH_2$	0,03	2,47	2,52	-0,32	-0,19	-1,22	-6,63	0,51	-0,19
N_2O	0,02	1,00	1,16	-0,40	0,05	15,27	5,44	1,88	0,03
NO	0,02	-1,79	-1,67	2,08	2,12	16,48	13,20	1,95	2,26
ClCN	0,11	0,55	0,72	-0,47	-0,13	11,48	4,34	0,99	-0,16
O_3	0,01	-4,87	-4,66	-1,85	-1,40	26,44	16,47	0,28	-1,32
CH_3	0,02	1,90	1,91	0,24	0,26	-2,72	-4,74	0,41	0,26
C_2H_2	0,03	3,41	3,45	0,52	0,74	1,98	-4,17	1,86	0,71
CS	n/a	-1,92	-1,78	-0,84	-0,67	9,94	6,05	-0,38	-0,64
CH	0,02	0,16	0,17	0,34	0,32	0,41	-0,03	0,14	0,34
Máximo[b]	0,40	3,41	3,45	2,31	2,40	26,44	16,47	2,68	2,44
Mínimo[b]	0,00	-4,87	-4,66	-4,53	-4,03	-3,57	-6,63	-3,03	-4,08
EMA[c]	0,05	1,50	1,49	1,10	1,02	7,45	4,81	1,21	1,03
Média[d]	0,05	0,38	0,48	-0,18	0,01	6,84	2,26	0,61	0,01
Std.[e]	0,10	1,85	1,81	1,48	1,40	7,21	5,71	1,37	1,42

a. Erro experimental.
b. Erro máximo e mínimo.
c. Erro médio absoluto.
d. Média aritmética.
e. Desvio padrão.

Tabela 30: Erros (teórico – experimental) e estatística de erros, estimados de acordo com o método CBS-QB3-Taylor/CEP-31G(d)/CEP, para afinidade eletrônica e erro experimental (kcal mol^{-1}).

	Erro	Esquerda				Direita			
Espécie	Exp.[a]	Eq.35	Eq.36	Eq.37	Eq.38	Eq.39	Eq.40	Eq.41	Eq.42
NO	0,23	-1,41	-1,58	0,51	0,35	-0,30	0,63	0,52	0,45
CH_3	0,69	0,02	-0,16	-0,27	-0,36	-6,19	-4,29	0,04	-0,37
NH	0,09	0,35	0,00	-1,16	-1,32	-13,20	-11,24	-0,25	-1,32
O_2	0,14	2,54	2,30	0,83	0,77	-7,44	-6,76	1,64	0,75
CH_2	0,14	1,17	0,98	0,29	0,23	-5,92	-4,53	0,86	0,21
NH_2	0,12	0,75	0,42	0,03	-0,17	-11,73	-9,19	0,58	-0,14
PH	0,14	-1,56	-1,66	-1,64	-1,68	-4,48	-3,47	-1,35	-1,68
PO	0,23	-0,81	-0,93	-1,17	-1,19	-6,03	-6,49	-0,66	-1,20
SiH_2	0,51	-0,72	-0,78	-0,63	-0,65	-2,11	-1,42	-0,49	-0,66
CH	0,46	-0,92	-1,08	-0,80	-0,89	-5,00	-3,63	-0,54	-0,87
PH_2	0,14	-0,78	-0,87	-0,69	-0,74	-3,57	-2,31	-0,55	-0,74
SiH	0,20	-0,64	-0,70	-0,53	-0,56	-2,09	-1,43	-0,39	-0,56
SiH_3	0,60	-0,30	-0,33	-0,46	-0,45	-1,22	-0,56	-0,26	-0,48
S_2	0,35	-0,09	-0,16	0,13	0,10	-1,05	-0,41	0,30	0,11
OH	n/a	2,10	1,72	1,22	0,97	-13,08	-10,48	1,82	1,01
OF	0,14	2,58	2,35	2,20	2,06	-5,36	-4,02	2,60	2,09
SH	n/a	0,83	0,71	0,96	0,88	-2,83	-1,19	1,03	0,88
Cl_2	0,46	-1,14	-1,16	-0,82	-0,83	-0,30	-0,17	-0,76	-0,82
C_2	0,18	-2,95	-3,03	-0,96	-1,01	2,31	2,45	-0,81	-0,94
CN	0,12	-8,70	-8,74	2,51	2,07	18,27	21,37	0,31	2,45
C	0,00	-0,41	-0,57	-0,44	-0,52	-4,50	-3,35	-0,11	-0,50
O	0,00	2,70	2,32	0,69	0,53	-13,17	-11,41	1,72	0,53
F	0,00	3,31	2,92	2,15	1,91	-12,81	-10,49	2,84	1,96
Al	0,00	-1,10	-1,15	-1,01	-1,02	-1,84	-1,34	-0,84	-1,02
Si	0,00	-0,29	-0,35	-0,05	-0,08	-1,51	-0,77	0,03	-0,08
P	0,00	-1,91	-2,02	-2,57	-2,58	-5,90	-5,27	-2,05	-2,61
S	0,00	1,35	1,23	1,17	1,12	-2,44	-1,23	1,45	1,11
Cl	n/a	1,20	1,07	1,42	1,33	-2,66	-0,88	1,45	1,34
Máximo[b]	0,69	3,31	2,92	2,51	2,07	18,27	21,37	2,84	2,45
Mínimo[b]	0,00	-8,70	-8,74	-2,57	-2,58	-13,20	-11,41	-2,05	-2,61
EMA[c]	0,20	1,52	1,47	0,98	0,94	5,62	4,67	0,94	0,96
Média[d]	0,20	-0,17	-0,33	0,03	-0,06	-4,15	-2,92	0,29	-0,04
Std.[e]	0,20	2,27	2,20	1,22	1,15	6,15	6,11	1,18	1,19

a. Erro experimental.
b. Erro máximo e mínimo.
c. Erro médio absoluto.
d. Média aritmética.
e. Desvio padrão.

Tabela 31: Erros (teórico – experimental) e estatística de erros, estimados de acordo com o método CBS-QB3-Taylor/CEP-31G(d)/CEP, para potencial de ionização e erro experimental (kcal mol^{-1}).

	Erro	Esquerda				Direita			
Espécie	Exp.[a]	Eq.35	Eq.36	Eq.37	Eq.38	Eq.39	Eq.40	Eq.41	Eq.42
S_2	0,35	-0,90	-0,92	-0,26	-0,26	1,28	1,18	-0,15	-0,25
PH_2	0,05	0,70	0,67	0,86	0,85	0,22	0,69	0,87	0,85
PH_3	0,05	0,33	0,30	0,09	0,09	-0,89	-0,35	0,23	0,07
PH	0,18	1,03	1,00	1,11	1,10	0,29	0,65	1,13	1,09
NH_3	0,46	0,99	0,94	1,59	1,52	-0,19	1,46	1,39	1,53
SH	0,02	-0,57	-0,61	-0,31	-0,32	-0,99	-0,14	-0,24	-0,33
CH_2	0,07	-0,69	-0,70	-0,42	-0,43	-0,24	0,38	-0,52	-0,48
SH_2	0,28	0,86	0,81	1,26	1,22	0,21	1,37	1,19	1,22
$H_2C{=}CH_2$	0,01	1,74	1,71	1,52	1,47	-1,47	0,39	1,32	1,45
P_2	n/a	2,62	2,55	2,31	2,22	-2,83	-0,93	2,00	2,21

SiH_4	2,31	1,43	1,40	1,69	1,69	1,83	2,26	1,84	1,68
NH_2	1,15	1,27	1,22	1,31	1,28	-0,44	0,57	1,37	1,27
CS	0,23	-10,16	-10,06	-0,72	-1,03	15,19	17,30	-2,94	-0,73
HCCH	0,05	0,57	0,54	1,10	1,01	-1,36	0,97	0,61	1,01
Cl_2	0,07	-1,18	-1,20	-0,50	-0,52	0,33	0,53	-0,50	-0,50
O_2	0,00	0,89	0,86	-0,49	-0,38	-0,71	-1,92	0,28	-0,43
H_2O	0,05	1,35	1,27	2,19	2,09	-0,23	1,73	1,88	2,11
CH_4	0,23	0,01	0,00	0,31	0,29	0,23	0,92	0,23	0,29
ClF	0,23	-0,83	-0,86	0,09	0,03	0,35	0,86	-0,05	0,07
OH	0,05	1,09	1,02	1,48	1,43	-0,28	1,11	1,41	1,43
NH	4,61	-2,70	-2,72	-1,43	-1,50	-0,48	0,55	-1,76	-1,46
CO	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
N_2	0,18	-4,67	-4,66	0,59	0,41	9,02	10,04	-0,38	0,58
FH	0,92	-1,62	-1,64	-1,30	-1,28	0,05	0,06	-1,02	-1,28
B	0,00	1,91	1,84	2,77	2,66	0,33	2,24	2,42	2,69
C	n/a	-2,91	-2,91	-1,91	-1,95	-0,34	0,19	-2,14	-1,92
N	n/a	-2,05	-2,05	-1,04	-1,07	0,52	1,08	-1,29	-1,05
O	n/a	-1,15	-1,16	0,00	-0,05	1,25	2,07	-0,31	-0,02
F	n/a	0,51	0,46	0,48	0,47	-0,52	0,25	0,65	0,45
Ne	0,00	0,95	0,89	1,13	1,09	-0,57	0,59	1,10	1,08
Al	n/a	1,26	1,20	1,76	1,67	-0,57	1,01	1,48	1,69
Si	n/a	1,32	1,29	0,32	0,34	-1,89	-2,23	0,67	0,32
P	n/a	1,06	1,01	0,56	0,56	-1,30	-1,37	0,79	0,55
S	n/a	0,55	0,53	0,74	0,71	-0,02	0,35	0,69	0,72
Cl	n/a	-0,40	-0,44	-0,71	-0,69	-1,60	-1,18	-0,41	-0,72
Ar	0,02	-0,06	-0,11	-0,06	-0,09	-1,71	-0,97	0,04	-0,09
Máximo[b]	4,61	2,62	2,55	2,77	2,66	15,19	17,30	2,42	2,69
Mínimo[b]	0,00	-10,16	-10,06	-1,91	-1,95	-2,83	-2,23	-2,94	-1,92
EMA[c]	0,55	1,45	1,43	0,96	0,94	1,38	1,66	0,98	0,93
Média[d]	0,55	-0,21	-0,24	0,45	0,41	0,35	1,16	0,33	0,42
Std.[e]	1,14	2,28	2,25	1,11	1,10	3,13	3,37	1,19	1,09

a. Erro experimental.
b. Erro máximo e mínimo.
c. Erro médio absoluto.
d. Média aritmética.
e. Desvio padrão.

Tabela 32: Erros (teórico – experimental) e estatística de erros, estimados de acordo com o método CBS-QB3-Taylor/CEP-31G(d)/CEP, para entalpia padrão de formação e erro experimental de íons (kcal mol^{-1}).

	Erro		Esquerda				Direita		
Espécie	Exp.[a]	Eq.35	Eq.36	Eq.37	Eq.38	Eq.39	Eq.40	Eq.41	Eq.42
H_3^+	0,00	-0,20	-0,19	-0,71	-0,74	-2,87	-3,51	-0,90	-0,72
$CH_3CH_2O^-$	0,12	1,40	1,61	-2,41	-2,08	2,69	-6,50	-1,13	-2,11
ClO^-	0,03	-0,92	-0,60	0,95	1,17	16,76	12,71	0,74	1,19
$OCHO^-$	0,13	-0,47	-0,23	-2,62	-2,19	10,34	1,63	-0,94	-2,24
NNH^+	0,16	2,31	2,40	1,31	1,53	8,26	2,78	2,42	1,53
CH_5^+	0,11	1,79	1,80	-0,44	-0,41	-4,26	-7,20	-0,18	-0,40
CHC^-	0,04	0,46	0,63	-1,21	-0,95	5,92	-0,60	-0,22	-0,96
$CH_3CH_2^-$	0,21	1,75	1,92	-1,25	-1,07	0,04	-6,55	-0,74	-1,08
$HOCO^+$	0,11	3,00	3,06	-0,66	-0,27	5,49	-2,81	1,73	-0,35
CH_2CH^+	0,14	2,43	2,46	-0,41	-0,24	-0,60	-5,91	0,69	-0,27
HOO^-	0,08	-2,59	-2,23	-1,20	-0,92	16,13	10,79	-1,21	-0,90
CF_3^+	0,11	5,61	5,64	2,06	2,43	7,49	0,12	4,43	2,34
$HClH^+$	0,26	-2,07	-1,98	-2,21	-2,17	0,10	-1,26	-2,41	-2,17
NNN^+	0,21	-3,81	-3,62	6,82	6,63	32,45	29,71	5,16	7,01
$CH_2NH_2^+$	0,16	1,64	1,70	-0,24	-0,12	0,65	-4,10	0,43	-0,11
$(C_2H_4)OH^+$	0,16	3,05	3,11	-0,68	-0,43	0,55	-6,90	0,85	-0,46
HFH^+	0,21	1,18	1,16	-0,54	-0,47	-2,11	-4,30	0,04	-0,50

FCF^+	0,19	3,50	3,52	1,34	1,59	5,88	0,82	2,96	1,54
$FClF^+$	0,41	1,02	1,18	1,82	2,03	13,98	9,20	2,45	2,05
CH_2CHOH^+	0,41	2,45	2,51	0,40	0,62	4,42	-1,68	1,68	0,61
$(CH_3)_2N^-$	0,41	2,17	2,39	-1,44	-1,15	3,25	-6,47	-0,38	-1,15
$O(CHCH)^+$	0,48	2,47	2,54	0,40	0,68	6,96	-0,07	2,06	0,66
$OClO^-$	0,08	-3,54	-3,03	-0,57	-0,17	26,99	19,11	-0,54	-0,13
$ClCCl^-$	0,19	-0,48	-0,24	1,27	1,48	16,05	11,46	1,46	1,52
FCO^+	0,29	3,93	3,96	0,76	1,13	6,80	-0,31	3,06	1,05
FHF^-	0,09	-0,97	-0,71	-1,68	-1,40	9,18	4,72	-1,31	-1,45
$CHOOH^-$	0,48	0,22	0,31	-0,56	-0,26	10,35	3,38	1,10	-0,26
COF^+	0,45	-1,66	-1,57	1,26	1,37	15,22	11,11	1,78	1,47
$(C{=}CC)H^+$	0,33	4,83	4,88	0,63	0,93	1,61	-6,03	2,48	0,87
HN_3^+	0,20	-4,50	-4,31	4,32	4,21	28,83	24,21	3,24	4,56
Máximo[b]	0,48	5,61	5,64	6,82	6,63	32,45	29,71	5,16	7,01
Mínimo[b]	0,03	-4,50	-4,31	-2,62	-2,19	-4,26	-7,20	-2,41	-2,24
EMA[c]	0,22	2,21	2,18	1,41	1,36	8,87	6,87	1,62	1,39
Média[d]	0,22	0,80	0,94	0,15	0,36	8,22	2,59	0,96	0,37
Std.[e]	0,14	2,54	2,46	1,95	1,88	9,29	9,57	1,83	1,95

a. Erro experimental.
b. Erro máximo e mínimo.
c. Erro médio absoluto.
d. Média aritmética.
e. Desvio padrão.