

Universidade Federal de Juiz de Fora
Pós-Graduação em Química
Doutorado em Química

Diego Fernando da Silva Paschoal

**AJUSTE DE FUNÇÕES DE BASE ATÔMICAS PARA O CÁLCULO DE
PROPRIEDADES MOLECULARES**

Juiz de Fora

2014

Diego Fernando da Silva Paschoal

**AJUSTE DE FUNÇÕES DE BASE ATÔMICAS PARA O CÁLCULO DE
PROPRIEDADES MOLECULARES**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química, área de concentração: Físico-Química, da Universidade Federal de Juiz de Fora, como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor em Química.

Orientador: Hélio Ferreira dos Santos

Juiz de Fora

2014

Ao meu pai (Fernando), minha mãe (Dulcelena), meu irmão (Renan) e meu orientador (Hélio).

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pela minha vida e pela paz nos momentos que mais precisei.

A meus pais, meu irmão e demais familiares que sempre me incentivaram e torceram pela minha vitória.

Ao meu orientador Prof. Hélio F. Dos Santos pela orientação, exemplo, confiança, paciência e amizade por todos os anos em que estivemos trabalhando juntos e a quem sempre serei grato por tudo.

A todos os professores que tive, não apenas os da Universidade, que contribuíram para a minha formação.

Ao Prof. Marcello F. Costa que foi um dos responsáveis pela minha entrada no mundo acadêmico.

Aos amigos de laboratório Antônio, Arthur, Bruna, Eduardo, Leonardo, Lucas, Prof. Luiz Antônio e Willian por todos os anos de convivência no NEQC.

A todos os meus amigos que mesmo à distância sempre estiveram comigo.

Aos amigos em especial Harlem, Lippy, Junior e Gleison.

A Josiane por todo apoio e companheirismo durante essa longa caminhada.

As agências de fomento à pesquisa CAPES, FAPEMIG e CNPq pela bolsa e pelo suporte financeiro ao laboratório.

A Universidade Federal de Juiz de Fora, onde passei desde a Graduação até o Doutorado.

"Escolha um trabalho que você ame e você nunca terá que trabalhar um dia em sua vida".

(Confúcio)

RESUMO

Um estudo sistemático a respeito da importância do nível de teoria e do conjunto de funções de base no cálculo de propriedades moleculares foi conduzido. Foram realizados estudos a respeito das propriedades ópticas lineares (OL) e não-lineares (ONL) de moléculas diatômicas, pequenas moléculas poliatômicas e moléculas orgânicas conjugadas com grupos doadores e retiradores de elétrons. Além disso, foi avaliada a estrutura e reatividade de complexos de Pt(II) e Pd(II). Por fim, um estudo a respeito do deslocamento químico de ^{195}Pt foi conduzido, onde diversos parâmetros que influenciam em tal propriedade foram extensivamente analisados. Para cada trabalho proposto um novo conjunto de funções de base foi desenvolvido. Foram propostas as bases D10 (BH), P3 (CO), F3 (CS), J5 (N_2), NLO (H,C,N,O,F,S), NLO-X (X=I,II,III,V,aV) (H,B-F,Si-Cl), mDZP (Pd,Pt), kPd-ADZP(Pd) e NMR-TZPP-DKH (H-He, Li-Ne, Na-Ar, K-Ca, Ga-Kr, Rb-Sr, In-Xe e Pt). Previsões das propriedades OL e ONL de diversas moléculas foram realizadas. Para um conjunto de moléculas com valores de primeira hiperpolarizabilidade (β) variando de 0 a 190 esu um desvio médio absoluto de 13,2 esu foi encontrado no nível cam-B3LYP/NLO-V em comparação com um desvio de 27,2 esu com a base da literatura 6-31G(2d). Além disso, foram realizados estudos de estrutura e reatividade da cisplatina e do cispládio. Para a reação de hidrólise da cDDPt foi prevista uma barreira de energia no nível B3LYP/mDZP/6-31+G(d) de 22,8 kcal.mol⁻¹ que está em excelente acordo com o valor experimental de 22,9±0,4 kcal.mol⁻¹. Considerando a mesma reação, porém para o análogo de Pd, um valor de 17,11 kcal.mol⁻¹ no nível B3LYP/mDZP/6-31+G(d) e de 16,94 kcal.mol⁻¹ no nível B3LYP/kPd-ADZP/6-31+G(d) foram previstos e estão em bom acordo com o valor esperado de 16,34 kcal.mol⁻¹. Somado a isso, uma análise a respeito do deslocamento químico de ^{195}Pt foi abordada, onde para uma ampla faixa de 73 complexos de Pt(II) um desvio absoluto médio de apenas 156 ppm foi encontrado no nível GIAO-B3LYP(DKHSO)/NMR-TZPP-DKH/IEFPCM-UFF. Todas as bases aqui propostas foram testadas de forma sistemática e, no geral, bons resultados foram encontrados para as propriedades analisadas e com custos computacionais altamente acessíveis.

Palavras chave: Função de base. Óptica não-linear. Primeira hiperpolarizabilidade. Complexos de Pt(II) e Pd(II). Reatividade. Deslocamento químico.

ABSTRACT

A systematic study about the importance of the level of theory and the basis sets in the calculation of molecular properties was conducted. It performed studies on the linear and nonlinear optical properties of diatomic molecules, small polyatomic molecules and conjugated donor/acceptor organic molecules. In addition, the structure and reactivity of Pt(II) and Pd(II) complexes were evaluated. Finally, a study about the ^{195}Pt chemical shift was conducted, where various parameters that influence such property have been extensively analyzed. For each work proposed a new basis set was developed. The following basis sets were proposed: D10 (BH), P3 (CO), F3 (CS), J5 (N_2), NLO (H,C,N,O,F,S), NLO-X (X=I,II,III,V,aV) (H,B-F,Si-Cl), mDZP (Pd,Pt), kPd-ADZP(Pd) and NMR-TZPP-DKH (H-He, Li-Ne, Na-Ar, K-Ca, Ga-Kr, Rb-Sr, In-Xe e Pt). Estimates of L-NLO properties of several molecules were performed. For a set of molecules with values of first hyperpolarizability (β) ranging from 0 to 190 esu, an average absolute deviation of 13,2 esu was found at cam-B3LYP/NLO-V level compared with 27,2 esu with the standard basis set 6-31G(2d). Furthermore, studies of structure and reactivity of cisplatin and cispalladium were performed. For the aquation reaction of cisplatin an energy barrier of 22.8 kcal.mol $^{-1}$ was predicted at B3LYP/mDZP/6-31+G(d) level, which it is in excellent agreement with the experimental value of 22.9 \pm 0.4 kcal.mol $^{-1}$. Considering the same reaction, but for Pd analogous, a value of 17.11 kcal.mol $^{-1}$ at B3LYP/mDZP/6-31+G(d) level and 16.94 kcal.mol $^{-1}$ at B3LYP/kPd-ADZP/6-31+G(d) level were predicted and these values are in good agreement with the expected value of 16.34 kcal.mol $^{-1}$. Added to this, an analysis about the ^{195}Pt chemical shift was addressed, where for a wide range of 73 Pt(II) complexes and average absolute deviation of only 156 ppm was found at GIAO-B3LYP(DKH50)/NMR-TZPP-DKH/IEFPCM-UFF level. All basis sets proposed here were systematically tested and, in general, good results were found for the properties of interest and highly affordable computational costs.

Keywords: Basis set. Nonlinear optics. First hyperpolarizability. Pt(II) and Pd(II) complexes. Reactivity. Chemical shift.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	12
1.1	FUNÇÕES DE BASE	13
1.2	EFEITOS RELATIVÍSTICOS NA QUÍMICA	15
1.3	PROPRIEDADES ÓPTICAS NÃO-LINEARES	16
1.4	COMPLEXOS DE PLATINA E PALÁDIO NO TRATAMENTO DO CÂNCER	18
1.5	RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR EM COMPLEXOS DE PLATINA	19
1.6	REFERÊNCIAS	20
2	FUNDAMENTOS TEÓRICOS	26
2.1	A EQUAÇÃO DE SCHRÖDINGER	26
2.2	SPIN-ORBITAIS	27
2.3	MÉTODO VARIACIONAL	27
2.4	APROXIMAÇÃO DE BORN-OPPENHEIMER	28
2.5	O MÉTODO DE HARTREE-FOCK	30
2.6	FUNÇÕES DE BASE	33
2.6.1	Tipos de Funções de Base	34
2.6.2	Funções de base contraídas	36
2.6.3	Classificação das bases	38
2.6.4	Funções adicionais	39
2.6.5	Balanço da base	40
2.6.6	Ajuste de uma base	41
2.6.7	Potenciais de Carço Efetivo	43
2.7	A ENERGIA DE CORRELAÇÃO ELETRÔNICA	44
2.8	OS EFEITOS RELATIVÍSTICOS NA QUÍMICA DOS ELEMENTOS PESADOS	45
2.8.1	Efeitos relativísticos nas camadas eletrônicas atômicas	45
2.8.2	Efeitos do spin-livre na estrutura molecular	48
2.9	PROPRIEDADES ÓPTICAS LINEARES (OL) E NÃO-LINEARES (ONL)	49
2.9.1	Formalismo Quântico: Método FF ou CPHF	52

2.10	ESPECTROSCOPIA DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR	53
2.10.1	O deslocamento químico	54
2.11	REFERÊNCIAS	55
3	OBJETIVOS	57
4	CÁLCULO <i>AB INITIO</i> DE PROPRIEDADES ELÉTRICAS DAS MOLÉCULAS DE BH, CO, CS E N₂	58
4.1	INTRODUÇÃO	58
4.2	METODOLOGIA TEÓRICA	60
4.3	RESULTADOS E DISCUSSÃO	62
4.3.1	BH	62
4.3.2	CO e CS	66
4.3.3	N ₂	73
4.4	CONCLUSÕES	76
4.5	REFERÊNCIAS	76
5	FUNÇÕES DE BASE GAUSSIANAS PARA O CÁLCULO <i>AB INITIO</i> DE PROPRIEDADES ONL DE MOLÉCULAS POLIATÔMICAS	80
5.1	INTRODUÇÃO	80
5.2	METODOLOGIA TEÓRICA	82
5.3	RESULTADOS E DISCUSSÃO	85
5.3.1	Desenvolvimento da base	85
5.3.2	Estrutura e propriedades dos derivados do benzeno	92
5.4	CONCLUSÕES	100
5.5	APÊNDICE	101
5.6	REFERÊNCIAS	102
6	NLO-X (X=I-III): NOVAS FUNÇÕES DE BASES GAUSSIANAS PARA A PREVISÃO DE PROPRIEDADES ELÉTRICAS LINEARES E NÃO- LINEARES	105
6.1	INTRODUÇÃO	105
6.2	METODOLOGIA TEÓRICA	106
6.2.1	Procedimento de ajuste da base	106
6.2.2	Cálculo das propriedades elétricas	107
6.3	RESULTADOS E DISCUSSÃO	108
6.3.1	Bases NLO-X	108

6.3.2	Propriedades elétricas para as moléculas diatômicas	110
6.3.3	Propriedades elétricas para as moléculas poliatômicas	121
6.4	CONCLUSÕES	125
6.5	REFERÊNCIAS	126
7	AVALIAÇÃO DO NÍVEL DE TEORIA NA PREVISÃO DE PROPRIEDADES ÓPTICAS LINEARES E NÃO-LINEARES DE MOLÉCULAS ORGÂNICAS PUSH-PULL	130
7.1	INTRODUÇÃO	130
7.2	METODOLOGIA TEÓRICA	132
7.3	RESULTADOS E DISCUSSÃO	136
7.3.1	O nível de teoria	137
7.3.2	Função de base	139
7.3.3	Primeira hiperpolarizabilidade (β) para moléculas orgânicas push-pull	142
7.4	CONCLUSÕES	146
7.5	REFERÊNCIAS	148
7.6	ANEXO	152
8	O PAPEL DO CONJUNTO DE FUNÇÕES DE BASE E DO NÍVEL DE TEORIA NA PREVISÃO DA ESTRUTURA E REATIVIDADE DA CISPLATINA	171
8.1	INTRODUÇÃO	171
8.2	METODOLOGIA TEÓRICA	174
8.3	RESULTADOS E DISCUSSÃO	179
8.3.1	A estrutura da cisplatina	179
8.3.2	Propriedades cinéticas da reação de hidrólise da cisplatina	186
8.4	CONCLUSÕES	191
8.5	REFERÊNCIAS	192
8.6	ANEXO	196
9	O PAPEL DO CONJUNTO DE FUNÇÕES DE BASE E DO NÍVEL DE TEORIA NA PREVISÃO DA ESTRUTURA E REATIVIDADE DO CISPALÁDIO	220
9.1	INTRODUÇÃO	220
9.2	METODOLOGIA TEÓRICA	222
9.2.1	Ajuste e desenvolvimento das bases	224

9.3	RESULTADOS E DISCUSSÃO	226
9.3.1	A estrutura do cispládio	226
9.3.2	Propriedades cinéticas da reação de hidrólise do cispládio	231
9.4	CONCLUSÕES	233
9.5	REFERÊNCIAS	234
9.6	ANEXO	235
10	O PAPEL DA BASE E DO NÍVEL DE TEORIA NA PREVISÃO DO DESLOCAMENTO QUÍMICO DE ¹⁹⁵Pt – UM ESTUDO ABRANGENTE	247
10.1	INTRODUÇÃO	247
10.2	METODOLOGIA TEÓRICA	250
10.2.1	Desenvolvimento da base	251
10.3	RESULTADOS E DISCUSSÃO	257
10.3.1	Cálculos não-relativísticos	257
10.3.2	Cálculos relativísticos	259
10.3.3	Aproximações Relativísticas	261
10.3.4	Efeitos do solvente na estrutura	262
10.3.5	Influência da base na otimização das estruturas	264
10.3.6	Influência dos funcionais DFT no cálculo do deslocamento químico de ¹⁹⁵ Pt	267
10.3.7	Aplicações	269
10.4	CONCLUSÕES	274
10.5	REFERÊNCIAS	275
11	CONSIDERAÇÕES FINAIS	280
	APÊNDICE	281

1 INTRODUÇÃO

A Mecânica Quântica Molecular é a ciência relativa às propriedades moleculares para o movimento e as interações de elétrons e núcleos. A partir da solução da equação de Schrödinger pode-se, em princípio, conduzir a previsão quantitativa da maioria, senão de todos, os fenômenos químicos usando somente valores de um pequeno número de constantes físicas (constante de Planck, velocidade da luz, e as massas e cargas de elétrons e núcleos). Tal procedimento constitui uma aproximação *ab initio* da química, ou seja, independente de qualquer outra experiência de determinação dessas constantes¹.

A Química Quântica envolve o estudo de processos químicos, interações, reações, constantes espectroscópicas e todas as outras informações que desejamos conhecer sobre moléculas estudadas por métodos da mecânica quântica. O desenvolvimento de algoritmos eficientes assim como o enorme aumento dos recursos computacionais devido ao desenvolvimento de modernos computadores tem possibilitado realizar cálculos *ab initio*, isto é, cálculos a partir de primeiros princípios, de propriedades químicas. Cálculos podem ser feitos para moléculas de tamanho pequeno, médio e até mesmo grande e, frequentemente, com precisão que compete com os resultados experimentais obtidos em laboratório. Para algumas propriedades os parâmetros derivados a partir da teoria *ab initio* são ainda considerados mais precisos que os valores obtidos puramente a partir de experimentos (como, por exemplo, propriedades elétricas). Além disso, os cálculos da química quântica permitem que estudemos espécies químicas que não podem ser estudadas experimentalmente, pois possuem tempos de vida curto, são perigosas ou ainda instáveis quimicamente. Finalmente, no geral, é economicamente mais favorável realizar estudos através de cálculos teóricos em vez de custosos experimentos em laboratório. O que se mostra extremamente útil para a investigação de tendências ou para se decidir entre diferentes soluções frente a um problema químico.

Na mecânica quântica, o estado de um sistema é definido por uma função matemática, Ψ , denominada função de onda, ou função de estado do sistema. Essa função tem por variáveis as coordenadas espaciais das partículas que compõem o sistema e o tempo: $\Psi = \Psi(x, y, z, t)$. A função de onda guarda, em si, toda a informação que se pode obter sobre um sistema físico, portanto, o que se faz na mecânica quântica é tentar encontrar a função de onda que descreve o sistema²⁻⁴.

Dentre os modelos matemáticos utilizados para representar a estrutura eletrônica de sistemas microscópicos um dos mais valiosos é o modelo de Hartree-Fock. O maior problema

a ser resolvido neste modelo está na escolha das funções matemáticas a serem utilizadas para representar os orbitais de Hartree-Fock. Uma das sugestões mais importantes foi formalizada por J. J. Roothaan através da técnica que ficou popularizada como o método da combinação linear de orbitais atômicos ou funções de base. Em outras palavras, orbitais atômicos e moleculares podem ser obtidos como combinação linear de funções de base^{1,2,5,6}. Embora o modelo de Hartree-Fock-Roothaan tenha se tornado computacionalmente atrativo, para ser utilizado adequadamente impõem a solução de questões de caráter técnico, tais como:

- Que tipo de função matemática podemos utilizar como função de base?
- Qual é o número de funções de base que devemos utilizar para se representar o sistema de interesse?

1.1 FUNÇÕES DE BASE

Funções de base são o conjunto de funções matemáticas a partir das quais a função de onda é construída. No geral, os cálculos modernos de química quântica usam funções de base que consistem de combinações lineares de funções Gaussianas. Na teoria de Hartree-Fock, cada orbital molecular é expresso como uma combinação linear de funções de base. Teoricamente, o limite HF é obtido quando usamos um conjunto infinito de funções de base, porém na prática não podemos fazer uso de uma função de base infinita. O que fazemos então é escolher funções matemáticas que permitem descrever as funções de onda o mais próximo possível do limite HF e de maneira eficiente.

Inicialmente foram propostas funções de orbitais do tipo Slater⁷ (STO) como funções de base a serem usadas nos cálculos de Química Quântica. No entanto, apesar da alta qualidade das funções de base de Slater, as mesmas geravam limitações, tais como a dificuldade em se resolver analiticamente integrais de dois elétrons de mais de um centro, que impossibilitavam o seu uso em sistemas moleculares de tamanho significativo. Assim, em 1950, Boys⁸ propôs uma alternativa ao uso das STOs. Ele introduziu o uso de funções Gaussianas (GTO), que permitiam uma solução analítica das integrais de dois elétrons, para serem usadas como funções de base.

Encontramos muitas funções de base na literatura, de diferentes tipos, tamanhos e esquemas de contração. Vamos falar resumidamente das principais que são utilizadas nos cálculos de rotina. W. J. Hehre, R. F. Stewart e J. A. Pople⁹ (1969) determinaram coeficientes

de contração ótimos e expoentes para simular STOs com GTOs contraídas para um grande número de átomos na tabela periódica. Construíram uma série de diferentes funções de base que chamaram de STO-nG (Orbitais do Tipo Slater aproximados por n funções Gaussianas), onde $n = 2$ a 6. Conseqüentemente, quanto mais primitivas são empregadas, maior é a precisão da função contraída. Posteriormente, Pople e colaboradores¹⁰⁻¹⁴ desenvolveram funções de base do tipo k-nlmG (3-21G, 6-31G, 6-311G e variações) que apresentam caráter duplo-zeta ou triplo-zeta de valência e que ainda hoje estão entre as funções de base mais usadas nos cálculos de estrutura eletrônica. Huzinaga¹⁵ desenvolveu funções de base descontraídas para elementos do primeiro período que posteriormente foram expandidas por Partridge¹⁶ e usadas por Dunning^{17,18} como funções GTOs primitivas para diversos esquemas de contração, duplo-zeta (DZ) e triple-zeta (TZ). Tatewaki e Huzinaga¹⁹ publicaram um conjunto de funções de base mínimas e de valência, MINI-n ($n = 1$ a 4) e MIDI-n ($n = 1$ a 4), otimizadas no nível HF. Funções de base de qualidade duplo, triplo e quádruplo-zeta de valência (VDZ, VTZ e VQZ, respectivamente), duplo-zeta (DZ), triplo-zeta (TZ) e quádruplo-zeta (QZ) foram desenvolvidas pelo grupo de R. Alhrich²⁰⁻²² para vários elementos da tabela periódica. Dunning e colaboradores²³⁻²⁶ desenvolveram funções de base que foram ajustadas para se recuperar a energia de correlação dos elétrons de valência. Essas funções de base “cc” foram desenvolvidas para diversos elementos da tabela periódica e possuem diferentes tamanhos, dentre as principais destacamos as funções de base cc-pVDZ, cc-pVTZ, cc-pVQZ, aug-cc-pVDZ, aug-cc-pVTZ e aug-cc-pVQZ. Funções de base relativísticas para os elementos do terceiro período de transição, lantanídeos e actinídeos têm sido desenvolvidas por Neese e colaboradores²⁷⁻²⁹. Por fim, funções de base não-relativísticas e relativísticas de caráter DZP, TZP, QZP, 5ZP e 6ZP têm sido desenvolvidas para praticamente todos os elementos da tabela periódica pelo grupo de Jorge e colaboradores³⁰⁻⁴².

Apesar de encontrarmos diversos conjuntos de funções de base na literatura, de todos os tipos, tamanhos e desenvolvidos para as mais diferentes finalidades, o desenvolvimento de novos conjuntos de funções de base, especialmente para a previsão teórica de propriedades mais sensíveis tais como: propriedades ópticas não-lineares, estudos de cinética de reação de complexos de Pt e Pd e cálculos de propriedades de Ressonância Magnética Nuclear de núcleos pesados tais como ¹⁹⁵Pt, continua sendo um campo de grande interesse da Química Teórica e que pode apresentar grandes contribuições para a comunidade.

1.2 EFEITOS RELATIVÍSTICOS NA QUÍMICA

Nos últimos anos temos verificado um crescente interesse na incorporação de efeitos relativísticos nos cálculos de Química Quântica. Esse interesse está relacionado principalmente ao aumento dos recursos computacionais que tem permitido a realização de cálculos com funções de base maiores e níveis de teoria altamente correlacionados. No entanto, ainda verificamos a ausência da inclusão dos efeitos relativísticos nestes cálculos, os quais não estão incorporados no Hamiltoniano de Schrödinger. Além disso, no estudo de sistemas moleculares que contêm metais pesados faz-se necessário a inclusão de tais efeitos para uma precisão comparável àquela obtida experimentalmente^{43,44}.

Dentro deste contexto, a investigação das propriedades de sistemas contendo elementos pesados é de fundamental importância para diversas áreas da ciência: Química, Física, Medicina, etc. No entanto, algumas dificuldades têm sido encontradas no estudo de tais sistemas e uma pergunta tem sido feita: “Qual é a importância dos efeitos relativísticos para uma melhor descrição de sistemas contendo elementos pesados?”, uma vez que o núcleo de tais elementos é extremamente instável e, isto faz com que os efeitos relativísticos sejam extremamente fortes nas camadas eletrônicas dos mesmos.

Um das consequências da teoria da relatividade especial de Einstein é a concepção que as partículas não podem viajar mais rápido que a velocidade da luz, c . Partículas se movendo em velocidades próximas a velocidade da luz terão um aumento em sua massa. A equação de Schrödinger, entretanto, não leva em consideração os efeitos da relatividade corretamente. Podemos dizer que a equação de Schrödinger é mais apropriada para uma descrição de um universo onde a velocidade da luz é infinitamente maior.

A melhor aproximação para se incorporar os efeitos relativísticos seria realizarmos cálculos usando o Hamiltoniano totalmente relativístico de Dirac. Entretanto, o uso deste Hamiltoniano requer recursos computacionais muito extensos quando comparado ao Hamiltoniano de Schrödinger (utilizando funções de base e correlação no limite). Neste contexto, um grande número de métodos relativísticos aproximados tem sido desenvolvido e o método de Douglas-Kroll-Hess (DKH) apresenta-se como uma excelente alternativa, uma vez que ele consegue recuperar a maioria dos efeitos relativísticos escalares.

O uso de coeficientes de contração gerados usando o Hamiltoniano de Schrödinger não relativístico para elementos após a primeira fila da tabela periódica gera resultados errôneos. Assim, estamos desenvolvendo funções de base “Douglas-Kroll-Hess contraídas” que

incorporam as mudanças radiais na função de onda devido a contração e expansão relativística dos orbitais de caroço e valência.

As funções de onda obtidas usando o Hamiltoniano de Douglas-Kroll-Hess (DKH) terão um comportamento radial diferente quando comparadas as funções de onda obtidas a partir do Hamiltoniano de Schrödinger. Esta diferença pode ter um efeito profundo em resultados calculados quando funções de base contraídas de forma não relativística são usadas. As contrações não relativísticas foram desenvolvidas para descrever uma função de onda e um Hamiltoniano diferentes. Como conjuntos contraídos não possuem flexibilidade o bastante na região do caroço para acomodar mudanças radiais significativas na função de onda, cálculos Douglas-Kroll que introduzem mudanças radiais consideráveis usando funções de base contraídas não relativisticamente obterão resultados ruins⁴⁴.

1.3 PROPRIEDADES ÓPTICAS NÃO-LINEARES

A investigação de materiais moleculares que possuem propriedades ópticas não-lineares (ONL) tem sido tema de intensivos estudos visando potenciais aplicações tecnológicas, tais como na indústria de telecomunicações, na tecnologia laser e no desenvolvimento de fibras ópticas. Esses materiais interagem com campos eletromagnéticos aplicados gerando novos campos, alterados em frequência ou fase^{45,46}. A interação da luz ou outros campos eletromagnéticos com uma molécula pode polarizar a distribuição de carga e alterar a propagação do campo. A resposta linear do campo é descrita pela polarizabilidade molecular e as respostas não-lineares são representadas pelas hiperpolarizabilidades moleculares⁴⁷. O desenvolvimento de chaves ópticas, conversores de frequência e moduladores eletro-ópticos são exemplos de dispositivos onde esses materiais são usados⁴⁸. Além das aplicações tecnológicas, propriedades elétricas moleculares são também importantes na interpretação de uma vasta faixa de fenômenos, de interações intermoleculares a processos ONL⁴⁹⁻⁵². Essas propriedades são também relacionadas com características intrínsecas da estrutura eletrônica tal como potencial de ionização e afinidade eletrônica^{53,54}.

Em geral, a determinação experimental de propriedades elétricas é uma tarefa difícil^{55,56}. Uma grande inconsistência entre os valores experimentais, que não pode ser explicada pelos diferentes efeitos de dispersão encontrados em vários procedimentos experimentais, é observada. Existe também, uma significativa divergência entre teoria e experimento, e entre as

diferentes aproximações teóricas. Assim, métodos teóricos rigorosos baseados na mecânica quântica têm sido usados como uma alternativa para superar esta desvantagem e auxiliar os experimentalistas na busca de novos materiais ópticos não-lineares⁵⁷⁻⁵⁹. Vários autores têm obtido sucesso com o cálculo de valores confiáveis para propriedades ONL. Ingamells e colaboradores⁶⁰ fizeram um estudo sobre os efeitos da base, correlação eletrônica e das contribuições vibracional e eletrônica para as propriedades ópticas da molécula de BH. Cálculos para a primeira hiperpolarizabilidade de vários oxocarbonos e pseudo-oxocarbonos usando energias extrapoladas para o limite da base foram apresentados por Junqueira e colaboradores⁶¹. Maroulis^{50-52,62-73} em vários trabalhos apresenta estudos completos sobre efeitos da base e da correlação eletrônica sobre os valores das propriedades elétricas em moléculas tais como CO, CS, N₂, C₂H₄, HX e X₂ (X= F, Cl, Br e I), entre outras. Hurst e colaboradores⁴⁷ realizaram um estudo bem abrangente da polarizabilidade, primeira e segunda hiperpolarizabilidades de várias moléculas orgânicas conjugadas. Porém, na maioria dos trabalhos, conjuntos de funções de base extensos e ajustados para o sistema de interesse são usados, o que dificulta o estudo em sistemas com um grande número de átomos.

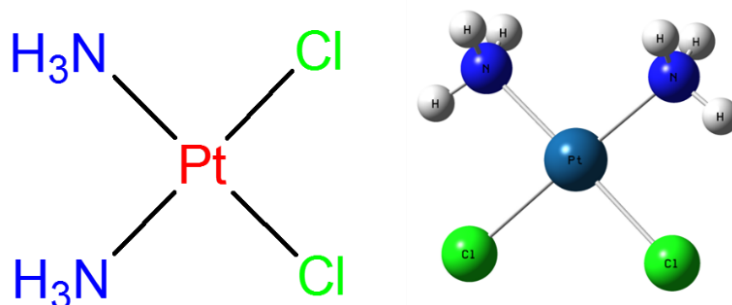
O cálculo dessas propriedades elétricas, no entanto, é fortemente dependente do modelo teórico. Métodos altamente correlacionados com bases estendidas usualmente dão resultados satisfatórios. Contudo, tais níveis de teoria são restritos a moléculas relativamente pequenas. Uma alternativa é desenvolver um conjunto de funções de base de forma a se obter uma precisão desejada com um custo computacional viável. A construção de uma base de funções relativamente pequena, flexível e adequadamente polarizada é muito relevante para o cálculo de propriedades elétricas para moléculas poliatômicas. Em métodos *ab initio* modernos, o uso de conjuntos de funções de base finitos e a incorporação incompleta da correlação eletrônica são as principais fontes de imprecisão nos cálculos das funções de onda de sistemas atômicos e moleculares^{1,2}. A recuperação de uma fração importante da energia de correlação requer funções de onda sofisticadas e conjuntos de base maiores, assim a obtenção de energias absolutas com precisão de micro-hartree é computacionalmente custosa até mesmo para muitos sistemas pequenos⁷⁴. Em geral, uma base necessita ser aumentada com funções difusas (funções do mesmo tipo das já existentes, mas com expoentes menores, que descrevem melhor a região de valência) para uma melhor descrição da função de onda longe do núcleo e com funções de polarização (funções com momento angular diferente daquele apresentado pela base mínima) para descrever as distorções da função de onda molecular⁷⁵. A escolha de um bom conjunto de funções de base é essencial para obter resultados satisfatórios na mecânica quântica molecular, principalmente quando propriedades elétricas são consideradas.

1.4 COMPLEXOS DE PLATINA E PALÁDIO NO TRATAMENTO DO CÂNCER

Em 1965, Barnett Rosenberg e colaboradores⁷⁶ descobriram as propriedades antitumorais da *cis*-diaminodicloroplatina(II) (*cis*platina), Figura 1, enquanto investigavam a influência de um campo elétrico na divisão celular. A *cis*platina foi aprovada pela FDA para o tratamento de tumores em 1978, e apresentou bons resultados no tratamento de alguns tumores, o que a tornou uma das drogas antitumorais mais usadas no mundo⁷⁷⁻⁸¹. Entretanto, a ocorrência de efeitos colaterais^{81,82} fez com que pesquisadores buscassem novos complexos de Pt(II) que exibissem a mesma atividade, porém com menos efeitos indesejados⁷⁸. Assim, com o sucesso da *cis*platina, novos complexos têm sido sintetizados e duas importantes etapas destes estudos são: a caracterização destes complexos, onde a espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) tem desempenhado um importante papel, e a reação de troca de ligantes (cloro por água), normalmente chamada de hidrólise, que é a etapa necessária para ativação da droga quimicamente^{77,79,82}.

Além disso, passou-se a existir um grande interesse em agentes quimioterápicos baseados em outros metais e, ao longo dos anos um grande número de complexos de Pd(II) com atividade citotóxica têm surgido, quebrando o conceito inicial de que estes complexos são biologicamente inativos. Isto era apontando, em grande parte, porque os complexos de paládio, em especial o *cis*-diaminodicloropaládio(II) (*cis*paládio), eram bem mais lábeis que os compostos de platina análogos, com velocidades para a reação de hidrólise em torno de 10^4 a 10^5 vezes mais rápidas⁸³⁻⁸⁵.

Figura 1. *cis*-[Pt(NH₃)₂Cl₂, *cis*platina.



Fonte: ELABORADA PELO PRÓPRIO AUTOR

Desta maneira, uma investigação completa a respeito das propriedades e reatividade da cisplatina é uma etapa chave na busca por novos compostos. Dentro deste contexto, as geometrias, estrutura eletrônica e barreiras de energia para a reação de hidrólise são importantes descritores moleculares a serem avaliados teoricamente. No entanto, a presença do átomo de platina ($Z = 78$), usualmente gera dificuldades técnicas quando queremos reproduzir propriedades moleculares dentro de uma precisão satisfatória. Isso ocorre, principalmente, devido à ausência de funções de base completas para metais de transição do terceiro período. Com isso, muito frequentemente, os cálculos são realizados utilizando-se um potencial de caroço efetivo (ECP) com uma função de base explícita apenas para os elétrons de valência do metal. Deste modo, apresentamos neste trabalho um estudo completo e sistemático da influência do nível de teoria e do conjunto de funções de base na previsão da geometria e da reatividade da cisplatina e do cispládio, assim como o ajuste de um conjunto de funções de base completo para a previsão de tais propriedades.

1.5 RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR EM COMPLEXOS DE PLATINA

A espectroscopia de RMN oferece informações sobre o número de átomos magneticamente distintos do isótopo estudado. Por exemplo, quando se estudam núcleos de hidrogênio (prótons), é possível determinar o número de cada um dos diferentes tipos de prótons não equivalentes, assim como obter informações a respeito da natureza do ambiente imediato de cada tipo^{86,87}.

Poucas propriedades físico-químicas de átomos, moléculas ou sólidos estão tão intrinsecamente ligadas à mecânica quântica relativística quanto os parâmetros de espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN). Isto se deve a dois fatos: a) frequentemente as regiões espaciais próximas aos núcleos estão envolvidas. b) frequentemente o spin é uma variável básica. Isto traz automaticamente o acoplamento spin-órbita, algumas vezes induzido pelos campos magnéticos^{86,88,89}.

Neste trabalho, vamos nos concentrar nos deslocamentos químicos de RMN, para os quais a importância das contribuições relativística de spin livre (escalar) e spin-órbita serão discutidas.

Como dito anteriormente, a RMN é uma das principais técnicas utilizadas na caracterização dos complexos de platina em solução. Em particular, a RMN do núcleo de ^{195}Pt

tem sido amplamente utilizada. A RMN de ^{195}Pt é usada para uma grande variedade de aplicações incluindo elucidação estrutural, estudos de relaxamento, estudos de cinética e mecanismos de reações e estudos de ligação de drogas⁹⁰⁻⁹².

A ^{195}Pt é o único isótopo de platina ativo na RMN e tem propriedades favoráveis para o seu uso na RMN (número quântico de spin, $I = \frac{1}{2}$, constante giromagnética $\gamma^{195}\text{Pt} = 5,768 \times 10^7 \text{ rad s}^{-1} \text{ T}^{-1}$, abundância natural de 33,8%, sensibilidade relativa de $9,94 \times 10^{-3}$ (^1H : 1,00), sensibilidade absoluta de 0,00336). Estudos envolvendo RMN de ^{195}Pt são numerosos e datam da década de 1960. O $\delta^{195}\text{Pt}$ é rapidamente observável e é particularmente sensível a mudanças no estado de oxidação do metal, substituição do ligante e a estereoquímica em torno do núcleo de Pt. Entre os parâmetros medidos, os deslocamentos químicos são particularmente sensíveis à composição molecular, conformação, ambiente e temperatura⁹³⁻⁹⁷.

O deslocamento químico de ^{195}Pt varia em uma faixa de 15000 ppm, com valores entre +8000 e -7000 ppm relativos ao $\delta[\text{PtCl}_6]^{-2} = 0$. Normalmente, os complexos de Pt(II) apresentam ressonância em baixas frequências e os de Pt(IV) apresentam ressonância em altas frequências⁹³⁻⁹⁷.

O deslocamento químico do núcleo de platina é muito sensível a natureza dos ligantes na esfera de coordenação do metal, ao estado de oxidação do metal, ao modo de coordenação dos ligantes, além de sofrer efeitos do solvente e da temperatura. Considerando todos os fatores que a RMN de ^{195}Pt , a previsão teórica do deslocamento químico de ^{195}Pt é uma tarefa muito difícil, vários aspectos que influenciam a precisão dos cálculos devem ser levados em consideração: correlação eletrônica, efeitos do solvente e efeitos relativísticos^{86,98,99}. Assim, neste trabalho além de estudarmos os diversos efeitos que afetam a previsão teórica do deslocamento químico de ^{195}Pt , apresentamos o desenvolvimento de um conjunto de funções de base relativística adequado para a previsão teórica de tal propriedade com precisão.

1.6 REFERÊNCIAS

¹HEHRE, W. J.; RADOM, L.; SCHLEYER, P. v.R.; POPLE, J. A. *Ab initio Molecular Orbital Theory*. John Wiley & Sons, 1985.

²JENSEN, F. *Introduction to Computational Chemistry*. John Wiley & Sons, 2007.

³LEVINE, I. N. *Quantum Chemistry*. New York: Pearson Prentice Hall, 2009.

- ⁴McQUARRIE, D. A.; SIMON, J. D. *Physical Chemistry - A Molecular Approach*. Suasalito, California: University Science Books, 1997.
- ⁵MORGON, N. H.; COUTINHO, K. *Métodos de Química Teórica e Modelagem Molecular*. São Paulo: Livraria da Física, 2007.
- ⁶YOUNG, D. C. *Computational Chemistry - A Practical Guide for Applying Techniques to Real-World Problems*. New York: Wiley-Interscience, 2001.
- ⁷SLATER, J. C. *Physical Review*, v. 36, n. 1, p. 57-64, 1930..
- ⁸BOYS, S. F. *Proceedings of the Royal Society of London Series A Mathematical and Physical Sciences*, v. 200, n. 1063, p. 542-554, 1950.
- ⁹HEHRE, W. J.; STEWART, R. F.; POPLE, J. A. *Journal of Chemical Physics*, v. 51, n. 6, p. 2657-2664, 1969.
- ¹⁰HEHRE, W. J.; DITCHFIE, R.; POPLE, J. A. *Journal of Chemical Physics*, v. 56, n. 5, p. 2257-&, 1972.
- ¹¹FRANCK, M. M.; PIETRO, W. J.; HEHRE, W. J.; BINKLEY, J. S.; GORDON, M. S.; DEFREES, D. J.; POPLE, J. A. *Journal of Chemical Physics*, v. 77, n. 7, p. 3654-3665, 1982.
- ¹²BINKLEY, J. S.; POPLE, J. A.; HEHRE, W. J. *Journal of the American Chemical Society*, v. 102, n. 3, p. 939-947, 1980.
- ¹³KRISHNAN, R.; BINKLEY, J. S.; SEEGER, R.; POPLE, J. A. *Journal of Chemical Physics*, v. 72, n. 1, p. 650-654, 1980.
- ¹⁴FRISCH, M. J.; POPLE, J. A.; BINKLEY, J. S. *Journal of Chemical Physics*, v. 80, n. 7, p. 3265-3269, 1984.
- ¹⁵HUZINAGA, S. *Journal of Chemical Physics*, v. 42, n. 4, p. 1293-1302, 1965.
- ¹⁶PARTRIDGE, H. *Journal of Chemical Physics*, v. 90, n. 2, p. 1043-1047, 1989.
- ¹⁷DUNNING, T. H. *Journal of Chemical Physics*, v. 55, n. 2, p. 716-723, 1971.
- ¹⁸DUNNING, T. H. *Journal of Chemical Physics*, v. 53, n. 7, p. 2823-&, 1970.
- ¹⁹TATEWAKI, H.; HUZINAGA, S. *Journal of Computational Chemistry*, v. 1, n.3, p. 205-228, 1980.
- ²⁰SCHÄFER, A.; HORN, H.; AHLRICHS, R. *Journal of Chemical Physics*, v. 97, n. 4, p. 2571-2577, 1992.
- ²¹WEIGEND, F.; AHLRICHS, R. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 7, n. 18, p. 3297-3305, 2005.
- ²²WEIGEND, F.; FURCHE, F.; AHLRICHS, R. *Journal of Chemical Physics*, v. 119, n. 24, p. 12753-12762, 2003.
- ²³DUNNING, T. H. *Journal of Chemical Physics*, v. 90, n. 2, p. 1007-1023, 1989.

- ²⁴DUNNING, T. H.; PETERSON, K. A.; WILSON, A. K. *Journal of Chemical Physics*, v. 114, n. 21, p. 9244-9253, 2001.
- ²⁵KENDALL, R. A.; DUNNING, T. H.; HARRISON, R. J. *Journal of Chemical Physics*, v. 96, n. 9, p. 6796-6806, 1992.
- ²⁶WOON, D. E.; DUNNING, T. H. *Journal of Chemical Physics*, v. 103, n. 11, p. 4572-4585, 1995.
- ²⁷PANTAZIS, D. A.; CHEN, X.-Y.; LANDIS, C. R.; NEESE, F. *Journal of Chemical Theory and Computation*, v. 4, n. 6, p. 908-919, 2008.
- ²⁸PANTAZIS, D. A.; NEESE, F. *Journal of Chemical Theory and Computation*, v. 5, n. 9, p. 2229-2238, 2009.
- ²⁹PANTAZIS, D. A.; NEESE, F. *JOURNAL OF CHEMICAL THEORY AND COMPUTATION*, v. 7, n. 3, p. 677-684, 2011.
- ³⁰JORGE, F. E.; CANAL NETO, A.; CAMILETTI, G. G.; MACHADO, S. F. *Journal of Chemical Physics*, v. 130, n. 6, p. 064108, 2009.
- ³¹CEOLIN, G. A.; DE BERRÊDO, R. C.; JORGE, F. E. *Theoretical Chemistry Accounts*, v. 132, n. 3, p. 1-13, 2013.
- ³²CAMPOS, C. T.; JORGE, F. E. *Molecular Physics*, v. 111, n. 2, p. 167-173, 2012.
- ³³BARROS, C. L.; DE OLIVEIRA, P. J. P.; JORGE, F. E.; CANAL NETO, A.; CAMPOS, M. *Molecular Physics*, v. 108, n. 15, p. 1965-1972, 2010.
- ³⁴DE BERRÊDO, R. C.; JORGE, F. E. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, v. 961, n. 1-3, p. 107-112, 2010.
- ³⁵BARBIERI, P. L.; FANTIN, P. A.; JORGE, F. E. *Molecular Physics*, v. 104, n. 18, p. 2945-2954, 2006.
- ³⁶FANTIN, P. A.; BARBIERI, P. L.; CANAL NETO, A.; JORGE, F. E. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, v. 810, n. 1-3, p. 103-111, 2007.
- ³⁷MARTINS, L. S. C.; DE SOUZA, F. A. L.; CEOLIN, G. A.; JORGE, F. E.; DE BERRÊDO, R. C.; CAMPOS, C. T. *Computational and Theoretical Chemistry*, v. 1013, n. 0, p. 62-69, 2013.
- ³⁸CAMILETTI, G. G.; CANAL NETO, A.; JORGE, F. E.; MACHADO, S. F. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, v. 910, n. 1-3, p. 122-125, 2009.
- ³⁹MACHADO, S. F.; CAMILETTI, G. G.; NETO, A. C.; JORGE, F. E.; JORGE, R. S. *Molecular Physics*, v. 107, n. 16, p. 1713-1727, 2009.
- ⁴⁰DE OLIVEIRA, P. J. P.; BARROS, C. L.; JORGE, F. E.; CANAL NETO, A.; CAMPOS, M. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, v. 948, n. 1-3, p. 43-46, 2010.

- ⁴¹CANAL NETO, A.; MUNIZ, E. P.; CENTODUCATTE, R.; JORGE, F. E. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, v. 718, n. 1-3, p. 219-224, 2005.
- ⁴²CAMILETTI, G. G.; MACHADO, S. F.; JORGE, F. E. *Journal of Computational Chemistry*, v. 29, n. 14, p. 2434-2444, 2008.
- ⁴³BARYSZ, M.; SADLEJ, A. J. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, v. 573, p. 181-200, 2001.
- ⁴⁴DE JONG, W. A.; HARRISON, R. J.; DIXON, D. A. *Journal of Chemical Physics*, v. 114, n. 1, p. 48-53, 2001.
- ⁴⁵DELAIRE, J. A.; NAKATANI, K. *Chemical Reviews*, v. 100, n. 5, p. 1817-1845, 2000.
- ⁴⁶KANIS, D. R.; RATNER, M. A.; MARKS, T. J. *Chemical Reviews*, v. 94, n. 1, p. 195-242, 1994.
- ⁴⁷HURST, G. J. B.; DUPUIS, M.; CLEMENTI, E. *Journal of Chemical Physics*, v. 89, n. 1, p. 385-395, 1988.
- ⁴⁸BREDAS, J. L.; ADANT, C.; TACKX, P.; PERSOONS, A.; PIERCE, B. M. *Chemical Reviews*, v. 94, n. 1, p. 243-278, 1994.
- ⁴⁹COSTA, M. F.; FONSECA, T. L.; AMARAL, O. A. V.; CASTRO, M. A. *Physics Letters A*, v. 263, n. 3, p. 186-192, 1999.
- ⁵⁰MAROULIS, G. *Journal of Physical Chemistry*, v. 100, n. 32, p. 13466-13473, 1996.
- ⁵¹MAROULIS, G. *Journal of Chemical Physics*, v. 108, n. 13, p. 5432-5448, 1998.
- ⁵²MAROULIS, G. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, v. 633, n. 2-3, p. 177-197, 2003.
- ⁵³HEADLEY, A. D. *Journal of the American Chemical Society*, v. 109, n. 8, p. 2347-2348, 1987.
- ⁵⁴Hehre, W. J.; Pau, C. F.; Headley, A. D.; Taft, R. W.; Topsom, R. D. *Journal of the American Chemical Society*, v. 108, n. 7, p. 1711-1712, 1986.
- ⁵⁵MILLER, T. M.; BEDERSON, B. *Advances in Atomic and Molecular Physics*, v. 25, p. 37-60, 1988.
- ⁵⁶WARD, J. F.; MILLER, C. K. *Physical Review A*, v. 19, n. 2, p. 826-833, 1979.
- ⁵⁷LIU, S. Y.; DYKSTRA, C. E. *Journal of Physical Chemistry*, v. 91, n. 7, p. 1749-1754, 1987.
- ⁵⁸SEKINO, H.; BARTLETT, R. J. *Journal of Chemical Physics*, v. 98, n. 4, p. 3022-3037, 1993.
- ⁵⁹SPACKMAN, M. A. *Journal of Physical Chemistry*, v. 93, n. 22, p. 7594-7603, 1989.
- ⁶⁰INGAMELLS, V. E.; PAPADOPOULOS, M. G.; HANDY, N. C.; WILLETTS, A. *Journal of Chemical Physics*, v. 109, n. 5, p. 1845-1859, 1998.

- ⁶¹JUNQUEIRA, G. M. A.; FARIA, M. S.; DA SILVA, A. M.; DOS SANTOS, H. F. *International Journal of Quantum Chemistry*, v. 110, n. 3, p. 489-497, 2010.
- ⁶²JUNQUEIRA, G. M. A.; VARANDAS, A. J. C. *Journal of Physical Chemistry A*, v. 112, n. 41, p. 10413-10419, 2008.
- ⁶³MAROULIS, G. *Molecular Physics*, v. 77, n. 6, p. 1085-1094, 1992.
- ⁶⁴MAROULIS, G. *Journal of Chemical Physics*, v. 111, n. 2, p. 583-591, 1999.
- ⁶⁵MAROULIS, G. *Chemical Physics Letters*, v. 318, n. 1-3, p. 181-189, 2000.
- ⁶⁶MAROULIS, G. *Journal of Chemical Physics*, v. 118, n. 6, p. 2673-2687, 2003.
- ⁶⁷MAROULIS, G. *Chemical Physics Letters*, v. 442, n. 4-6, p. 265-269, 2007.
- ⁶⁸MAROULIS, G.; BISHOP, D. M. *Chemical Physics*, v. 96, n. 3, p. 409-418, 1985.
- ⁶⁹MAROULIS, G.; BISHOP, D. M. *Chemical Physics Letters*, v. 128, n. 5-6, p. 462-465, 1986.
- ⁷⁰MAROULIS, G.; MAKRIS, C.; XENIDES, D.; KARAMANIS, P. *Molecular Physics*, v. 98, n. 8, p. 481-491, 2000.
- ⁷¹MAROULIS, G.; THAKKAR, A. J. *Journal of Chemical Physics*, v. 88, n. 12, p. 7623-7632, 1988.
- ⁷²MAROULIS, G.; THAKKAR, A. J. *Molecular Physics*, v. 73, n. 6, p. 1235-1240, 1991.
- ⁷³MAROULIS, G.; MENADAKIS, M. *Chemical Physics Letters*, v. 494, n. 4-6, p. 144-149, 2010.
- ⁷⁴NETO, A. C. In *Física*; Universidade Federal do Espírito Santo: Vitória, 2004.
- ⁷⁵DAVIDSON, E. R.; FELLER, D. *Chemical Reviews*, v. 86, n. 4, p. 681-696, 1986.
- ⁷⁶ROSENBERG, B.; VANCAMP, L.; KRIGAS, T. *Nature*, v. 205, n. 4972, p. 698-&, 1965.
- ⁷⁷HAXTON, K. J.; BURT, H. M. *Journal of Pharmaceutical Sciences*, v. 98, n. 7, p. 2299-2316, 2009.
- ⁷⁸KLEIN, A. V.; HAMBLEY, T. W. *Chemical Reviews*, v. 109, n. 10, p. 4911-4920, 2009.
- ⁷⁹KOZELKA, J.; LEGENDRE, F.; REEDER, F.; CHOTTARD, J. C. *Coordination Chemistry Reviews*, v. 192, p. 61-82, 1999.
- ⁸⁰SHERMAN, S. E.; LIPPARD, S. J. *Chemical Reviews*, v. 87, n. 5, p. 1153-1181, 1987.
- ⁸¹WONG, E.; GIANDOMENICO, C. M. *Chemical Reviews*, v. 99, n. 9, p. 2451-2466, 1999.
- ⁸²JUNG, Y. W.; LIPPARD, S. J. *Chemical Reviews*, v. 107, n. 5, p. 1387-1407, 2007.
- ⁸³BURDA, J. V.; ZEIZINGER, M.; LESZCZYNSKI, J. *Journal of Chemical Physics*, v. 120, n.3, p. 1253-1262, 2004.
- ⁸⁴ZEIZINGER, M.; BURDA, J. V.; ŠPONER, J.; KAPSA, V.; LESZCZYNSKI, J. *Journal of Physical Chemistry A*, v. 105, n. 34, p. 8086-8092, 2001.

- ⁸⁵Fiuza, S. M.; Amado, A. M.; Santos, H. F. D.; Marques, M. P. M.; Carvalho, L. A. E. B. D. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 12, n. 42, p. 14309-14321, 2010.
- ⁸⁶VAARA, J. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 9, n. 40, p. 5399-5418, 2007.
- ⁸⁷FACELLI, J. C. *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, v. 58, n. 3-4, p. 176-201, 2011.
- ⁸⁸DE DIOS, A. C. *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, v. 29, n. 3-4, p. 229-278, 1996.
- ⁸⁹HELGAKER, T.; JASZUŃSKI, M.; RUUD, K. *Chemical Reviews*, v. 99, n. 1, p. 293-352, 1998.
- ⁹⁰ALBRECHT, M.; RODRÍGUEZ, G.; SCHOENMAKER, J.; VAN KOTEN, G. *Organic Letters*, v. 2, n. 22, p. 3461-3464, 2000.
- ⁹¹BANCROFT, D. P.; LEPRE, C. A.; LIPPARD, S. J. *Journal of the American Chemical Society*, v. 112, n. 19, p. 6860-6871, 1990.
- ⁹²VINJE, J.; SLETTEN, E. *Anti-Cancer Agents in Medicinal Chemistry*, v. 7, n. 1, p. 35-54, 2007.
- ⁹³FREEMAN, W.; PREGOSIN, P. S.; SZE, S. N.; VENANZI, L. M. *Journal of Magnetic Resonance*, v. 22, n. 3, p. 473-478, 1976.
- ⁹⁴PESEK, J. J.; MASON, W. R. *Journal of Magnetic Resonance*, v. 25, n. 3, p. 519-529, 1977.
- ⁹⁵PREGOSIN, P. S. *Coordination Chemistry Reviews*, v. 44, n. 2, p. 247-291, 1982.
- ⁹⁶PREGOSIN, P. S. *Annual Reports on NMR Spectroscopy*, p. 285-349, 1986.
- ⁹⁷STILL, B. M.; KUMAR, P. G. A.; ALDRICH-WRIGHT, J. R.; PRICE, W. S. *Chemical Society Reviews*, v. 36, n. 4, p. 665-686, 2007.
- ⁹⁸BUHL, M.; KAUPP, M.; MALKINA, O. L.; MALKIN, V. G. *Journal of Computational Chemistry*, v. 20, n. 1, p. 91-105, 1999.
- ⁹⁹PAWLAK, T.; MUNZAROVÁ, M. L.; PAZDERSKI, L.; MAREK, R. *Journal of Chemical Theory and Computation*, v. 7, n. 12, p. 3909-3923, 2011.

2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS

2.1 A EQUAÇÃO DE SCHRÖDINGER

De acordo com a mecânica quântica, a energia e muitas propriedades de uma molécula podem ser obtidas a partir da solução da equação de Schrödinger dependente do tempo¹⁻⁴ (eq. 1),

$$\hat{H}\Psi(\vec{r}, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\vec{r}, t) \quad (1)$$

Onde \hat{H} é o operador Hamiltoniano dado pela soma do operador energia cinética \hat{T} e energia potencial \hat{V} (eq. 2), que fornece como autovalor a energia total do sistema E , e \vec{r} representa as coordenadas eletrônicas e nucleares do sistema.

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} \quad (2)$$

Expandindo as expressões temos:

$$\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi(\vec{r}, t)}{\partial \vec{r}^2} + V(\vec{r}) \Psi(\vec{r}, t) = i\hbar \frac{\partial \Psi(\vec{r}, t)}{\partial t} \quad (3)$$

Para a maioria dos sistemas, quando a energia potencial é independente do tempo, nós podemos aplicar o método de separação de variáveis na equação acima e escrever equações para a parte temporal e espacial de formas separadas. Assim,

$$\Psi(\vec{r}, t) = \psi(\vec{r}) \Phi(t) \quad (4)$$

Desta forma, dividimos a equação (3) em duas: uma com dependência temporal (eq. 5) e outra com dependência espacial (eq. 6).

$$i\hbar \frac{d\Phi(t)}{dt} = E\Phi(t) \quad (5)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi(\vec{r})}{d\vec{r}^2} + V(\vec{r})\psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r}) \quad (6)$$

2.2 SPIN-ORBITAIS

Para um sistema de N elétrons, descreveremos o “movimento” de cada elétron em particular pelo produto de um orbital espacial, caracterizado por quatro números quânticos, n, l, m_l e m_s , vezes uma parte de spin. Este produto, denominado spin-orbital, é apresentado na equação (7)⁴.

$$\varphi(1) = \phi_a(q_1)\sigma(s_1) \quad (7)$$

Onde ϕ representa o orbital atômico “a”, enquanto σ é a função própria de spin. Para cada orbital espacial, podemos ter dois diferentes spin-orbitais, um correspondente a $m_s = +1/2$ (α) e outro a $m_s = -1/2$ (β). Logo, de forma geral, teremos a multiplicação do orbital espacial por α ou β . Assim:

$$\begin{aligned} \varphi(1) &= \phi_a(q_1)\alpha(s_1) \\ \varphi(1) &= \phi_a(q_1)\beta(s_1) \end{aligned} \quad (8)$$

2.3 MÉTODO VARIACIONAL

Nos cálculos quanto-mecânicos usamos o princípio de que se uma função de onda de teste é usada para calcular a energia de um sistema, então a energia calculada não pode ser inferior à energia real do estado fundamental do sistema. Para se usar efetivamente princípios variacionais em mecânica quântica, uma função de onda de teste deve conter parâmetros que

podem ser variados, com estes parâmetros sendo alterados até que a menor energia possível é encontrada.

Dado um sistema cujo operador Hamiltoniano \hat{H} é independente do tempo e cujo autovalor de menor energia é E_1 , se ϕ é uma função normalizada que satisfaz as condições de contorno do problema²⁻⁴, então:

$$\frac{\langle \phi | \hat{H} | \phi \rangle}{\langle \phi | \phi \rangle} \geq E_1 \quad (9)$$

Onde ϕ é alguma função (não necessariamente normalizada) que satisfaz as condições de contorno do problema. A função ϕ é chamada uma função variacional de teste. Para chegarmos a uma boa aproximação da energia E_1 , nós testamos muitas funções variacionais de teste e escolhemos aquela que dá o menor valor para a integral variacional (eq. 9).

A função de teste pode ter inúmeros parâmetros. Quanto maior o número de parâmetros maior será a liberdade da função de teste para se ajustar e descrever o comportamento do estado que ela representa. Como a energia da função de teste é necessariamente maior que a do estado fundamental, é possível minimizar a energia pelo ajuste dos valores dos parâmetros variacionais, até reproduzir aproximadamente o comportamento da função de onda.

2.4 APROXIMAÇÃO DE BORN-OPPENHEIMER

Nosso maior interesse é encontrar soluções aproximadas para a equação de Schrödinger não-relativística independente do tempo. Em unidades atômicas, o Hamiltoniano para um sistema de N elétrons e M núcleos é dado por^{4,5}:

$$\hat{H} = - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>1}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (10)$$

O primeiro termo na equação (10) representa o operador de energia cinética para os elétrons; o segundo termo representa o operador de energia cinética para os núcleos; o terceiro

termo representa o termo de interação de Coulomb entre elétrons e núcleos; o quarto e quinto termos representam os termos de repulsão entre elétrons e entre núcleos, respectivamente.

Uma vez que os núcleos são muito mais pesados que os elétrons ($m_N \gg m_e$), os elétrons se movem muito mais rápido do que os núcleos. Portanto, uma boa aproximação é considerar o movimento dos núcleos fixo enquanto os elétrons realizam seus movimentos. Classicamente, ao longo do tempo de um ciclo do movimento eletrônico, as mudanças nas configurações nucleares são negligenciadas. Então, considerando o núcleo fixo, podemos negligenciar o segundo termo da equação (10), a energia cinética dos núcleos. Assim, obtemos o operador hamiltoniano para o movimento eletrônico:

$$\hat{H}_{el} = - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>1}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (11)$$

A solução da equação de Schrödinger envolvendo o Hamiltoniano eletrônico é obtida resolvendo a equação (12):

$$\hat{H}_{el} \psi_{el} = E_{el} \psi_{el} \quad (12)$$

E a função de onda eletrônica pode ser escrita como:

$$\psi_{el} = \psi_{el}(\{r_i\}; \{R_A\}) \quad (13)$$

Que descreve o movimento dos elétrons e depende explicitamente das coordenadas eletrônicas, mas depende parametricamente das coordenadas nucleares, assim a energia eletrônica é dada por:

$$E_{el} = E_{el}(\{R_A\}) \quad (14)$$

Uma dependência paramétrica significa que, para diferentes disposições do núcleo, ψ_{el} é uma função diferente das coordenadas eletrônicas. As coordenadas nucleares não aparecem explicitamente em ψ_{el} . A energia total considerando núcleos fixos deve também incluir a constante de repulsão nuclear.

$$E_{\text{total}} = E_{\text{el}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (15)$$

As equações (11) e (15) constituem o problema eletrônico.

2.5 O MÉTODO DE HARTREE-FOCK

O objetivo central da química quântica é encontrar soluções para a equação de Schrödinger (eq. 12) de forma que possamos determinar de maneira precisa às propriedades dos sistemas de interesse. Neste contexto, o método de Hartree-Fock (HF) apresenta-se como uma alternativa capaz de fornecer uma boa solução aproximada para o problema de muitos elétrons, além de ter a vantagem de servir como um ponto de partida para outros métodos mais sofisticados^{4,5}.

Inicialmente, vamos admitir a aproximação de Born-Oppenheimer vista anteriormente e desprezar quaisquer efeitos relativísticos. De acordo com o Princípio da Exclusão de Pauli, a função de onda que descreve um sistema de muitos elétrons deve ser antissimétrica perante uma troca das coordenadas de dois desses elétrons. A essência do método HF é que a função de onda de muitos elétrons é escrita na forma de um determinante de Slater,

$$\Phi = (N!)^{-1/2} \begin{vmatrix} \chi_i(q_1) & \chi_j(q_1) & \cdots & \chi_k(q_1) \\ \chi_i(q_2) & \chi_j(q_2) & \cdots & \chi_k(q_2) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \chi_i(q_N) & \chi_j(q_N) & \cdots & \chi_k(q_N) \end{vmatrix} \quad (16)$$

Sendo os χ 's funções das coordenadas espaciais e de spin de um único elétron, chamadas spin-orbitais moleculares, as coordenadas q_i representam as coordenadas espaciais e de spin do elétron "i" e o fator $(N!)^{1/2}$ é uma constante de normalização. A utilização do determinante implica em substituir um problema de se encontrar uma função de onda que dependa das coordenadas de N elétrons pelo problema de se encontrar N funções de onda de um elétron.

Podemos reescrever a função de onda HF na forma

$$\Phi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{i=1}^{N!} (-1)^{P_i} P_i \{ \chi_1(x_1) \chi_2(x_2) \dots \chi_N(x_N) \} \quad (17)$$

Onde P_i é o operador que gera a i -ésima permutação dos índices de x e p_i é o número de trocas necessárias para transformar a sequência original 1, 2, 3, ..., N na i -ésima permutação.

Observamos agora, que o operador hamiltoniano (eq. 11) pode ser separado em uma parte onde só aparecem operadores de 1 elétron e outra onde aparecem operadores de 2 elétrons, assim temos:

$$\hat{H} = \hat{O}_1 + \hat{O}_2 \quad (18)$$

onde

$$\hat{O}_1 = \sum_{i=1}^N h(i) \quad (19)$$

com

$$h(i) = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{1}{r_{iA}} \quad (20)$$

e

$$\hat{O}_2 = \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (21)$$

Fazendo uso do teorema variacional, temos que o valor esperado do operador hamiltoniano está em um limite superior em relação à energia exata do estado fundamental, ou seja,

$$\frac{\langle \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle}{\langle \Phi | \Phi \rangle} \geq E_{EXATA} \quad (22)$$

A ideia do método HF é combinar o princípio variacional com o fato de que a função de onda que descreve o sistema molecular é um determinante de Slater. Assim, em algum sentido, podemos dizer que a melhor função de onda é aquela que conduz a um mínimo o valor médio do operador hamiltoniano. Dessa forma, devemos minimizar o funcional em,

$$E_{[\chi]} = \sum_a \langle \chi_a | h | \chi_a \rangle + \frac{1}{2} \sum_{a,b} (\langle \chi_a \chi_b | \chi_a \chi_b \rangle - \langle \chi_a \chi_b | \chi_b \chi_a \rangle) \quad (23)$$

Sob a restrição de que os spin-orbitais moleculares permaneçam ortonormais, ou seja,

$$\langle \chi_a | \chi_b \rangle - \delta_{ab} = 0 \quad (24)$$

Resolvendo este problema, chegamos à,

$$\hat{F}(1)\chi_a(1) = \epsilon_a \chi_a \quad (25)$$

que é chamada equação canônica de Hartree-Fock. Onde, o operador de Fock, \hat{F} , é dado por,

$$\hat{F}(1) = h(1) + \sum_b [\hat{J}_b(1) - \hat{K}_b(1)] \quad (26)$$

E podemos definir os operadores de Coulomb, \hat{J}_b , e de troca, \hat{K}_b , através das expressões,

$$\hat{J}_b(1)\chi_a(1) = \left\langle \chi_b(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \chi_b(2) \right\rangle \chi_a(1) \quad (27)$$

$$\hat{K}_b(1)\chi_a(1) = \left\langle \chi_b(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \chi_a(2) \right\rangle \chi_b(1) \quad (28)$$

Assim, uma expressão para as energias orbitais pode ser obtida a partir da equação (29),

$$\begin{aligned}
\epsilon_a = & \langle \chi_a(1) | h(1) | \chi_a(1) \rangle \\
& + \sum_b \left\{ \langle \chi_a(1) \chi_b(2) | \frac{1}{r_{12}} | \chi_a(1) \chi_b(2) \rangle \right. \\
& \left. - \langle \chi_a(1) \chi_b(2) | \frac{1}{r_{12}} | \chi_b(1) \chi_a(2) \rangle \right\}
\end{aligned} \tag{29}$$

Logo, podemos observar que a energia eletrônica total não é igual à soma das energias orbitais. As energias orbitais são autovalores do operador de Fock que inclui a energia de repulsão entre um dado elétron e todos os demais. Desta forma, somar as energias orbitais implica em contar a energia de repulsão elétron-elétron total duas vezes. Para compensar a contagem dupla, a energia de repulsão elétron-elétron deve ser subtraída.

Podemos também fazer duas observações a respeito da equação de Hartree-Fock. Primeiro, temos que o operador de Fock depende das soluções da equação de Fock. Segundo, existe uma equação para cada orbital que depende dos outros orbitais através do operador de Fock. Sendo assim, as equações devem ser resolvidas de forma acoplada, através de aproximações sucessivas (solução iterativa), ou seja, o método HF é autoconsistente, ao final do processo iterativo os χ 's que são soluções da equação de HF devem ser os mesmos χ 's a partir dos quais se obteve o operador de Fock.

2.6 FUNÇÕES DE BASE^{1,6-11}

Quando o sistema de interesse possui muitos elétrons a solução apresentada anteriormente não é viável. Sendo assim, uma alternativa apresentada por Slater e formalizada por Roothaan, é expandir a parte espacial dos spin-orbitais moleculares em termos de um conjunto de funções de base conhecidas. Isto leva à equação de Hartree-Fock-Roothaan. Assim, temos que os orbitais moleculares de um elétron são expressos como uma combinação linear de um conjunto finito de funções matemáticas chamadas funções de base. Se as funções de base são dadas por $\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_k$, então o orbital molecular de um elétron pode ser escrito como^{6,12}

$$\psi_i = \sum_{k=1}^N c_{ki} \phi_k \tag{30}$$

Na Equação (30), c_{ki} ($k = 1, 2, \dots, N$) são os coeficientes variacionais a serem determinados no processo de diagonalização da matriz de Fock e ϕ_k são as funções de base atômicas. Tal tratamento matemático é frequentemente descrito como combinação linear de orbitais atômicos - moleculares (LCAO-MO).

2.6.1 Tipos de Funções de Base

Dois tipos de funções de base atômicas são comumente usadas nos cálculos de Química Quântica: funções do tipo Slater¹³ (STO) e funções do tipo Gaussianas¹⁴ (GTO). Os orbitais do tipo Slater têm a seguinte forma:

$$\phi_{\xi,n,l,m}(r, \theta, \varphi) = NY_{l,m}(\theta, \varphi)r^{n-1}e^{-\xi r} \quad (31)$$

Onde N é uma constante de normalização e $Y_{l,m}$ são as funções dos harmônicos esféricos. A dependência exponencial da distância entre o núcleo e os elétrons espelha os orbitais exatos para o átomo de hidrogênio. Apesar das STOs não possuírem nodos radiais, eles são introduzidos fazendo combinações lineares de STOs. A dependência exponencial garante uma rápida convergência com o aumento do número de funções, entretanto o cálculo de integrais de dois elétrons de três e quatro centros não podem ser resolvidas analiticamente. Com isso, as funções de Slater são usadas principalmente em sistemas atômicos e diatômicos onde um alto nível de precisão é desejado. Porém, quando desejamos estudar sistemas de tamanho significativo, o uso de funções do tipo Slater se torna inviável.

Para resolver o problema do uso das funções de Slater, Boys (1950) propôs o uso de funções do tipo Gaussianas que podem ser escritas em termos de coordenadas polares ou cartesianas como:

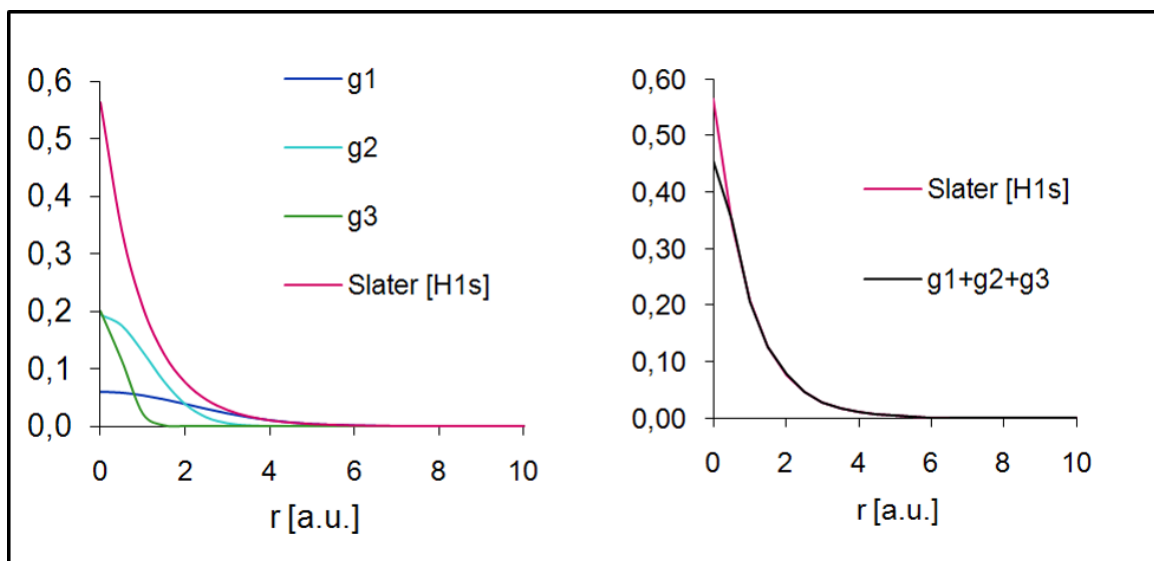
$$\phi_{\xi,n,l,m}(r, \theta, \varphi) = NY_{l,m}(\theta, \varphi)r^{2n-2-l}e^{-\xi r^2} \quad (32)$$

$$\phi_{\xi,l_x,l_y,l_z}(x, y, z) = Nx^{l_x}y^{l_y}z^{l_z}e^{-\xi r} \quad (33)$$

A soma de l_x , l_y e l_z determina o tipo de orbital, $l_x + l_y + l_z = 0$ (s), 1 (p), 2 (d), 3 (f) e assim em diante.

A dependência em r^2 na exponencial torna as funções GTOs inferiores às STOs. No núcleo as GTOs têm derivada igual a zero, em contraste com as STOs que são descontínuas, uma vez que a energia potencial de atração elétron-núcleo vai para infinito no núcleo, as funções Gaussianas apresentam problemas para representar o comportamento apropriado na região do núcleo. Além disso, as GTOs caem rapidamente para pontos afastados do núcleo se comparado com as STOs, conseqüentemente a extremidade da função de onda é representada pobremente nas GTOs. A Figura 2 mostra como uma função de Slater 1s pode ser modelada pela combinação linear de três funções Gaussianas. Assim, temos que usar mais GTOs que STOs para se ter a mesma precisão nos cálculos.

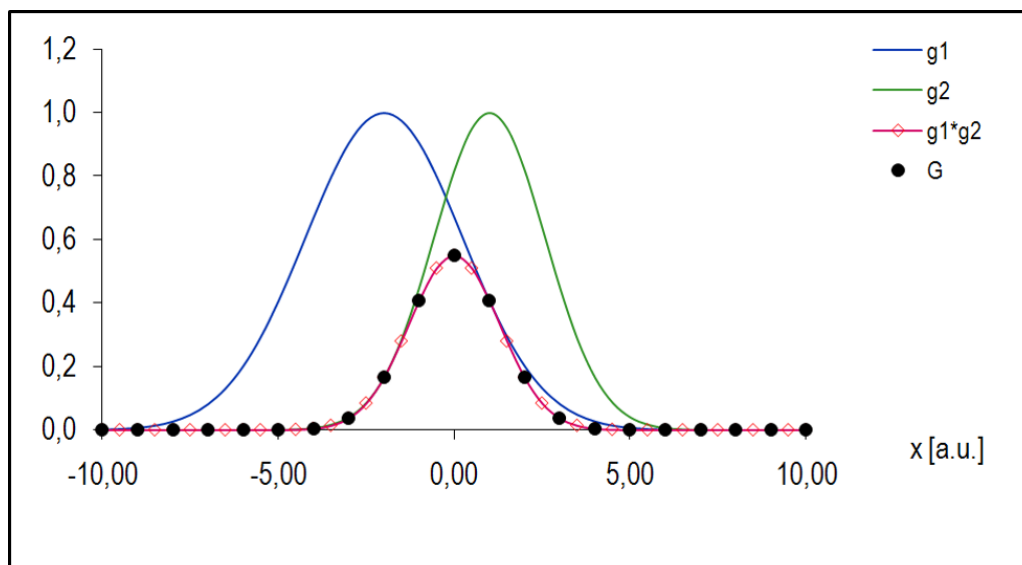
Figura 2. Função de Slater 1s obtida pela combinação linear de três funções Gaussianas



Fonte: MODIFICADA DE QUINN¹²

A vantagem de se usar funções de base Gaussianas é que o produto de duas funções Gaussianas centrada em duas diferentes posições pode ser escrito como uma simples função Gaussianas centrada em uma posição, Figura 3. Esta propriedade reduz todas as integrais de três e quatro centros para integrais de dois centros, que podem ser resolvidas analiticamente.

Figura 3. Produto de duas funções Gaussianas centradas em uma posição resulta em uma terceira em uma posição intermediária



Fonte: MODIFICADA DE QUINN¹²

2.6.2 Funções de base contraídas

A representação dos orbitais atômicos (AO) por uma única função ϕ_k não é adequada na origem e em regiões afastadas da origem, portanto, métodos *ab initio* modernos utilizam funções de base contraídas (CGTO, eq. 34), sendo χ_k as funções GTO primitivas (PGTO) e α_{jk} os coeficientes de contração.

$$\phi_k(\text{CGTO}) = \sum_{j=1}^N \alpha_{jk} \chi_k(\text{PGTO}) \quad (34)$$

A contração é útil principalmente para se descrever os elétrons dos orbitais mais internos, uma vez que eles necessitam de um número relativamente grande de funções para representar a função de onda próxima ao núcleo e são também pouco afetados pelo ambiente. A contração da função de base sempre gerará um aumento da energia, uma vez que ela restringe o número de parâmetros variacionais e torna a base menos flexível, em contrapartida reduz o custo computacional de forma significativa.

O grau de contração de uma base é dado pelo número de PGTO que entram na CGTO. A descrição de uma base em função do número de funções primitivas e contraída é dada pela notação:

$$(10s6p2d1f) \rightarrow [4s3p2d1f] \quad (35)$$

Entre parênteses temos o número de funções primitivas e entre colchetes temos o número de funções após a contração.

Existem dois diferentes modos de se contrair um conjunto de funções primitivas: contração geral e contração segmentada.

Na contração segmentada um conjunto de PGTOs é dividido em conjuntos menores de funções que são feitas CTGOs pela determinação dos coeficientes adequados. Na contração segmentada cada primitiva é usada apenas uma vez em uma função contraída. Exemplo: um conjunto de 10 funções s pode ser contraído para 3s, onde a primeira contraída contém 6s, a segunda as próximas 3s e a última 1s, equação 36 e Figura 4.

$$\begin{aligned} \phi_1(\text{CGTO}) &= \sum_{j=1}^6 \alpha_{jk} \chi_k(\text{PGTO}) \\ \phi_2(\text{CGTO}) &= \sum_{j=7}^9 \alpha_{jk} \chi_k(\text{PGTO}) \\ \phi_3(\text{CGTO}) &= \chi_{10}(\text{PGTO}) \end{aligned} \quad (36)$$

No esquema de contração geral todas as funções primitivas participam de todas as funções contraídas, porém com diferentes coeficientes de contração, equação 37 e Figura 4.

$$\begin{aligned} \phi_1(\text{CGTO}) &= \sum_{j=1}^{10} \alpha_{jk} \chi_k(\text{PGTO}) \\ \phi_2(\text{CGTO}) &= \sum_{j=1}^{10} \beta_{jk} \chi_k(\text{PGTO}) \\ \phi_3(\text{CGTO}) &= \sum_{j=1}^{10} \gamma_{jk} \chi_k(\text{PGTO}) \end{aligned} \quad (37)$$

Assim, observa-se que a contração gera uma melhora da descrição espacial do elétron, além de que o uso de CGTO reduz o número de funções de base utilizadas e consequentemente o tempo de computação, uma vez que o custo computacional cresce com N^4 , onde N é o número de funções de base.

Figura 4. Esquema de contração segmentada e geral

	CONTRAÇÃO SEGMENTADA			CONTRAÇÃO GERAL		
	CGTO-1	CGTO-2	CGTO-3	CGTO-1	CGTO-2	CGTO-3
GTO-1	█			█	█	█
GTO-2	█			█	█	█
GTO-3	█			█	█	█
GTO-4	█			█	█	█
GTO-5	█			█	█	█
GTO-6	█			█	█	█
GTO-7		█		█	█	█
GTO-8		█		█	█	█
GTO-9		█		█	█	█
GTO-10			█	█	█	█

Fonte: MODIFICADA DE JENSEN¹

2.6.3 Classificação das bases

Uma vez definido o tipo de função de base, Slater ou Gaussiana, e a sua localização (núcleo), a próxima etapa consiste em se determinar o número de funções a ser usada. De acordo com esse número de funções, uma base pode ser classificada como:

a) base mínima

Apresenta o menor número de funções possível. São empregadas apenas funções que contenham todos os elétrons do átomo neutro. Exemplo:

- Primeiro período: 1s
- Segundo período: 1s2s2p_x2p_y2p_z
- Terceiro período: 1s2s3s2p_x2p_y2p_z3p_x3p_y3p_z

b) base duplo-zeta (DZ)

Em uma base duplo-zeta o número de funções mínimas é dobrado. Assim, temos:

- Primeiro período: $1s1s'$
- Segundo período: $1s2s2p_x2p_y2p_z1s'2s'2p_x'2p_y'2p_z'$
- Terceiro período: $1s2s3s2p_x2p_y2p_z3p_x3p_y3p_z1s'2s'3s'2p_x'2p_y'2p_z'3p_x'3p_y'3p_z'$

No geral também encontramos bases triple-zeta (TZ), possuem três vezes o número de funções mínimas, e da mesma forma quádruplo-zeta (QZ), quádruplo-zeta (5Z) e sétuplo-zeta (6Z).

c) bases de valência (VXZ, X = D, T, Q, ...)

Nestas bases os orbitais internos são representados por apenas uma simples função de base (base mínima) enquanto os orbitais de valência são representados por mais funções, duplo-, triplo-, quádruplo-, ..., zeta.

2.6.4 Funções adicionais

Em ambiente atômico, a realização de cálculos Hartree-Fock leva em consideração funções de base com a mesma simetria dos orbitais atômicos ocupados. Entretanto, a distribuição eletrônica no ambiente molecular é extremamente mais complexa do que no ambiente atômico. O conjunto de funções de base desenvolvido no ambiente atômico não leva em consideração distorções da nuvem eletrônica, característica de sistemas multicêntricos. Com o intuito de descrever mais adequadamente propriedades moleculares e preservar a transferência de funções de base desenvolvidas em ambientes atômicos, observou-se que determinadas funções de base deveriam ser acrescentadas na função de base original, quando aplicada em sistemas moleculares. Estas funções foram classificadas em dois grupos: a) funções de polarização e b) funções difusas.

a) Funções de polarização

Auxiliam na descrição das distorções da nuvem eletrônica em ambiente molecular, importantes na descrição das ligações químicas, e correspondem a funções adicionais com momento angular diferente daquele apresentado pela base original. Para funções de onda onde a correlação eletrônica não é considerada, o primeiro conjunto de funções de polarização (exemplo: $1p$ para o hidrogênio) é o mais importante e, em geral, descreve a maioria dos efeitos de polarização de carga. No entanto, quando utilizamos métodos que incluem a correlação eletrônica, funções de momentos angulares maior são essenciais. A correlação eletrônica descreve a diminuição de energia pelo fato dos elétrons se “evitarem”, além do efeito do campo médio levado em consideração no método de Hartree-Fock. Temos dois tipos de correlação: radial e angular. A correlação radial se refere a situação que temos um elétron perto e outro longe do núcleo. Para este tipo de correlação, a base necessita ter funções do mesmo tipo, porém com diferentes expoentes. Já a correlação angular se refere a situação onde os dois elétrons estão em lados opostos ao núcleo. Para descrever esta correlação, necessitamos de bases com funções que tenham os mesmos expoentes em magnitude, porém diferentes momentos angulares, estas funções são comumente chamadas funções de polarização.

b) Funções difusas

Auxiliam no estudo de moléculas que a distribuição de carga é consideravelmente mais difusa que em um átomo neutro. Nestes casos, utilizamos funções difusas para aumentar o conjunto de base original na região de valência e, assim ajudar na descrição precisa da região externa da nuvem eletrônica, tais como em cálculos de polarizabilidades.

2.6.5 Balanço da base

Um importante conceito que devemos introduzir é o de balanço da base. Em princípio pode-se adicionar muitos conjuntos de funções de polarização. Entretanto, se a base possuir um número insuficiente de funções mínimas, podem surgir erros devido a uma tentativa de compensação destas funções por funções de momento angular maior. Assim, deve-se seguir uma regra que diz que o número de funções de base de um dado momento angular deve ser

inferior em pelo menos uma unidade ao número de funções de momento angular anterior.

Exemplos:

- 3s2p1d: base balanceada
- 3s2p2d1f: base muito polarizada
- 5s4p1d: base pouco polarizada

2.6.6 Ajuste de uma base

A tendência geral em cálculos moleculares é que cada átomo na molécula apresente seu conjunto de base e que, de acordo com o método de Hartree-Fock-Roothaan, os mesmos sejam misturados para produzir os orbitais moleculares. Os expoentes das funções de base podem ser otimizados para ajustar de maneira mais adequada a distribuição eletrônica no ambiente molecular. Desta forma, um mesmo número de funções de base que esteja descrevendo um átomo, certamente apresentará diferentes expoentes dependendo se os mesmos foram ajustados no átomo isolado ou em ambiente molecular. Esta diferença caracteriza o que se denomina na literatura de expoentes otimizados em ambiente atômico e expoentes otimizados em ambiente molecular.

Usualmente os valores dos expoentes podem ser determinados realizando-se cálculos HF para o átomo, usando os expoentes como parâmetros variacionais. Os valores dos expoentes que dão a menor energia são os melhores, Figura 5. Em alguns casos, os expoentes ótimos também podem ser escolhidos baseados na minimização da energia de uma função de onda que inclui a correlação eletrônica.

Análises de bases que têm sido otimizadas por métodos variacionais mostram que a relação entre dois expoentes sucessivos é aproximadamente constante. Baseado nisso, existem alguns métodos que também costumam ser utilizados para se ajustar uma base. Dentre estes métodos destacamos o método das bases igualmente temperadas (even-tempered). Neste método o i -ésimo expoente de uma base é dado por:

$$\xi_i = \alpha\beta^i \quad i = 1, 2, \dots, M \quad (38)$$

Uma base igualmente temperada tem a vantagem de que é fácil se gerar uma sequência de funções que garantam a convergência da base no limite de uma base completa. A desvantagem é que essa convergência é lenta e, em geral, uma base otimizada especificamente para um dado sistema produzirá melhores resultados.

Figura 5. Otimização do expoente de uma base pelo critério do mínimo de energia

Expoente	Energia (HF)	Expoente	Energia (HF)
0.1	-54.2589847406	0.70089	-54.2616671595
1.0	-54.2614247490	0.70088	-54.2616671595
10.0	-54.2586766904	0.70087	-54.2616671595
0.9	-54.2615450861	0.70086	-54.2616671595
0.8	-54.2616326911	0.70085	-54.2616671595
0.7	-54.2616671557	0.70084	-54.2616671595
0.6	-54.2616202296	0.70083	-54.2616671594
0.71	-54.2616668367	0.700839	-54.2616671595
0.701	-54.2616671595	0.700838	-54.2616671595
0.702	-54.2616671553	0.700837	-54.2616671595
0.7009	-54.2616671595	0.700836	-54.2616671595
0.7008	-54.2616671594	0.700835	-54.2616671595
0.7011	-54.2616671595	0.700832	-54.2616671595
0.7012	-54.2616671593	0.700831	-54.2616671595

Fonte: ELABORADA PELO PRÓPRIO AUTOR

Figura 6. Geração de uma função difusa a partir do método even-tempered

```

N 0
S 4 1.00
6.78719000000E+02 1.72500000000E-02
1.02266000000E+02 1.20520000000E-01
2.29066000000E+01 4.25940000000E-01
6.10649000000E+00 5.47190000000E-01
S 2 1.00
8.39540000000E-01 4.74810000000E-01
2.59530000000E-01 6.42430000000E-01
P 2 1.00
2.33795000000E+00 3.32890000000E-01
4.15430000000E-01 7.73810000000E-01
****

```

$$\zeta_i = \alpha\beta^i$$

$$\frac{\zeta_6}{\zeta_5} = \frac{\alpha\beta^6}{\alpha\beta^5} = \beta = \frac{0.25953}{0.83954} = 0.309$$

$$\alpha = \frac{\zeta_6}{\beta^6} = \frac{0.25953}{0.309^6} = 298$$

$$\zeta_7 = \alpha\beta^7 = 298 \cdot 0.309^7 = 0.0802$$

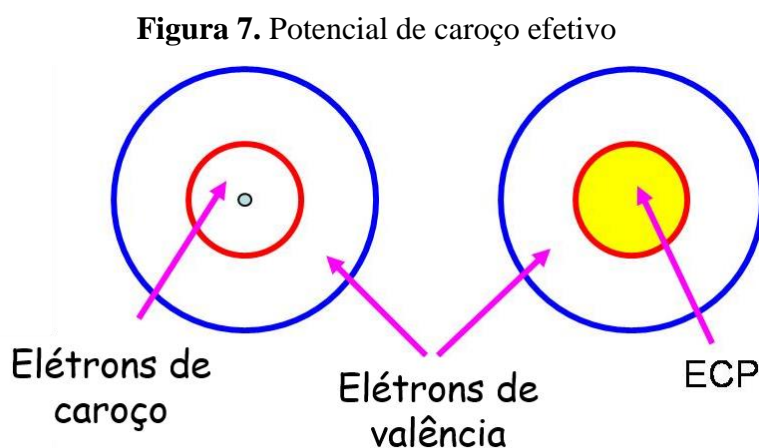
Fonte: ELABORADA PELO PRÓPRIO AUTOR

Utilizaremos o método even-tempered com a finalidade de a partir de uma base de escolha gerarmos funções difusas que aumentem a qualidade das bases de referência. Na Figura 6 encontra-se um exemplo da geração de uma função difusa através do método even-tempered.

Como pode ser visto, a partir de duas funções, com expoentes 0.83954 e 0.25953, foi gerada uma terceira função mais difusa, ou seja, que apresenta um expoente com valor menor, 0.0802.

2.6.7 Potenciais de Carço Efeito

Muitos sistemas estudados envolvem elementos pesados que possuem um número elevado de elétrons de carço. Estes elétrons, em geral, não são importantes no senso químico, no entanto um grande número de funções de base é necessário para se descrever estes orbitais. Além disso, estes elétrons de carço em elementos muito pesados possuem velocidades próximas à velocidade da luz o que decorre no surgimento de efeitos relativísticos. Para se resolver este problema costuma-se modelar os elétrons de carço por uma função adequada e trata-se apenas os elétrons de valência explicitamente, Figura 7.



Fonte: ELABORADA PELO PRÓPRIO AUTOR

A função que costuma ser usada para se tratar os elétrons de carço é usualmente chamada de Potencial de Carço Efeito (ECP). Este potencial, então, tem como principal vantagem a redução do custo computacional, uma vez que não se utiliza funções de base explícitas para o tratamento de tais elétrons, e a inclusão de parte dos efeitos relativísticos

(especialmente os efeitos escalares), sem a necessidade de se fazer um cálculo totalmente relativístico.

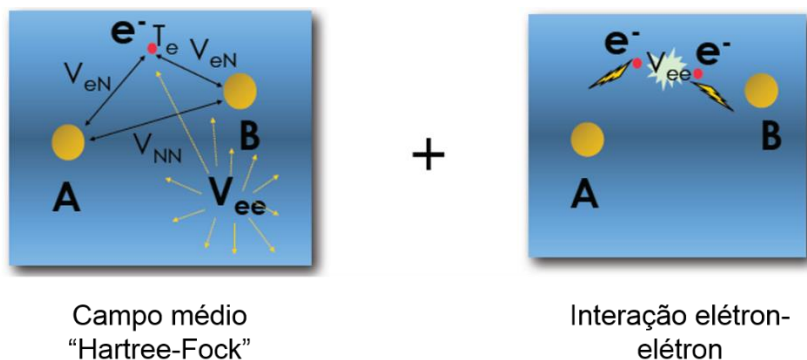
2.7 A ENERGIA DE CORRELAÇÃO ELETRÔNICA

O método de HF possui algumas limitações. Primeiramente, possui uma imprecisão associada à expansão em um conjunto de funções de base finito. Um conjunto de funções de base completo deve possuir um número infinito de funções, o que o torna impossível de ser usado em um cálculo real. Outro fato se deve à suposição de que a função de onda que descreve o sistema pode ser representada por um único determinante de Slater. Fisicamente, cada elétron está sujeito a um potencial efetivo, que considera suas interações com os outros elétrons através de uma média, mas os detalhes destas interações ficam perdidos. Assim, temos que a diferença entre a energia exata (não-relativística) e a energia de HF é chamada energia de correlação eletrônica⁴ (eq. 39), Figura 8.

$$E_{\text{corr}} = E_{\text{EXATA}} - E_{\text{HF}} \quad (39)$$

Embora seja pequena, a energia de correlação é essencial para a descrição de muitas propriedades de interesse na Química.

Figura 8. A energia de correlação eletrônica



Fonte: ELABORADA PELO PRÓPRIO AUTOR

Diversos são os métodos encontrados na literatura que consideram a energia de correlação eletrônica, muitos deles inclusive serão utilizados neste trabalho.

2.8 OS EFEITOS RELATIVÍSTICOS NA QUÍMICA DOS ELEMENTOS PESADOS^{15,16}

Quando tratamos de elementos pesados observa-se o surgimento de efeitos relativísticos que afetam a estrutura eletrônica e conseqüentemente as propriedades dos átomos e moléculas. Abaixo, vamos entender um pouco dos efeitos que aparecem e que com isso devem ser levados em consideração na previsão de determinadas propriedades em sistemas que contêm elementos pesados.

2.8.1 Efeitos relativísticos nas camadas eletrônicas atômicas

O aumento de massa relativístico é dado por

$$m = \frac{m_0}{\left[1 - \left(\frac{v}{c}\right)^2\right]^{\frac{1}{2}}} \quad (40)$$

Onde m_0 é a massa de repouso e v é a velocidade do elétron. Como consequência, o raio de Bohr efetivo

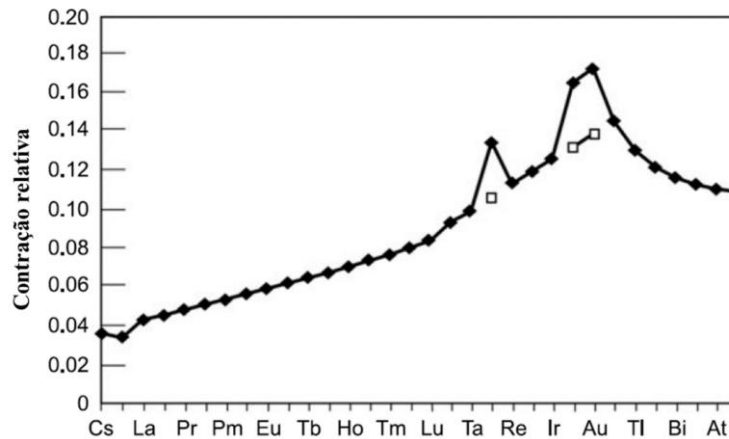
$$a_B = \frac{\hbar^2}{mc^2} = a_B \sqrt{1 - \left(\frac{v}{c}\right)^2} \quad (41)$$

diminui.

A contração e a estabilização dos orbitais s e p é conhecida por ser uma consequência deste efeito relativístico direto, e apresentou-se a partir das camadas K e L . Uma consequência dessa contração é que para os elementos da camada $6p$, a estabilização da camada $6s$ contribui para a estabilização do estado de oxidação $n-2$, onde n é o número de elétrons de valência, este efeito costuma ser chamado de efeito do “par inerte”. Observamos também que a contração devido à blindagem é aumentada pelo efeito relativístico direto e existe um máximo na contração relativística do orbital s para o átomo de Au . O máximo do Au é devido a uma combinação do efeito relativístico direto e também devido a uma estabilização fornecida pela

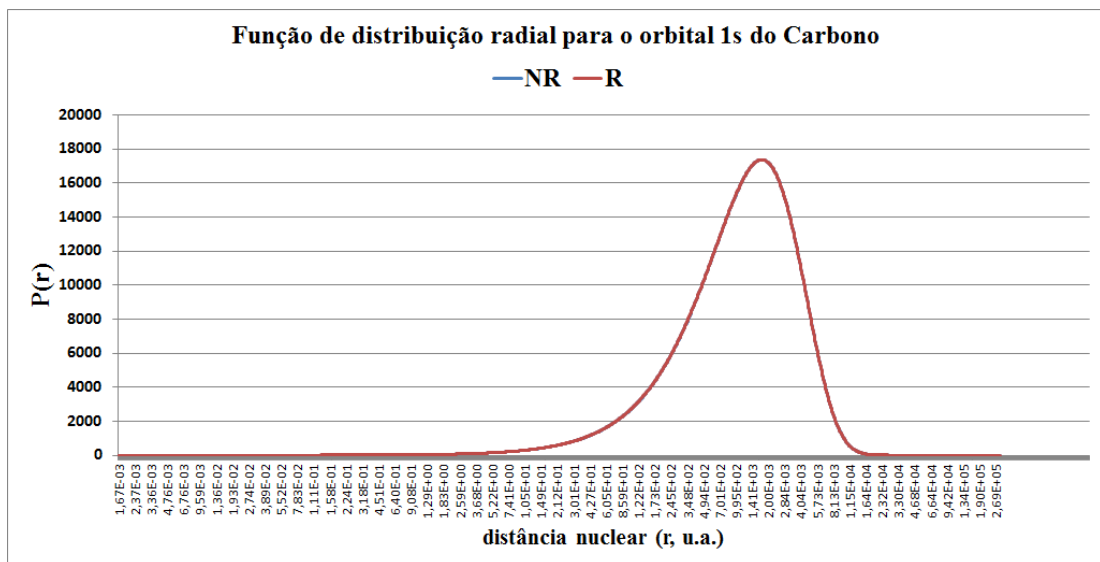
expansão relativística da camada 5d, o que favorece uma ocupação simples do orbital 6s, Figura 9. Nas Figuras 10 e 11 podemos observar como o efeito relativístico direto influencia o orbital 1s de um elemento leve (carbono, Figura 10) e de um elemento pesado (ouro, Figura 11).

Figura 9. Variação no orbital 6s no sexto período – diminuição relativa do raio médio do orbital 6s



Fonte: MODIFICADA DE DYALL¹⁵

Figura 10. Função de distribuição radial para o orbital 1s do carbono

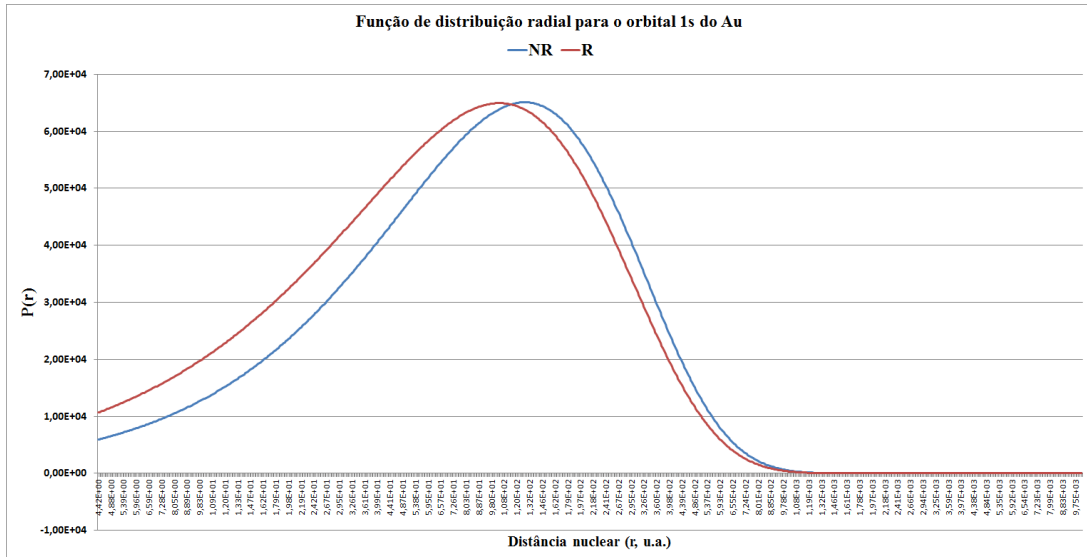


Fonte: MODIFICADA DE DYALL¹⁵

O segundo (indireto) efeito relativístico é responsável pela expansão dos orbitais externos d e f. Aqui, a contração relativística das camadas s e p resulta em uma mais eficiente blindagem da carga nuclear, e os orbitais externos de alto momento angular se expandem e tornam-se energeticamente desestabilizados. Por sua vez, a expansão relativística dos orbitais

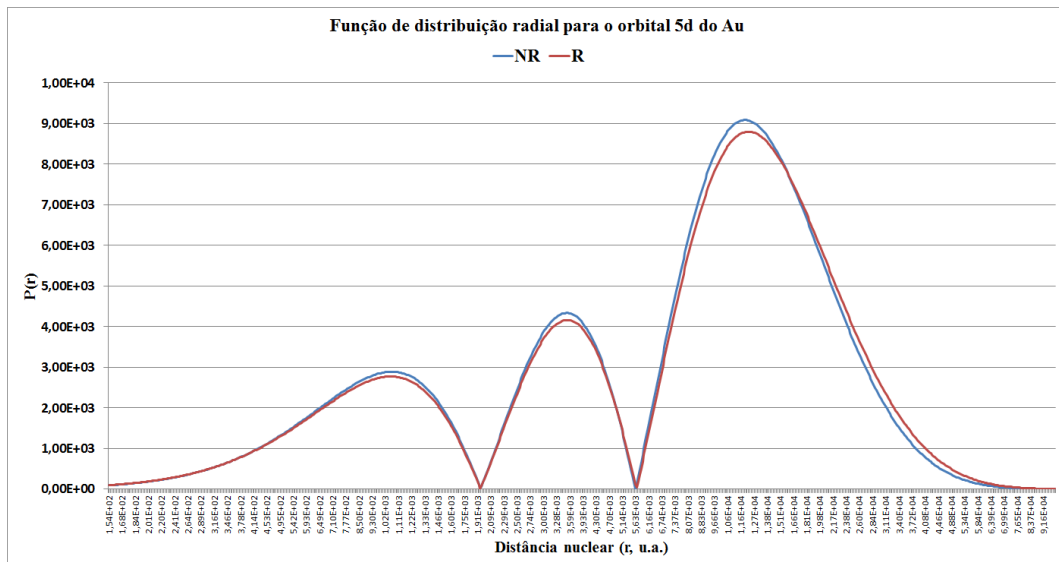
d e f causa uma pequena estabilização indireta dos orbitais externos de valência s e p. Na Figura 12, podemos observar como o efeito relativístico indireto influencia o orbital 5d do átomo de Au.

Figura 11. Função de distribuição radial para o orbital 1s do ouro (Au)



Fonte: MODIFICADA DE DYALL¹⁵

Figura 12. Função de distribuição radial para o orbital 5d do ouro (Au)



Fonte: MODIFICADA DE DYALL¹⁵

O terceiro efeito relativístico é o acoplamento spin-órbita, importante para níveis $l > 0$ (elétrons p, d, f, ...) que se desdobram em $j = l \pm 1/2$.

Outra importante consequência dos efeitos relativísticos pode ser vista na terceira série de transição, onde os orbitais 5d expandem e os orbitais 6s contraem e, assim, muitos elementos desta série mostram altos estados de oxidação em relação a elementos da segunda série.

2.8.2 Efeitos do spin-livre na estrutura molecular

Um dos efeitos mais importantes da relatividade nos níveis energéticos de átomos e moléculas é o efeito relativístico do spin-livre (também chamado efeito escalar), que é dominado pelo efeito relativístico de um elétron. Para átomos leves este efeito é facilmente calculado com os operadores de massa-velocidade e de Darwin no Hamiltoniano de Pauli. Para átomos pesados, o método de Douglas-Kroll-Hess fornece uma descrição do efeito relativístico independente do spin de forma satisfatória. Este método inclui termos além da teoria de perturbação de primeira ordem. Efeitos relativísticos livres de spin são também bem descritos por potenciais de caroço efetivo.

Qual é a origem da contração do comprimento de ligação? É normal de se pensar que a partir da contração dos orbitais atômicos deve se formar ligações curtas, mas a contração dos orbitais envolvem correções de primeira ordem na função de onda e, portanto, deve influenciar somente em segunda ordem o comprimento de ligação.

Tabela 1. Comprimentos de ligação em pm para CuH, AgH e AuH.

Molécula		Método					Expt.
		NR	PT-MVD	DKH	RECP	DC	
CuH	r_e^{scf}	156,9	153,9	154,2	154,3	154,1	146,3
AgH	r_e^{scf}	177,9	171,4	170,1	170,0	170,0	161,8
AuH	r_e^{scf}	183,1	162,2	157,6	157,1	157,0	152,4

NR – não-relativístico, PT-MVD – tratamento perturbativo dos operadores de massa-velocidade e de Darwin, DKH – Douglas-Kroll-Hess, RECP – potencial de core efetivo relativístico, DC – Dirac-Coulomb de quatro componentes, Expt – experimental. Fonte: MODIFICADA DE DYALL¹⁵

A partir da forma dos operadores de massa-velocidade e de Darwin, está claro que as maiores contribuições para o efeito relativístico escalar direto vêm dos elétrons s.

Conseqüentemente, ligações σ são encurtadas pela relatividade. A Tabela 1 mostra os comprimentos de ligação de alguns hidretos metálicos.

A tabela mostra que os efeitos da relatividade já são importantes para elementos mais leves. A inclusão do efeito relativístico leva a uma redução de aproximadamente 2,5 pm para CuH e 26 pm para AuH.

2.9 PROPRIEDADES ÓPTICAS LINEARES (OL) E NÃO-LINEARES (ONL)

A óptica não-linear (ONL) é o estudo do fenômeno que ocorre como consequência de modificações das propriedades ópticas de um material devido a presença de luz, normalmente apenas a luz laser tem intensidade suficiente para isto¹⁷⁻¹⁹. O campo da ONL tem crescido fortemente desde a primeira previsão de um processo ONL, e teve um forte impulso com a observação experimental do efeito óptico não-linear feita por Frank e colaboradores em 1961. O desenvolvimento de modernos lasers, que produzem luz com propriedades bem definidas e altas intensidades, tem propiciado um aumento cada vez maior das pesquisas sobre o efeito óptico. Temos observado ainda que um grande número de métodos teóricos eficientes para o cálculo dessas propriedades têm sido desenvolvidos, propiciando assim uma poderosa ferramenta na pesquisa de materiais específicos com propriedades ópticas não-linear. Assim, tem aumentado de forma significativa a busca por novos materiais com propriedades ONL para a criação de novos dispositivos ópticos^{17,19}.

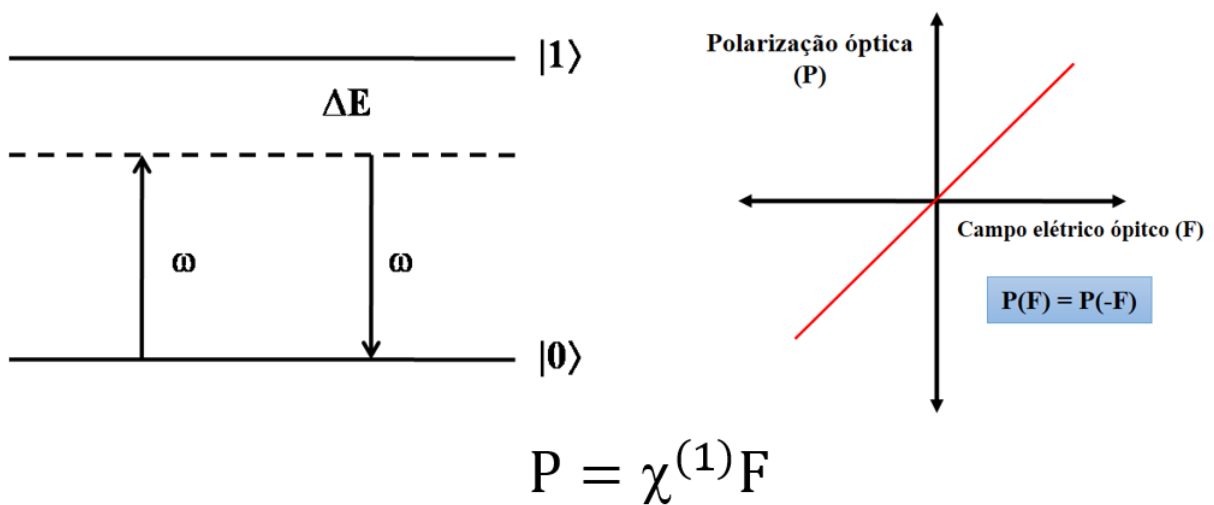
A previsão teórica de propriedades ONL usando métodos *ab initio* de alta precisão tem-se focado primeiramente em moléculas pequenas, onde existe uma interação significativa entre teoria e experimento. Essa interação entre teoria e experimento tem sido essencial para explicar o papel de vários efeitos físicos com relação aos processos de ONL e para o planejamento de moléculas, cromóforos, grupos funcionais, etc., com propriedades ONL específicas. A previsão teórica de propriedades ONL com alta precisão envolve várias variáveis. A correlação eletrônica é sabidamente importante para a previsão precisa de todas as propriedades moleculares, sendo de extrema importância para as propriedades ONL. Além disso, conjuntos de funções de base extensos também devem ser usados para a obtenção de resultados adequados com o experimento.

Na presença de um campo elétrico externo \mathbf{E} , a polarização total \mathbf{P} de um meio dielétrico pode ser expressa como a soma de uma polarização linear \mathbf{P}^L , Figura 13, e uma polarização não-linear \mathbf{P}^{NL} , Figura 14, respectivamente, como^{17,19}

$$\mathbf{P}^L = \chi^{(1)} \cdot \mathbf{E} \quad (42)$$

$$\mathbf{P}^{NL} = \chi^{(2)} : \mathbf{E}\mathbf{E} + \chi^{(3)} : \mathbf{E}\mathbf{E}\mathbf{E} + \dots \quad (43)$$

Figura 13. Efeito linear



$$\mathbf{P} = \chi^{(1)} \mathbf{F}$$

Fonte: MODIFICADA DE KANIS¹⁸

Onde, $\chi^{(n)}$ é a susceptibilidade (medida do quão facilmente um material se polariza em resposta a um campo elétrico) de n-ésima ordem do meio e \mathbf{E} representa o campo elétrico total do sistema. A susceptibilidade de n-ésima ordem é uma quantidade tensorial de classe (n+1) que tem $3^{(n+1)}$ elementos. Então, $\chi^{(1)}$ é um tensor de segunda classe com nove elementos, $\chi^{(2)}$ é um tensor de terceira classe com 27 elementos, $\chi^{(3)}$ é um tensor de quarta classe com 81 elementos, etc. Naturalmente, nem todos os elementos de um tensor de susceptibilidade são linearmente independentes e na maioria dos materiais, poucos elementos são necessários para descrever o tensor.

Em geral, os fenômenos de óptica não-linear são caracterizados como de segunda ou terceira ordem, dependendo se eles são descritos, principalmente, através dos termos $\chi^{(2)}$ ou $\chi^{(3)}$. A geração de segundo harmônico (SHG) é um exemplo de um fenômeno de segunda ordem

no qual dois fótons, cada um com uma frequência angular ω , se combinam para produzir um terceiro fóton com frequência angular 2ω .

Deste modo, a polarização macroscópica de um material pode ser dada por:

$$P_i = \sum_j \chi_{ij}^{(1)} + \frac{1}{2} \sum_{jk} \chi_{ijk}^{(2)} F_j F_k + \frac{1}{6} \sum_{jkl} \chi_{ijkl}^{(3)} F_j F_k F_l + \dots \quad (44)$$

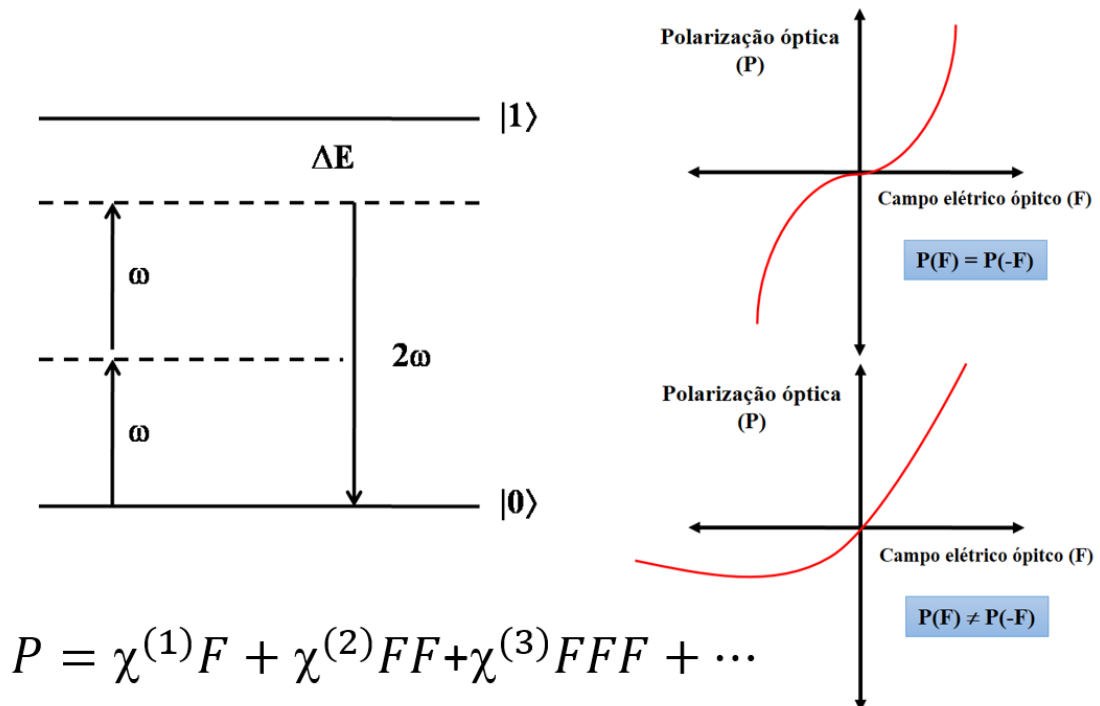
Onde $\chi^{(n)}$ é a susceptibilidade macroscópica de ordem n (tensores de ordem $n+1$).

Se considerarmos a susceptibilidade de uma molécula onde cada unidade molecular individual está contribuindo nos tensores de ONL, uma polarização microscópica análoga à equação (44) pode ser escrita:

$$p_i = \sum_j \alpha_{ij} F_j + \frac{1}{2} \sum_{jk} \beta_{ijk} F_j F_k + \frac{1}{6} \sum_{jkl} \gamma_{ijkl} F_j F_k F_l + \dots \quad (45)$$

Onde α_{ij} é a polarizabilidade, β_{ijk} é a primeira hiperpolarizabilidade e γ_{ijkl} é a segunda hiperpolarizabilidade.

Figura 14. Efeito não-linear



Fonte: MODIFICADA DE KANIS¹⁸

2.9.1 Formalismo Quântico: Método FF ou CPHF¹⁸

Os fenômenos descritos acima têm sido amplamente calculados por tratamentos de Química Quântica. Cálculos da resposta ONL molecular necessitam da definição de um modelo Hamiltoniano e da especificação de um método computacional. Geralmente os métodos *ab initio* são utilizados por apresentarem maior precisão na previsão de tais propriedades.

No método do campo finito (FF) ou Hartree-Fock de acoplamento perturbado (CPHF) o campo é explicitamente incluído no Hamiltoniano. Assim, o Hamiltoniano molecular inclui um termo $(-\mu \cdot \mathbf{F})$ que descreve a interação do campo estático externo uniforme e a estrutura eletrônica.

$$\hat{H}(\mathbf{F}) = \hat{H}^0 - \mu \cdot \mathbf{F} \quad (46)$$

A energia molecular e o momento de dipolo dependentes do campo são dados por:

$$E(\mathbf{F}) = \langle \Psi(\mathbf{F}) | \hat{H}(\mathbf{F}) | \Psi(\mathbf{F}) \rangle \quad (47)$$

$$\mu(\mathbf{F}) = \langle \Psi(\mathbf{F}) | \sum_i \mu(\mathbf{F})_i | \Psi(\mathbf{F}) \rangle \quad (48)$$

Observa-se que $\mu(\mathbf{F})$ está relacionado às (hiper)polarizabilidades por:

$$\mu(\mathbf{F})_i = \mu_i^0 + \sum_j \alpha_{ij} F_j + \frac{1}{2} \sum_{jk} \beta_{ijk} F_j F_k + \frac{1}{6} \sum_{jkl} \gamma_{ijkl} F_j F_k F_l + \dots \quad (49)$$

Onde μ_i^0 é o momento de dipolo na ausência de um campo e $(\mu_i - \mu_i^0)$ é a polarização na *i*-ésima direção (p_i).

Combinando-se as equações (48) e (49) as (hiper)polarizabilidades podem ser obtidas diferenciando $\mu(\mathbf{F})$ com relação ao campo F , equação (50).

$$\alpha_{ij} = \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial F_j} \right)_{F=0} \quad (50)$$

$$\beta_{ijk} = \left(\frac{\partial^2 \mu_i}{\partial F_j \partial F_k} \right)_{F=0}$$

$$\gamma_{ijkl} = \left(\frac{\partial^3 \mu_i}{\partial F_j \partial F_k \partial F_l} \right)_{F=0}$$

2.10 ESPECTROSCOPIA DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR

A espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN) é baseada na medida dos momentos magnéticos dos núcleos atômicos. Os núcleos estão sujeitos a fortes campos externos, e isto desdobra os normalmente degenerados estados de spin nuclear. Para o caso mais simples de um núcleo com spin $\frac{1}{2}$, podemos obter um estado de menor energia com o spin alinhado na direção do campo, e um estado de maior energia com o spin em direção oposta. Aplicando uma radiação eletromagnética, podemos induzir transições entre os dois estados e medir a energia de transição.

O espectro de RMN pode ser descrito usando um Hamiltoniano efetivo da forma

$$\hat{H} = - \sum_K \gamma_K \hbar \mathbf{B} \cdot (1 - \boldsymbol{\sigma}_K) \cdot \mathbf{I}_K + \sum_{K < L} \gamma_K \gamma_L \hbar^2 \mathbf{I}_K \cdot (\mathbf{D}_{KL} + \mathbf{K}_{KL}) \cdot \mathbf{I}_L \quad (51)$$

O qual opera no espaço das funções de spin nuclear. Aqui γ_K é a constante giromagnética do isótopo. \mathbf{I}_K é o spin nuclear para o núcleo K. $\boldsymbol{\sigma}_K$ é o tensor de blindagem para o núcleo K. \mathbf{D}_{KL} é o tensor de acoplamento spin-spin direto, o qual considera a interação direta dos dipolos magnéticos nuclear, e \mathbf{K}_{KL} é o tensor reduzido de acoplamento spin-spin indireto, que considera o acoplamento dos spins nucleares mediados pela interação com os elétrons ao redor. Verifica-se que a contribuição do termo \mathbf{D}_{KL} desaparece na média rotacional necessária para considerar a rápida desordem das moléculas em experimentos de RMN, então \mathbf{K}_{KL} é o termo de interesse imediato. Este está relacionado ao tensor de acoplamento indireto spin-spin \mathbf{J}_{KL} normalmente derivado a partir dos experimentos de RMN por

$$\mathbf{J}_{KL} = \gamma_K \gamma_L \hbar^2 \mathbf{K}_{KL} \quad (52)$$

Para obter os termos $\boldsymbol{\sigma}_K$ e \mathbf{K}_{KL} a partir de cálculos de estrutura eletrônica, retornamos a resposta teórica. A partir da forma do Hamiltoniano efeito é evidente que

$$\sigma_{\mathbf{K}} = \mathbf{1} + \frac{1}{\hbar\gamma_{\mathbf{k}}} \frac{d^2E}{d\mathbf{B}d\mathbf{I}_{\mathbf{k}}} \quad (53)$$

e

$$\mathbf{D}_{\mathbf{KL}} + \mathbf{K}_{\mathbf{KL}} = \frac{1}{\gamma_{\mathbf{K}}\gamma_{\mathbf{L}}\hbar^2} \frac{d^2E}{d\mathbf{I}_{\mathbf{K}}d\mathbf{I}_{\mathbf{L}}} \quad (54)$$

Todas as derivadas são calculadas em $\mathbf{B} = 0, \mathbf{I}_{\mathbf{K}} = 0, \mathbf{I}_{\mathbf{L}} = 0$.

2.10.1 O deslocamento químico

A blindagem nuclear reflete as mudanças no desdobramento Zeeman nuclear por um campo magnético externo e é fenomenologicamente definida pela equação (55), onde o campo magnético efetivo \mathbf{B}^{eff} do núcleo em questão é modificado em relação a um campo externo \mathbf{B}^0 pela constante de blindagem (tensor) σ .

$$\mathbf{B}^{\text{eff}} = \mathbf{B}^0(1 - \sigma) \quad (55)$$

A partir do ponto de vista da teoria de perturbação, as componentes cartesianas do tensor σ são derivadas como:

$$\sigma_{\mathbf{K}} = \mathbf{1} + \frac{1}{\hbar\gamma_{\mathbf{k}}} \frac{d^2E}{d\mathbf{B}d\mathbf{I}_{\mathbf{k}}} \quad (56)$$

Onde E é a energia total do sistema, e $\mathbf{I}_{\mathbf{k}}$ e B são as componentes cartesianas do momento magnético do núcleo N e do campo magnético externo, respectivamente.

Os deslocamentos químicos, medidos experimentalmente, são definidos com relação à blindagem nuclear de um composto de referência, σ_{ref} .

$$\delta = \frac{(\sigma_{\text{ref}} - \sigma)}{(1 - \sigma_{\text{ref}})} \approx \sigma_{\text{ref}} - \sigma \quad (\text{para } \sigma_{\text{ref}} \ll 1) \quad (57)$$

Para um entendimento não-relativístico do deslocamento químico, consideramos a equação de Ramsey,

$$\sigma = \sigma^d + \sigma^p \quad (58)$$

Onde σ^d é a contribuição diamagnética, que se opõe ao campo magnético aplicado e blindar o núcleo em questão e σ^p é a contribuição paramagnética, que reforça o campo magnético aplicado e “desblindar” o núcleo em questão.

Ramsey baseou sua teoria no Hamiltoniano de Pauli e tratou a equação (52) por teoria de perturbação de Rayleigh-Schrödinger de segunda ordem, e negligenciou o acoplamento spin-órbita e outras correções relativísticas.

Exceto para a blindagem de próton, usualmente assumimos que σ^p domina os deslocamentos químicos para diferentes ambientes químicos do núcleo N.

2.11 REFERÊNCIAS

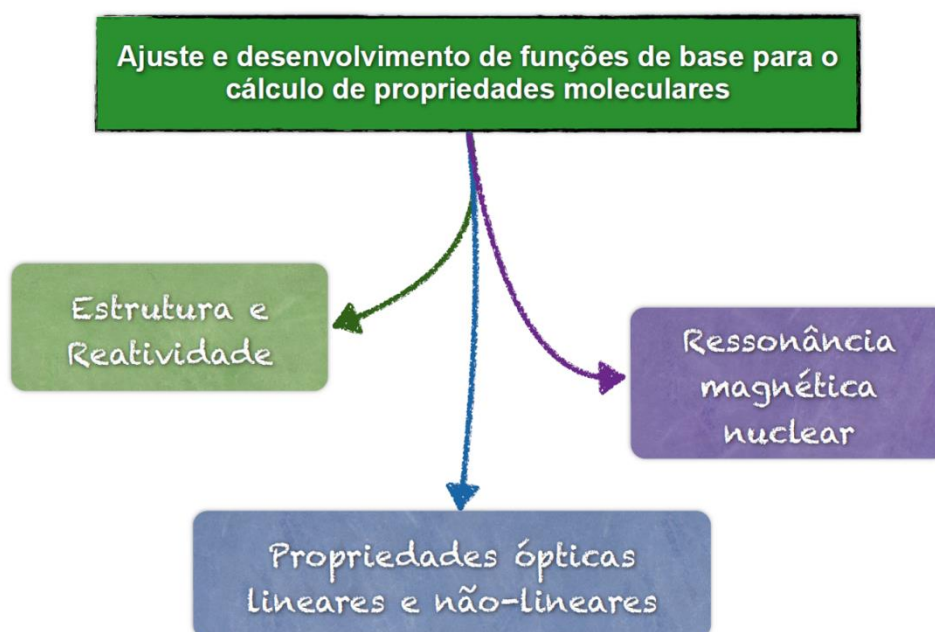
- ¹JENSEN, F. *Introduction to Computational Chemistry*. John Wiley & Sons, 2007.
- ²LEVINE, I. N. *Quantum Chemistry*. New York: Pearson Prentice Hall, 2009.
- ³McQUARRIE, D. A.; SIMON, J. D. *Physical Chemistry - A Molecular Approach*. Suasalito, California: University Science Books, 1997.
- ⁴MORGON, N. H.; COUTINHO, K. *Métodos de Química Teórica e Modelagem Molecular*. São Paulo: Livraria da Física, 2007.
- ⁵SZABO, A.; OSTLUND, N. S. *Modern Quantum Chemistry - Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*. Mineola, New York: Dover Publications, 1996.
- ⁶DAVIDSON, E. R.; FELLER, D. *Chemical Reviews*, v. 86, n. 4, p. 681-696, 1986.
- ⁷HEHRE, W. J.; RADOM, L.; SCHLEYER, P. V.R.; POPLE, J. A. *Ab initio Molecular Orbital Theory*. John Wiley & Sons, 1985.
- ⁸HILL, J. G. *International Journal of Quantum Chemistry*, v. 113, n. 1, p. 21-34, 2013.
- ⁹CRAMER, C. J. *Essentials of Computational Chemistry - Theories and Models*. Wiley, 2004.

- ¹⁰HELGAKEER, T.; JORGENSEN, P.; OLSEN, J. *Molecular Electronic-Structure Theory*. Wiley, 2000.
- ¹¹McQUARRIE, D. A. *Quantum Chemistry*. University Science Books, 2008.
- ¹²QUINN, C. M. *Computational Quantum Chemistry - An Interactive Guide to Basis Set Theory*. Academic Press, 2002.
- ¹³SLATER, J. C. *Physical Reviews*, v. 36, n. 1, p. 57-64, 1930.
- ¹⁴Boys, S. F.; *Proc. R. Soc. London, Ser. A* **1950**, 200(1063), 542-554.
- ¹⁵DYALL, K. G.; FAEGRI JR., K. *Introduction to Relativistic Quantum Chemistry*. Oxford, 2007.
- ¹⁶PYYKKO, P. *Chemical Reviews*, v. 88, n. 3, p. 563-594, 1988.
- ¹⁷BOYD, R. W. *Nonlinear Optics*. Rochester, New York: Academic Press, 2008.
- ¹⁸KANIS, D. R.; RATNER, M. A.; MARKS, T. J. *Chemical Reviews*, v. 94, n. 1, p. 195-242, 1994.
- ¹⁹PAPADOPOULOS, M. G.; SADLEJ, A. J.; LESZCZYNSKI, J. *Non-Linear Optical Properties of Matter - From Molecules to Condensed Phases*. Dordrecht (Netherlands): Springer, 2006.

3 OBJETIVOS

Este trabalho tem por objetivo geral desenvolver e aplicar uma metodologia para o ajuste e a construção de funções de base que possam ser utilizadas no cálculo de estrutura e de propriedades moleculares. Mais especificamente com o intuito de se estudar propriedades ópticas não-lineares de moléculas diatômicas e poliatômicas, estrutura e cinética de reação de complexos de Pt(II) e Pd(II) e o deslocamento químico do núcleo de ^{195}Pt , Figura 1.

Figura 1. Objetivos do Projeto



Fonte: ELABORADA PELO PRÓPRIO AUTOR

Para maior efeito de organização e melhor entendimento, o trabalho estará todo dividido em capítulos, onde cada capítulo tem um título de acordo com a base desenvolvida e a sua finalidade, Propriedades Ópticas Lineares e Não-Lineares, Estrutura e Reatividade, Ressonância Magnética Nuclear.

Todas as bases desenvolvidas nesta tese se encontram no Apêndice.

4 CÁLCULO *AB INITIO* DE PROPRIEDADES ELÉTRICAS DAS MOLÉCULAS DE BH, CO, CS E N₂

Conjuntos de funções de base melhorados são propostos para se calcular propriedades elétricas de algumas moléculas diatômicas. A metodologia empregada utiliza funções de base padrão como referência e novas funções são adicionadas nos átomos em cada molécula usando dados experimentais e teóricos de momento de dipolo, polarizabilidade, primeira e segunda hiperpolarizabilidades como referência. Em geral, a base final é menor que àquelas encontradas na literatura para os cálculos de tais propriedades sensíveis. Os resultados no nível CCSD(T) estão em melhor acordo com os dados experimentais de referência, com erro médio de apenas 3% considerando todas as moléculas. Entretanto, também encontramos resultados satisfatórios quando o nível MP2 é usado com a nova base, principalmente para a polarizabilidade e as hiperpolarizabilidades. O erro médio das propriedades para todas as moléculas no nível de teoria MP2 foi de apenas 6%. Assim, este baixo custo computacional junto com as bases propostas aqui fornecem um nível adequado para o cálculo das propriedades elétricas de grandes moléculas, onde o método CC é inviável.

4.1 INTRODUÇÃO

Nas últimas duas décadas ocorreu um forte crescimento no desenvolvimento de materiais com potencial aplicação em óptica não-linear (ONL). Estes materiais interagem com campos eletromagnéticos aplicados gerando novos campos, alterados em frequência ou fase. A modulação de memória óptica e a duplicação ou até mesmo triplicação da frequência são algumas das respostas não-lineares esperadas de tais materiais com potencial aplicação nas áreas de óptica eletrônica e telecomunicações¹⁻³. Além das potenciais aplicações tecnológicas, as propriedades elétricas são também importantes na interpretação de uma ampla faixa de fenômenos, de interações intermoleculares a processos ópticos não-lineares⁴⁻⁷. Estas propriedades estão também relacionadas com aspectos intrínsecos da estrutura eletrônica tais como maciez e dureza⁸, acidez e basicidade^{9,10} e potencial de ionização¹¹. Algumas outras aplicações incluem a previsão de intensidades Raman¹². No entanto, as propriedades elétricas são de difícil determinação experimental^{13,14}, desse modo, métodos teóricos baseados na teoria

da mecânica quântica têm se tornado uma excelente alternativa para superar este problema¹⁵⁻¹⁷. Vários autores têm obtido sucesso com o cálculo de valores confiáveis para estas propriedades¹⁸⁻²⁸. Costa e colaboradores²⁰ apresentaram um estudo completo a respeito da contribuição vibracional para a polarizabilidade e primeira hiperpolarizabilidade do LiH. Efeitos da base e da correlação eletrônica nas contribuições eletrônica e vibracional das propriedades elétricas das moléculas de BH foram apresentadas por Ingamells e colaboradores²¹. Recentemente, cálculos de polarizabilidades lineares usando energias extrapoladas no limite da base completa foram realizados por Junqueira e Varandas²⁹. Os autores mostram um estudo sistemático para moléculas pequenas, incluindo H₂, N₂, CO e H₂O, além da p-nitroanilina. Sadlej e colaboradores²⁴⁻²⁸ apresentaram em uma série de trabalhos novas bases obtidas a partir do método de polarização da base^{22,23}, adequadas para cálculos de alta precisão de propriedades elétricas para moléculas pequenas²²⁻²⁸.

Na literatura, também encontramos muitos trabalhos realizados por Maroulis e colaboradores^{5,30-35} usando bases extensas. Para a molécula de BH, Maroulis e Bishop³¹ apresentam valores calculados precisos do momento de dipolo, polarizabilidade e primeira e segunda hiperpolarizabilidades, considerando a geometria molecular experimental. Para a molécula de CO, um extenso estudo *ab initio* do momento de dipolo, polarizabilidade e primeira e segunda hiperpolarizabilidades é apresentado⁵. Valores calculados confiáveis na geometria experimental também são mostrados⁵. Posteriormente, Maroulis e colaboradores³² mostraram valores do momento de dipolo e polarizabilidade da molécula de CS, onde todas as propriedades foram obtidas na geometria experimental. Estudo similar foi feito para a molécula de N₂³⁰. Em trabalhos anteriores a precisão do conjunto de funções de base cuidadosamente tratada e as propriedades calculadas encontraram um bom acordo com os dados experimentais.

Em geral, as propriedades elétricas são fortemente dependentes da metodologia teórica¹⁹. Neste contexto, métodos altamente correlacionados com funções de base estendidas fornecem resultados satisfatórios. Entretanto, tais níveis de teoria são restritos a sistemas relativamente pequenos. Uma alternativa é escolher uma base adequada de forma que se obtenha a precisão desejada com um baixo custo computacional³⁴. A construção de uma base relativamente pequena, flexível e adequadamente polarizada é muito relevante para o cálculo de propriedades elétricas de moléculas grandes. Assim, neste trabalho apresentamos o cálculo do momento de dipolo, polarizabilidade e hiperpolarizabilidades dos sistemas BH, CO, CS e N₂ usando bases modificadas. Tais sistemas têm sido os mais estudados como compostos modelo para se avaliar a performance de diferentes níveis de teoria^{29,30-32}, portanto, valores

experimentais e teóricos para as propriedades elétricas constituem uma base de dados ampla a ser usada no ajuste e construção de novos conjuntos de funções de base.

4.2 METODOLOGIA TEÓRICA

A energia de interação de uma molécula com um campo elétrico externo pode ser escrita como uma série de coeficientes envolvendo os momentos multipolo permanentes e as polarizabilidades. Segundo McLean e Yoshimine³⁶, quando uma molécula linear é colocada na presença de um campo elétrico externo sua energia é modificada de acordo com a equação:

$$\begin{aligned}
 E^p = E^0 &- \mu_\alpha F_\alpha - (1/3)\Theta_{\alpha\beta} F_\alpha F_\beta - (1/15)\Omega_{\alpha\beta\gamma} F_\alpha F_\beta F_\gamma - (1/105)\Phi_{\alpha\beta\gamma\delta} + \dots - \\
 &- (1/2)\alpha_{\alpha\beta} F_\alpha F_\beta - (1/3)A_{\alpha,\beta\gamma} F_\alpha F_\beta F_\gamma - (1/6)C_{\alpha\beta,\gamma\delta} F_\alpha F_\beta F_\gamma F_\delta - (1/15)E_{\alpha,\beta\gamma\delta} F_\alpha F_\beta F_\gamma F_\delta + \quad (1) \\
 &+ \dots - (1/6)\beta_{\alpha\beta\gamma} F_\alpha F_\beta F_\gamma - (1/6)B_{\alpha\beta,\gamma\delta} F_\alpha F_\beta F_\gamma F_\delta + \dots - (1/24)\gamma_{\alpha\beta\gamma\delta} F_\alpha F_\beta F_\gamma F_\delta + \dots
 \end{aligned}$$

onde F_α , $F_{\alpha\beta}$, etc., são o campo, o gradiente do campo, etc. na origem. E^0 , μ_α são a energia e o momento de dipolo permanente, respectivamente. As quantidades $\alpha_{\alpha\beta}$, $\beta_{\alpha\beta\gamma}$, $\gamma_{\alpha\beta\gamma\delta}$ são a polarizabilidade, a primeira e a segunda hiperpolarizabilidades, respectivamente, com os subscritos representando as coordenadas cartesianas. Na presença de um campo elétrico homogêneo, a equação (1) é reduzida para:

$$E^p = E^0 - \mu_\alpha F_\alpha - (1/2)\alpha_{\alpha\beta} F_\alpha F_\beta - (1/6)\beta_{\alpha\beta\gamma} F_\alpha F_\beta F_\gamma - (1/24)\gamma_{\alpha\beta\gamma\delta} F_\alpha F_\beta F_\gamma F_\delta + \dots \quad (2)$$

onde $E^p = E(F_x, F_y, F_z)$, representa as componentes do campo aplicado.

No método do campo finito (FF)³⁸, os momentos multipolo e as polarizabilidades podem ser obtidos por diferenciações numéricas da energia calculadas na presença de diferentes valores de campos elétricos aplicados, como dado pelas equações (3) e (4)⁶:

$$\mu_z = (256D_z(F) - 40D_z(2F) + D_z(4F))/(180F) \quad (3a)$$

$$\alpha_{zz} = (1024S_z(F) - 80S_z(2F) + S_z(4F))/(360F^2) \quad (3b)$$

$$\alpha_{xx} = (1024S_x(F) - 80S_x(2F) + S_x(4F))/(360F^2) \quad (3c)$$

$$\beta_{zzz} = (-64D_z(F) + 34D_z(2F) - D_z(4F)) / (24F^3) \quad (3d)$$

$$\beta_{zxx} = (32D_{xz}(F) - D_{xz}(2F)) / (12F^3) \quad (3e)$$

$$\gamma_{zzzz} = (-256S_z(F) + 68S_z(2F) - S_z(4F)) / (24F^4) \quad (3f)$$

$$\gamma_{xxxx} = (-256S_x(F) + 68S_x(2F) - S_x(4F)) / (24F^4) \quad (3g)$$

$$\gamma_{xxzz} = (64S_{xz}(F) - S_{xz}(2F)) / (12F^4) \quad (3h)$$

onde⁶,

$$S_z(F) = (2E^0 - E(0,0,F) - E(0,0,-F) + E(0,0,F)) / 2 \quad (4a)$$

$$D_z(F) = (E(0,0,-F) - E(0,0,F)) / 2 \quad (4b)$$

$$S_x(F) = (E^0 - E(F,0,0)) \quad (4c)$$

$$S_{xz}(F) = (-2E^0 - E(F,0,F) - E(F,0,-F) + E(0,0,F) + E(0,0,-F) + 2E(F,0,0)) / 2 \quad (4d)$$

$$D_{xz}(F) = (-E(F,0,F) + E(F,0,-F) + E(0,0,F) - E(0,0,-F)) / 2 \quad (4e)$$

Também calculamos os valores médios e as anisotropias para algumas propriedades, como definido pelas equações (5)³⁷.

$$\langle \alpha \rangle = (\alpha_{zz} + 2\alpha_{xx}) / 3 \quad (5a)$$

$$\Delta \alpha = \alpha_{zz} - \alpha_{xx} \quad (5b)$$

$$\langle \beta \rangle = (3/5)(\beta_{zzz} + 2\beta_{zxx}) \quad (5c)$$

$$\Delta \beta = \beta_{zzz} - 3\beta_{zxx} \quad (5d)$$

$$\langle \gamma \rangle = (3\gamma_{zzzz} + 8\gamma_{xxxx} + 12\gamma_{xxzz}) / 15 \quad (5e)$$

$$\Delta_1 \gamma = 3\gamma_{zzzz} - 4\gamma_{xxxx} + 3\gamma_{xxzz} \quad (5f)$$

$$\Delta_2 \gamma = \gamma_{zzzz} + \gamma_{xxxx} - 6\gamma_{xxzz} \quad (5g)$$

Todas as propriedades foram calculadas aplicando-se campos elétricos homogêneos de 0,005 (F), 0,01 (2F) e 0,02 (4F) e⁻¹a₀⁻¹E_h (os fatores de conversão para o sistema internacional

são dados na ref. [19]). Realizamos cálculos em diferentes níveis de teoria, Hartree-Fock, Teoria da Perturbação de Möller-Plesset (MP2, MP3, MP4(SDQ) e MP4(SDTQ)) e Coupled-Cluster (CCSD e CCSD(T)) usando o programa GAUSSIAN 03 Rev. D.01³⁹.

Bases Gaussianas contraídas (CGTO) de referência foram usadas nos cálculos, modificadas pela adição de algumas novas funções. O procedimento geral para ajuste dos expoentes (ξ) das funções gaussianas é dado abaixo:

1. Seleção de uma base de referência;
2. Adição de novos conjuntos de funções (s, p, d, ...);
3. Ajuste dos expoentes das novas funções minimizando a energia molecular no nível HF;
4. Otimização da geometria e cálculo das propriedades no nível CCSD(T);
5. Comparação dos valores calculados com dados de referência, calculando o RMS.

$$RMS = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left(\frac{P_i - P_i^R}{P_i^R} \right)^2} \quad (6)$$

Onde P_i é a propriedade elétrica e P_i^R é seu correspondente valor de referência. As propriedades usadas foram o momento de dipolo, a polarizabilidade e primeira e segunda hiperpolarizabilidades.

4.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.3.1 BH

A proposta geral do trabalho consiste em a partir de uma base de referência se adicionar novas funções, ajustadas para reproduzir as propriedades elétricas de interesse. No caso da molécula de BH, a base EPR-III⁴⁰ foi escolhida como referência. Esta base foi construída usando um esquema segmentado de contração (7s2p/11s7p2d) \rightarrow [5s2p/7s4p2d], H/átomos pesados. Embora a base EPR-III tenha sido desenvolvida primeiramente para cálculos de EPR,

ela foi utilizada por ser considerada pequena e flexível o bastante para ser modificada. Portanto, o procedimento de ajuste, descrito na seção anterior, foi aplicado para a molécula de BH partindo-se da base EPR-III. Os resultados para todo o processo são mostrados na Tabela 1 e na Figura 1, onde pode ser visto claramente que a base nomeada como D10 obteve o menor RMS. Esta nova base mantém o esquema original da base EPR-III aumentada pelos seguintes conjuntos de funções: H ($\xi_p=0,14249$) e B ($\xi_s = 0,02867$; $\xi_p = 0,05095$; $\xi_{d1} = 3,0595$; $\xi_{d2} = 0,13476$; $\xi_{d3} = 0,09078$). A base D10 pode então ser representada por [5s3p/8s5p5d].

Tabela 1. Ajuste da base para a molécula de BH. Os símbolos D1...D13 representam conjuntos de base distintas construídas pela adição de novas funções a base EPR-III. Todos os valores das propriedades elétricas estão em unidades atômicas e foram calculados no nível CCSD(T).

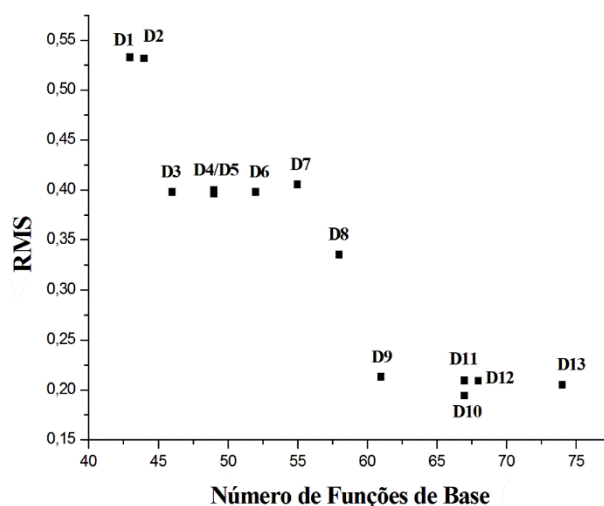
	Base	μ	$\langle\alpha\rangle$	$\langle\beta\rangle$	$\langle\gamma\rangle$	RMS ^a
	EPR-III: [5s2p/7s4p2d] (H/B)	0,5493	15,40	17,7	634863	25,0
D1	EPR-III + B: s	0,5337	19,82	8,0	4728	0,533
D2	EPR-III + B: s + H: s	0,5339	19,82	8,1	4744	0,532
D3	EPR-III + B: s, p	0,5297	19,88	24,9	5478	0,397
D4	EPR-III + B: s, p, p	0,5310	19,87	25,3	5448	0,396
D5	EPR-III + B: s, p + H: p	0,5287	20,79	21,9	6023	0,399
D6	EPR-III + B: s, p, d	0,5331	19,86	25,2	5416	0,397
D7	EPR-III + B: s, p, d, d	0,5325	21,06	82,8	7041	0,335
D8	EPR-III + B: s, p + H: p + B: d	0,5320	20,76	22,2	5753	0,405
D9	EPR-III + B: s, p + H: p + B: d, d	0,5328	21,20	66,5	7948	0,213
D10	EPR-III + B: s, p + H: p + B: d, d, d	0,5325	21,27	68,0	8746	0,194
D11	EPR-III + B: s, p + H: p + B: d, d + H: d	0,5405	21,15	65,7	8002	0,209
D12	EPR-III + B: s, p + H: p + B: d, d, f	0,5459	21,20	62,9	7745	0,209
D13	EPR-III + B: s, p + H: p + B: d, d + H: d + B: f	0,5454	21,19	62,5	7824	0,205
	Experimental ²¹	0,4997	-	-	-	-
	Base de Referência ³¹	0,6861	22,71	55,1	12428	-

^aValores de RMS calculados através da equação (6). Fonte: ELABORADA PELO PRÓPRIO AUTOR

Na Tabela 2 incluímos os resultados obtidos para a molécula de BH com a base D10 em todos os níveis de teoria. Todos os cálculos encontrados na literatura foram realizados na geometria experimental da molécula, $R = 1,2324 \text{ \AA}^{41}$. Neste trabalho também foram realizados

cálculos na geometria otimizada, mostrados em colchetes na Tabela 2. Os resultados HF do momento de dipolo, polarizabilidade, primeira e segunda hiperpolarizabilidade estão em excelente acordo com os valores $\mu = 0,6988 \text{ ea}_0$, $\langle\alpha\rangle = 22,688 \text{ e}^2\text{a}_0^2\text{E}_h^{-1}$, $\langle\beta\rangle = 57,478 \text{ e}^3\text{a}_0^3\text{E}_h^{-2}$ e $\langle\gamma\rangle = 9508 \text{ e}^4\text{a}_0^4\text{E}_h^{-3}$ obtidos por Ingamells e colaboradores²¹ com uma base extensa, [5s4p3d2f/4s3p2d]. Os valores Hartree-Fock também estão em acordo com aqueles reportados por Maroulis e Bishop³¹ com a base [8s6p4d/6s4p] ($\langle\alpha\rangle = 22,71 \text{ e}^2\text{a}_0^2\text{E}_h^{-1}$ and $\langle\beta\rangle = 55,1 \text{ e}^3\text{a}_0^3\text{E}_h^{-2}$ and $\langle\gamma\rangle = 12428 \text{ e}^4\text{a}_0^4\text{E}_h^{-3}$).

Figura 1. Valores de RMS calculados (equação (6)) usando as propriedades elétricas para a molécula de BH. As propriedades de referência μ , $\langle\alpha\rangle$, $\langle\beta\rangle$ e $\langle\gamma\rangle$ foram calculadas no nível CCSD(T)/Dn.



Fonte: ELABORADA PELO PRÓPRIO AUTOR

Os resultados nos níveis de teoria mais elevados, CCSD(T), também estão em bom acordo com aqueles da literatura. Larsen e colaboradores⁴² apresentaram os valores de $\alpha_{xx} = 20,829 \text{ e}^2\text{a}_0^2\text{E}_h^{-1}$, $\alpha_{zz} = 23,282 \text{ e}^2\text{a}_0^2\text{E}_h^{-1}$ e $\beta_{zzz} = -24,668 \text{ e}^3\text{a}_0^3\text{E}_h^{-2}$ obtidos no nível CCSD(T)/d-aug-cc-pVTZ, junto com os valores médios no nível CCSD/q-aug-cc-pVTZ: $\langle\alpha\rangle = 21,665 \text{ e}^2\text{a}_0^2\text{E}_h^{-1}$, $\langle\beta\rangle = 64,566 \text{ e}^3\text{a}_0^3\text{E}_h^{-2}$ e $\langle\gamma\rangle = 10792 \text{ e}^4\text{a}_0^4\text{E}_h^{-3}$. Estes valores são próximos aos dados apresentados na Tabela 2, com a maior diferença encontrada para $\langle\gamma\rangle$, em torno de 20%. Ingamells e colaboradores²¹ também reportaram valores médios nos níveis MP4 e MP2 com a base estendida [5s4p3d2f/4s3p2d] ($\mu = 0,5994 \text{ ea}_0$, $\langle\alpha\rangle = 21,947 \text{ e}^2\text{a}_0^2\text{E}_h^{-1}$, $\langle\beta\rangle = 66,805 \text{ e}^3\text{a}_0^3\text{E}_h^{-2}$ e $\langle\gamma\rangle = 10160 \text{ e}^4\text{a}_0^4\text{E}_h^{-3}$ e $\mu = 0,6465 \text{ ea}_0$, $\langle\alpha\rangle = 22,688 \text{ e}^2\text{a}_0^2\text{E}_h^{-1}$, $\langle\beta\rangle = 59,097 \text{ e}^3\text{a}_0^3\text{E}_h^{-2}$ e $\langle\gamma\rangle =$

10403 e⁴a₀⁴E_h⁻³, respectivamente), os quais estão em excelente acordo com nossos valores MP4 e MP2. No nível MP2, nossos valores calculados de $\langle\gamma\rangle$ estão apenas 10% menores.

Tabela 2. Propriedades elétricas calculadas para a molécula de BH usando a base D10. Unidades atômicas são utilizadas para todas as propriedades. O comprimento de ligação otimizado (R/Å) está incluído na última linha. Os valores em colchetes se referem àqueles calculados usando a geometria otimizada.

	HF	MP2	MP3	MP4(SDQ)	MP4(SDTQ)	CCSD	CCSD(T)
μ^a	0,6860 [0,7000]	0,6266 [0,6369]	0,5940 [0,5990]	0,5702 [0,5695]	0,5724 [0,5735]	0,5418 [0,5432]	0,5325 [0,5325]
α_{xx}	22,72 [22,80]	21,96 [22,02]	21,35 [21,37]	20,94 [20,93]	20,98 [20,97]	20,40 [20,40]	20,34 [20,34]
α_{zz}	22,50 [22,16]	22,99 [22,73]	23,05 [22,93]	23,13 [23,14]	23,11 [23,12]	22,98 [22,95]	23,13 [23,13]
$\Delta\alpha$	-0,22 [-0,64]	1,02 [0,71]	1,70 [1,55]	2,19 [2,21]	2,13 [2,14]	2,58 [2,54]	2,79 [2,79]
$\langle\alpha\rangle$	22,65 [22,59]	22,30 [22,26]	21,92 [21,89]	21,67 [21,67]	21,69 [21,69]	21,26 [21,25]	21,27 [21,27]
β_{zzz}	-13,4 [-9,4]	-27,5 [-24,4]	-26,2 [-24,7]	-24,5 [-24,7]	-25,8 [-31,5]	-19,9 [-19,5]	-21,9 [-21,9]
β_{zxx}	50,3 [49,1]	59,9 [59,0]	64,1 [63,7]	67,3 [67,3]	67,0 [61,0]	66,3 [66,2]	67,6 [67,6]
$\Delta\beta$	-164,4 [-156,6]	-207,1 [-201,4]	-218,4 [-215,9]	-226,4 [-226,7]	-226,9 [-214,5]	-218,6 [-218,1]	-224,8 [-224,8]
$\langle\beta\rangle$	52,4 [53,2]	55,3 [56,1]	61,2 [61,6]	66,0 [66,0]	65,0 [54,3]	67,6 [67,7]	68,0 [68,0]
γ_{zzzz}	16241 [15986]	18600 [18393]	18415 [18325]	18173 [18196]	18375 [13570]	16849 [16636]	17187 [17187]
γ_{xxxx}	7478 [7631]	8302 [8430]	8211 [8265]	8047 [8038]	209 [8159]	7466 [7314]	7555 [7555]
γ_{xxzz}	1436 [1421]	1498 [1481]	1534 [1525]	1556 [1556]	1553 [-844]	1573 [1448]	1599 [1599]
$\Delta_1\gamma$	23119 [21697]	27085 [25901]	27007 [26492]	26998 [27103]	58948 [5541]	25403 [24999]	26138 [26138]
$\Delta_2\gamma$	15103 [15092]	17914 [17939]	17420 [17438]	16882 [16900]	9265 [26794]	14875 [15259]	15147 [15147]
$\langle\gamma\rangle$	8385 [8404]	9346 [9359]	9290 [9293]	9172 [9170]	5029 [6390]	8610 [8386]	8746 [8746]
R^a	1,2206	1,2236	1,2282	1,2330	1,2316	1,2312	1,2324

^aValores experimentais: $\mu = 0,4997^{43}$, $R = 1,2324^{41}$. Fonte: ELABORADA PELO PRÓPRIO AUTOR

A análise anterior foi baseada na geometria experimental. No presente trabalho também calculamos as propriedades usando as geometrias otimizadas em diferentes níveis de teoria com a base D10. O comprimento de ligação otimizado é dado na última linha da Tabela 2, mostrando um erro de acordo com o experimental de 1%. A partir dos valores na Tabela 2 observamos que o efeito da geometria é mais pronunciado no nível MP4(SDQT), onde a diferença entre os cálculos realizados nas geometrias otimizada e experimental é de aproximadamente 16% para a primeira hiperpolarizabilidade ($\langle\beta\rangle$) e 27% para a segunda hiperpolarizabilidade ($\langle\gamma\rangle$). Nos demais níveis de teoria as diferenças entre os cálculos realizados nas geometrias experimental e otimizada não são significantes.

Também é importante analisarmos o efeito da correlação eletrônica nas propriedades calculadas. Usando a geometria otimizada, os valores HF/D10 foram: $\mu = 0,6860 \text{ ea}_0$, $\langle\alpha\rangle = 22,65 \text{ e}^2\text{a}_0^2\text{E}_h^{-1}$, $\langle\beta\rangle = 52,4 \text{ e}^3\text{a}_0^3\text{E}_h^{-2}$ e $\langle\gamma\rangle = 8385 \text{ e}^4\text{a}_0^4\text{E}_h^{-3}$ e no nível CCSD(T)/D10 iguais a: $\mu = 0,5325 \text{ ea}_0$, $\langle\alpha\rangle = 21,27 \text{ e}^2\text{a}_0^2\text{E}_h^{-1}$, $\langle\beta\rangle = 68,0 \text{ e}^3\text{a}_0^3\text{E}_h^{-2}$ e $\langle\gamma\rangle = 8746 \text{ e}^4\text{a}_0^4\text{E}_h^{-3}$. A correlação eletrônica altera μ em 22%, $\langle\alpha\rangle$ em 6%, $\langle\beta\rangle$ em 29% e $\langle\gamma\rangle$ em 4%. Logo, as correções da correlação eletrônica são mais relevantes para o momento de dipolo e a primeira hiperpolarizabilidade. Em comparação com os valores calculados usando os métodos MP, somente o momento de dipolo apresenta uma maior variação, enquanto as outras propriedades em todos os níveis de teoria apresentam valores próximos. Para a molécula de BH somente é encontrado valor experimental para o momento de dipolo, $\mu = 0,4997 \pm 0,0826 \text{ ea}_0^{43}$, que está em acordo satisfatório com os valores calculados em todos os níveis de teoria, com uma faixa de erro de 6% (CCSD(T)/D10) a 37% (HF/D10).

4.3.2 CO e CS

Para as moléculas de CO e CS, a base de Sadlej, [5s3p2d]²⁴⁻²⁸, foi utilizada como referência. Esta base apresenta um pequeno número de funções e uma boa descrição das propriedades em estudo. O mesmo procedimento aplicado anteriormente para a molécula de BH foi usado aqui, resultando em uma base modificada no carbono e no oxigênio para a molécula de CO e no carbono para a molécula de CS. Para a molécula de CO, primeiramente a base de Sadlej foi parcialmente descontraída resultando na base P0, [6s3p4d], e então, uma função de polarização d ($\xi_d = 0,53063$) foi adicionada apenas no átomo de C levando a base P3,

Tabela 3 e Figura 2. Para a molécula de CS, uma função f ($\xi_f = 0,62317$) foi incluída no átomo de carbono, mantendo-se a base de Sadlej original para o átomo de S, Tabela 4 e Figura 3. As bases modificadas são então representadas por: [6s3p5d/6s3p4d] para C/O na molécula de CO (nomeada como base P3) e [5s3p2d1f/7s5p2d] para C/S na molécula de CS (nomeada como base F3).

As propriedades calculadas são dadas nas Tabelas 5 e 6, respectivamente para as moléculas de CO e CS.

Tabela 3. Ajuste da base para a molécula de CO. Os símbolos P0...P11 representam conjuntos de base distintas construídas pela adição de novas funções a base de Sadlej. Todos os valores das propriedades elétricas estão em unidades atômicas e foram calculados no nível CCSD(T).

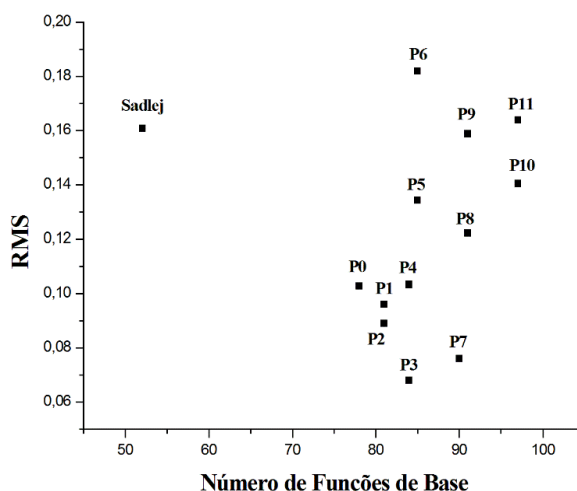
	Base	μ	$\langle\alpha\rangle$	$\langle\beta\rangle$	$\langle\gamma\rangle$	RMS ^a
	Sadlej: [5s3p2d] para C e O	0,0356	13,22	23,4	1579	0,1608
P0	[6s3p4d]	0,0447	13,21	28,1	1423	0,1028
P1	P0 + C: p	0,0531	13,18	27,6	1485	0,0961
P2	P0 + O: p	0,0450	13,20	27,0	1515	0,0890
P3	P0 + C: d	0,0468	13,20	28,1	1536	0,0681
P4	P0 + O: d	0,0470	13,19	27,6	1409	0,1034
P5	P0 + C: f	0,0572	13,15	27,2	1435	0,1342
P6	P0 + O: f	0,0335	13,16	28,1	1417	0,1819
P7	P0 + C: d + O: d	0,0488	13,18	27,7	1510	0,0761
P8	P0 + C: d, f	0,0590	13,14	27,2	1654	0,1222
P9	P0 + C: d + O: f	0,0351	13,15	28,0	1486	0,1587
P10	P0 + C: d + O: d + C: f	0,0601	13,13	26,6	1407	0,1639
P11	P0 + C: d + O: d, f	0,0376	13,13	27,7	1472	0,1404
	Experimental ^{45,52,19}	0,0484	13,0891	30,2	1730	-
	Base de Referência ⁵	0,0514	13,08	26,6	1475	-

^aValores de RMS calculados através da equação (6). Fonte: ELABORADA PELO PRÓPRIO AUTOR

Primeiramente, comparando os valores encontrados usando as geometrias experimentais, ($R(\text{CO}) = 1,1283 \text{ \AA}$ e $R(\text{CS}) = 1,5349 \text{ \AA}$)⁴¹, com os dados disponíveis na literatura, um bom acordo pode ser observado. Para a molécula de CO nossos resultados HF do momento de dipolo, polarizabilidade, primeira e segunda hiperpolarizabilidade estão em

excelente acordo com os valores de $\mu = -0,1052 \text{ ea}_0$, $\langle\alpha\rangle = 12,307 \text{ e}^2\text{a}_0^2\text{E}_h^{-1}$, $\langle\beta\rangle = 24,75 \text{ e}^3\text{a}_0^3\text{E}_h^{-2}$ e $\langle\gamma\rangle = 1008 \text{ e}^4\text{a}_0^4\text{E}_h^{-3}$ obtidos por Maroulis⁵ com uma base extensa [6s4p4d2f]. Lazzeretti⁴⁴ usando a base [9s6p3d1f] obteve os valores de $\langle\alpha\rangle = 12,355 \text{ e}^2\text{a}_0^2\text{E}_h^{-1}$ e $\langle\beta\rangle = 25,444 \text{ e}^3\text{a}_0^3\text{E}_h^{-2}$ que estão em bom acordo com nossos valores HF. Nos estudos de Sekino e Bartlett¹⁶ com a base padrão de Sadlej²⁴⁻²⁸, os seguintes valores foram obtidos: $\gamma_{zzzz} = 1200$, $\gamma_{xxxx} = 920$ e $\gamma_{xxzz} = 360 \text{ e}^4\text{a}_0^4\text{E}_h^{-3}$, que estão notavelmente em acordo com os nossos valores. Para a molécula de CS, apenas resultados HF foram reportados por Maroulis e Bishop³¹ usando uma base muito grande, [9s6p5d2f/9s7p5d2f]. Os valores foram: $\mu = 0,6378 \text{ ea}_0$, $\langle\alpha\rangle = 28,17 \text{ e}^2\text{a}_0^2\text{E}_h^{-1}$ e $\Delta\alpha = 13,07 \text{ e}^2\text{a}_0^2\text{E}_h^{-1}$ e estão em acordo com os dados apresentados na Tabela 6.

Figura 2. Valores de RMS calculados (equação (6)) usando as propriedades elétricas para a molécula de CO. As propriedades de referência μ , $\langle\alpha\rangle$, $\langle\beta\rangle$ e $\langle\gamma\rangle$ foram calculadas no nível CCSD(T)/Pn.



Fonte: ELABORADA PELO PRÓPRIO AUTOR

Os resultados em nosso melhor nível de teoria, CCSD(T), estão em bom acordo com aqueles encontrados na literatura com bases bem maiores. Para a molécula de CO valores de $\mu = 0,0514 \text{ ea}_0$, $\langle\alpha\rangle = 13,08 \text{ e}^2\text{a}_0^2\text{E}_h^{-1}$, $\langle\beta\rangle = 26,6 \text{ e}^3\text{a}_0^3\text{E}_h^{-2}$ e $\langle\gamma\rangle = 1475 \text{ e}^4\text{a}_0^4\text{E}_h^{-3}$ foram obtidos por Maroulis⁵ com a base [9s6p4d3f]. Para CS, os valores de $\mu = 0,7941 \text{ ea}_0$, $\langle\alpha\rangle = 28,87 \text{ e}^2\text{a}_0^2\text{E}_h^{-1}$, $\Delta\alpha = 14,45 \text{ e}^2\text{a}_0^2\text{E}_h^{-1}$ também foram calculados por Maroulis³² com uma base estendida, [9s6p5d2f/9s7p5d2f]. Em ambos os casos, nossos cálculos são mais vantajosos devido ao menor custo computacional. As bases P3 e F3 têm 84 e 67 CGTO, respectivamente, sendo assim menores que àquelas usadas por Maroulis^{5,32}, 136 e 135 CGTO para as moléculas de CO e CS, respectivamente. No caso da molécula de CO, o valor de $\langle\alpha\rangle = 13,16 \text{ e}^2\text{a}_0^2\text{E}_h^{-1}$ foi obtido por

Junqueira e Varandas²⁹ com as bases AVQZ e AV5Z sendo empregadas na extrapolação CBS da energia de correlação no nível de teoria MP2. Este valor difere daquele apresentado na Tabela 5 no nível CCSD(T)/P3 em apenas 0,3%.

Tabela 4. Ajuste da base para a molécula de CS. Os símbolos F1...F6 representam conjuntos de base distintas construídas pela adição de novas funções a base de Sadlej. Todos os valores das propriedades elétricas estão em unidades atômicas e foram calculados no nível CCSD(T).

	Base	μ	$\langle\alpha\rangle$	$\langle\beta\rangle$	$\langle\gamma\rangle$	RMS ^a
	Sadlej: [5s3p2d] para C e [7s5p2d] para S	0,7256	29,16	-	-	0,0293
F1	Sadlej + C: s	0,7248	29,16	-	-	0,0298
F2	Sadlej + C: d	0,7368	29,11	-	-	0,0220
F3	Sadlej + C: f	0,7695	28,89	-	-	0,0005
F4	Sadlej + S: f	0,6869	28,86	-	-	0,0540
F5	Sadlej + C: d + S: d	0,7772	28,82	-	-	0,0048
F6	Sadlej + C: d + S: f	0,6950	28,85	-	-	0,0487
	Experimental ⁵⁵	0,77	-	-	-	-
	Base de Referência ³²	0,7941	28,87	-	-	-

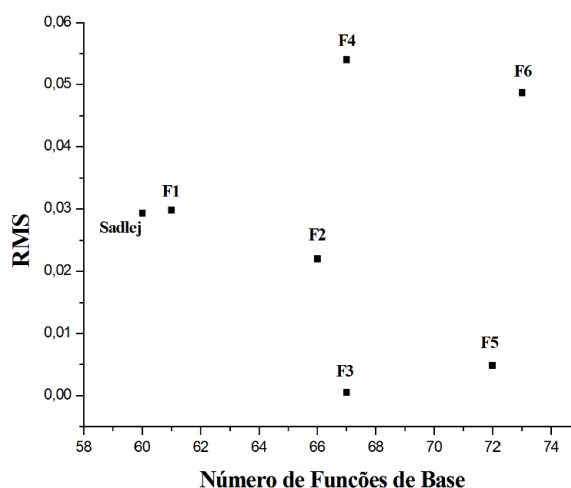
^aValores de RMS calculados através da equação (6). Fonte: ELABORADA PELO PRÓPRIO AUTOR

O papel desempenhado pela otimização da geometria nas propriedades calculadas depende da molécula e do nível de teoria. Para CO, a distância R(CO) varia de 1,1070 (HF) para 1,1469Å (MP4(SDTQ)), em comparação com o valor experimental de 1,1283Å. Isto afeta o momento de dipolo calculado em grande extensão, alterando os valores em 40% no nível HF e em 10 a 25% nos outros níveis de teoria. As propriedades elétricas de maior ordem são menos sensíveis para CO, com diferenças encontradas em torno de 2%. Uma análise similar pode ser feita para a molécula de CS (valores em colchetes na Tabela 6), mas com a primeira hiperpolarizabilidade sendo mais sensível. A maior diferença entre os valores de $\langle\beta\rangle$ calculados usando as geometrias experimental e otimizada foi de 43% no nível MP4(SDTQ)/F3 e de 1 a 20% nos demais níveis de teoria.

Agora, vamos discutir o efeito da correlação eletrônica no cálculo das propriedades. Para a molécula de CO no nível HF/P3 os valores médios foram: $\mu = -0,0617 \text{ ea}_0$, $\langle\alpha\rangle = 12,11 \text{ e}^2\text{a}_0^2\text{E}_h^{-1}$, $\langle\beta\rangle = 25,2 \text{ e}^3\text{a}_0^3\text{E}_h^{-2}$ e $\langle\gamma\rangle = 968 \text{ e}^4\text{a}_0^4\text{E}_h^{-3}$ que podem ser comparados com os resultados CCSD(T)/P3: $\mu = 0,0468 \text{ ea}_0$, $\langle\alpha\rangle = 13,20 \text{ e}^2\text{a}_0^2\text{E}_h^{-1}$, $\langle\beta\rangle = 28,1 \text{ e}^3\text{a}_0^3\text{E}_h^{-2}$ e $\langle\gamma\rangle = 1536 \text{ e}^4\text{a}_0^4\text{E}_h^{-3}$.

Pode-se notar que o efeito da correlação é perceptível para algumas propriedades. O momento de dipolo aumenta em 175% no nível CCSD(T)/P3, com este último em excelente concordância com o experimento: $\mu = 0,0484 \pm 0,0008 \text{ ea}_0^{45}$. O efeito em $\langle\alpha\rangle$ e $\langle\beta\rangle$ foi em torno de 10%, sendo também significativa para $\langle\gamma\rangle$, 58%. Nossos valores calculados para $\langle\alpha\rangle$ e $\langle\beta\rangle$ no nível CCSD(T)/P3 estão em perfeito acordo com os dados experimentais disponíveis para a molécula de CO ($\langle\alpha\rangle = 13,0891 \text{ e}^2\text{a}_0^2\text{E}_h^{-1}$ e $\langle\beta\rangle = 30,2 \pm 3,2 \text{ e}^3\text{a}_0^3\text{E}_h^{-2}$) com erro relativo igual a 0,8% e 7%, respectivamente. Para $\langle\gamma\rangle$ o dado experimental ($\langle\gamma\rangle = 1730 \pm 50 \text{ e}^4\text{a}_0^4\text{E}_h^{-3}$) é 11% menor que nosso valor calculado.

Figura 3. Valores de RMS calculados (equação (6)) usando as propriedades elétricas para a molécula de CS. As propriedades de referência μ e $\langle\alpha\rangle$ foram calculadas no nível CCSD(T)/Fn.



Fonte: ELABORADA PELO PRÓPRIO AUTOR

Para a molécula de CS (Tabela 6), o efeito da correlação eletrônica foi ligeiramente diferente em relação a molécula de CO. Usando a geometria otimizada, os valores calculados no nível HF/F3 foram: $\mu = 0,6485 \text{ ea}_0$, $\langle\alpha\rangle = 27,78 \text{ e}^2\text{a}_0^2\text{E}_h^{-1}$, $\langle\beta\rangle = -16,0 \text{ e}^3\text{a}_0^3\text{E}_h^{-2}$ and $\langle\gamma\rangle = 4441 \text{ e}^4\text{a}_0^4\text{E}_h^{-3}$ e no nível CCSD(T)/F3 os resultados foram: $\mu = 0,7695 \text{ ea}_0$, $\langle\alpha\rangle = 28,89 \text{ e}^2\text{a}_0^2\text{E}_h^{-1}$, $\langle\beta\rangle = -7,0 \text{ e}^3\text{a}_0^3\text{E}_h^{-2}$ e $\langle\gamma\rangle = 6146 \text{ e}^4\text{a}_0^4\text{E}_h^{-3}$. A correlação eletrônica altera o μ em 18%, $\langle\alpha\rangle$ em 4%, $\langle\beta\rangle$ em 56% e $\langle\gamma\rangle$ em 38%. Assim, a correlação eletrônica é bastante importante para todas as propriedades, exceto para a polarizabilidade. Esta mesma tendência foi observada por Maroulis³². No caso da molécula de CS, o único dado experimental disponível na literatura é o momento de dipolo ($\mu = 0,77 \text{ ea}_0$), além do comprimento de ligação (olhar Tabela 6). Nossos cálculos no nível MP4(SDQ)/F3, CCSD/F3 e CCSD(T)/F3 para o momento de dipolo com a

geometria otimizada estão em bom acordo com o experimento para ambas as propriedades como mostrado na Tabela 6.

Tabela 5. Propriedades elétricas calculadas para a molécula de CO usando a base P3. Unidades atômicas são utilizadas para todas as propriedades. O comprimento de ligação otimizado (R/Å) está incluído na última linha. Os valores em colchetes se referem àqueles calculados usando a geometria otimizada.

	HF	MP2	MP3	MP4(SDQ)	MP4(SDTQ)	CCSD	CCSD(T)
μ^a	-0,1027 [-0,0617]	0,1187 [0,1077]	0,0298 [0,0368]	0,0549 [0,0447]	0,0909 [0,0728]	0,0393 [0,0361]	0,0576 [0,0468]
α_{xx}	11,23 [11,11]	11,90 [11,97]	11,60 [11,58]	11,70 [11,75]	11,87 [11,97]	11,70 [11,71]	11,84 [11,89]
α_{zz}	14,49 [14,11]	15,71 [15,98]	15,34 [15,25]	15,48 [15,65]	15,56 [15,95]	15,56 [15,60]	15,66 [15,83]
$\Delta\alpha^a$	3,26 [2,99]	3,81 [4,01]	3,73 [3,67]	3,77 [3,90]	3,69 [3,98]	3,86 [3,89]	3,81 [3,94]
$\langle\alpha\rangle^a$	12,32 [12,11]	13,17 [13,30]	12,85 [12,80]	12,96 [13,05]	13,10 [13,30]	12,99 [13,01]	13,11 [13,20]
β_{zzz}	32,1 [31,8]	30,7 [30,6]	30,6 [30,7]	30,3 [30,2]	29,4 [28,8]	30,9 [31,0]	30,9 [30,8]
β_{zxx}	4,8 [5,1]	7,5 [7,4]	6,8 [6,8]	7,5 [7,5]	8,0 [8,0]	7,7 [7,7]	8,1 [8,0]
$\Delta\beta$	17,7 [16,4]	8,3 [8,5]	10,3 [10,1]	7,9 [7,8]	5,3 [4,7]	7,9 [8,0]	7,9 [6,7]
$\langle\beta\rangle^a$	25,1 [25,2]	27,4 [27,2]	26,4 [26,6]	27,1 [27,1]	27,3 [27,0]	27,7 [27,8]	27,7 [28,1]
γ_{zzzz}	1183 [1166]	1700 [1725]	1589 [1589]	1599 [1806]	1702 [1730]	1718 [1905]	1777 [1920]
γ_{xxxx}	839 [855]	1242 [1244]	1155 [1152]	1127 [1256]	1135 [1222]	1285 [1411]	1291 [1335]
γ_{xxzz}	399 [349]	492 [499]	492 [448]	437 [521]	383 [466]	519 [602]	508 [550]
$\Delta_1\gamma$	1209 [1127]	1609 [1695]	1625 [1504]	1601 [1957]	1714 [1701]	1568 [1877]	1689 [2070]
$\Delta_2\gamma$	-12 [-72]	-7 [-23]	-208 [53]	103 [-66]	542 [156]	-109 [-295]	20 [-44]
$\langle\gamma\rangle^a$	955 [968]	1396 [1407]	1327 [1291]	1271 [1448]	1252 [1371]	1444 [1615]	1450 [1536]
R^a	1,1070	1,1398	1,1237	1,1366	1,1469	1,1306	1,1368

^aValores experimentais: $\mu = 0,0484 \pm 0,0008^{45} / 0,0481^{51}$, $\langle\alpha\rangle = 13,0891^{52}$, $\Delta\alpha = 3,59 \pm 0,07^{50} / 3,58 \pm 0,13^{53} / 3,54^{49} / 3,66 \pm 0,13^{54}$, $\langle\beta\rangle = 30,2 \pm 3,2^{19}$, $\langle\gamma\rangle = 1730 \pm 50^{19}$, $R = 1,1283^{41}$. Fonte: ELABORADA PELO PRÓPRIO AUTOR

Tabela 6. Propriedades elétricas calculadas para a molécula de CS usando a base F3. Unidades atômicas são utilizadas para todas as propriedades. O comprimento de ligação otimizado (R/Å) está incluído na última linha. Os valores em colchetes se referem àqueles calculados usando a geometria otimizada.

	HF	MP2	MP3	MP4(SDQ)	MP4(SDTQ)	CCSD	CCSD(T)
μ^a	0,6212 [0,6485]	0,9010 [0,8855]	0,7996 [0,7993]	0,7949 [0,7702]	0,8349 [0,7908]	0,7844 [0,7704]	0,7986 [0,7695]
α_{xx}	23,57 [23,40]	23,29 [23,41]	23,37 [23,37]	23,35 [23,52]	23,43 [23,74]	23,48 [23,57]	23,59 [23,78]
α_{zz}	36,97 [36,53]	37,86 [38,39]	37,86 [37,86]	37,79 [38,37]	37,46 [38,60]	38,43 [38,75]	38,40 [39,10]
$\Delta\alpha$	13,40 [13,12]	14,57 [14,98]	14,49 [14,49]	14,44 [14,85]	14,03 [14,86]	14,95 [15,18]	14,82 [15,32]
$\langle\alpha\rangle$	28,04 [27,78]	28,15 [28,40]	28,20 [28,20]	28,17 [28,47]	28,11 [28,69]	28,47 [28,63]	28,53 [28,89]
β_{zzz}	-41,3 [-40,9]	-12,7 [-11,0]	-17,3 [-17,3]	-16,1 [-14,9]	-10,9 [-5,3]	-10,8 [-10,6]	-7,2 [-6,4]
β_{zxx}	7,7 [7,1]	-4,3 [-3,4]	1,3 [1,4]	-1,3 [-0,6]	-4,5 [-3,1]	-1,2 [-0,7]	-3,7 [-2,6]
$\Delta\beta$	-64,4 [-62,2]	0,1 [-0,8]	-21,3 [-21,6]	-12,1 [-13,1]	2,6 [3,9]	-7,2 [-8,7]	3,8 [1,3]
$\langle\beta\rangle$	-15,6 [-16,0]	-12,8 [-10,7]	-8,7 [-8,6]	-11,3 [-9,6]	-11,9 [-6,8]	-7,9 [-7,2]	-8,7 [-7,0]
γ_{zzzz}	5396 [5375]	8582 [8612]	7222 [7135]	8072 [8204]	9364 [9226]	8537 [9379]	9699 [9463]
γ_{xxxx}	4005 [3914]	4377 [4428]	4317 [4319]	4258 [4401]	4576 [4284]	4662 [5532]	4833 [4729]
γ_{xxzz}	1617 [1598]	2202 [2221]	1927 [1885]	1981 [2058]	2261 [2033]	2193 [2731]	2348 [2164]
$\Delta_1\gamma$	5019 [5263]	14844 [14786]	10180 [9787]	13128 [13181]	16571 [16641]	13542 [14204]	16807 [15966]
$\Delta_2\gamma$	-302 [-301]	-252 [-283]	-26 [142]	442 [257]	376 [1310]	39 [-1477]	444 [1208]
$\langle\gamma\rangle$	4509 [4441]	5813 [5861]	5288 [5239]	5470 [5635]	6122 [5757]	5948 [7011]	6396 [6146]
R^a	1,5220	1,5491	1,5351	1,5521	1,5728	1,5440	1,5552

^aValores experimentais: $\mu = 0,77^{55}$, $R = 1,5349^{41}$. Fonte: ELABORADA PELO PRÓPRIO AUTOR

4.3.3 N₂

A base de Sadlej²⁴⁻²⁸ [5s3p2d] foi também usada como referência nos estudos da molécula de N₂. Esta base foi modificada pela adição de uma função f ($\xi_s=1,09492$), com a base final, nomeada como J5, Tabela 7 e Figura 4, sendo representada por [5s3p2d1f]. Os resultados obtidos para a molécula de N₂ com a base J5 em diferentes níveis de teoria são mostrados na Tabela 8.

Todos os cálculos encontrados na literatura foram realizados na geometria experimental ($R = 1,0977\text{Å}$)⁴¹. No presente estudo, também realizamos cálculos na geometria otimizada em cada nível de teoria dado na Tabela 8.

Tabela 7. Ajuste da base para a molécula de N₂. Os símbolos J1...F9 representam conjuntos de base distintas construídas pela adição de novas funções a base de Sadlej. Todos os valores das propriedades elétricas estão em unidades atômicas e foram calculados no nível CCSD(T).

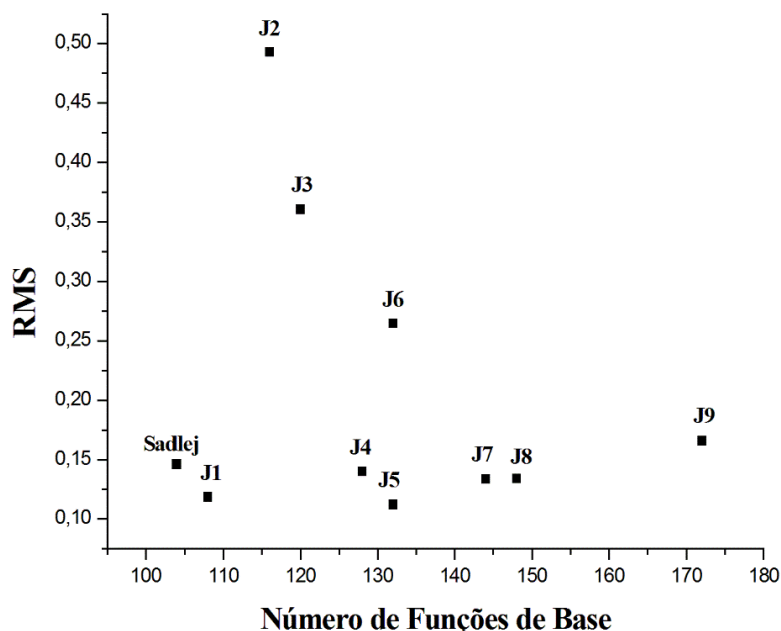
	Base	μ	$\langle\alpha\rangle$	$\langle\beta\rangle$	$\langle\gamma\rangle$	RMS ^a
	Sadlej	-	12,04	-	1105	0,1461
J1	Sadlej + N: s	-	12,04	-	1069	0,1186
J2	Sadlej + N: p	-	11,94	-	278	0,4929
J3	Sadlej + N: s, p	-	11,94	-	450	0,3603
J4	Sadlej + N: d	-	11,90	-	1098	0,1399
J5	Sadlej + N: f	-	11,87	-	1062	0,1121
J6	Sadlej + N: s, p, p	-	11,90	-	1260	0,2647
J7	Sadlej + N: s, p, d	-	11,82	-	1090	0,1335
J8	Sadlej + N: s, p, f	-	11,79	-	1091	0,1342
J9	Sadlej + N: s, p, d, f	-	11,70	-	1132	0,1658
	Experimental ^{47,19}	-	11,74	-	917	
	Base de Referência ³⁰	-	11,77	-	927	

^aValores de RMS calculados através da equação (6). Fonte: ELABORADA PELO PRÓPRIO AUTOR

Os resultados HF para a polarizabilidade, anisotropia e segunda hiperpolarizabilidade estão em bom acordo com os valores de $\langle\alpha\rangle = 11,54 e^2a_0^2E_h^{-1}$, $\Delta\alpha = 5,1688 e^2a_0^2E_h^{-1}$ e $\langle\gamma\rangle = 714 e^4a_0^4E_h^{-3}$ obtidos por Maroulis³⁰ com a base [7s5p4d3f]. O mesmo autor também apresentou

cálculos com uma base ligeiramente menor⁴⁵, [6s4p3d1f], obtendo os valores de $\langle\alpha\rangle = 11,51 e^2 a_0^2 E_h^{-1}$, $\Delta\alpha = 5,17 e^2 a_0^2 E_h^{-1}$ e $\langle\gamma\rangle = 665 e^4 a_0^4 E_h^{-3}$, os quais também estão em bom acordo com dados HF do presente trabalho. O melhor nível de teoria usado neste trabalho, CCSD(T)/J5, também dá valores em acordo com aqueles obtidos por Maroulis³⁰ com a base [10s7p6d4f]: $\langle\alpha\rangle = 11,7709 e^2 a_0^2 E_h^{-1}$, $\Delta\alpha = 4,6074 e^2 a_0^2 E_h^{-1}$ e $\langle\gamma\rangle = 927 e^4 a_0^4 E_h^{-3}$. O valor de $\langle\alpha\rangle = 11,50 e^2 a_0^2 E_h^{-1}$ foi obtido por Junqueira e Varandas²⁹ com a extrapolação USTE da energia de correlação e Karton e Martin⁴⁶ com um protocolo para extrapolar a energia HF. Estes valores também estão em acordo com aqueles obtidos neste trabalho. O efeito da otimização da geometria no cálculo das propriedades elétricas não foi muito pronunciado, como pode ser visto nos valores em colchetes na Tabela 8. No nível HF/J5 o efeito da estrutura nas propriedades foi menor que 7% e no nível mais sensível, MP4(SDQT)/J5, a menor alteração no comprimento de ligação leva a uma variação de 25% em $\Delta_1\gamma$. As outras propriedades são também mais sensíveis ao nível de teoria (olhar Tabela 8). Diferente das moléculas polares, a correlação eletrônica não tem um papel significativo no cálculo das propriedades da molécula de N₂.

Figura 4. Valores de RMS calculados (equação (6)) usando as propriedades elétricas para a molécula de N₂. As propriedades de referência $\langle\alpha\rangle$ e $\langle\gamma\rangle$ foram calculadas no nível CCSD(T)/Jn.



Fonte: ELABORADA PELO PRÓPRIO AUTOR

Considerando os valores calculados usando as geometrias otimizadas, encontramos os valores de $\langle\alpha\rangle = 11,13 e^2 a_0^2 E_h^{-1}$, $\Delta\alpha = 4,98 e^2 a_0^2 E_h^{-1}$ e $\langle\gamma\rangle = 694 e^4 a_0^4 E_h^{-3}$ no nível HF/J5 e de

$\langle\alpha\rangle = 11,87 \text{ e}^2\text{a}_0^2\text{E}_h^{-1}$, $\Delta\alpha = 4,97 \text{ e}^2\text{a}_0^2\text{E}_h^{-1}$ e $\langle\gamma\rangle = 1062 \text{ e}^4\text{a}_0^4\text{E}_h^{-3}$ no nível CCSD(T)/J5. Em geral, nossos resultados em todos os níveis de teoria para a polarizabilidade estão em excelente acordo com o valor experimental de $\langle\alpha\rangle = 11,74 \text{ e}^2\text{a}_0^2\text{E}_h^{-1}$ ⁴⁷, principalmente aqueles obtidos a partir dos níveis correlacionados MP2, MP4(SDTQ) e CCSD(T). Além disso, em todos os níveis correlacionados, a anisotropia ($\Delta\alpha$) calculada possui uma diferença de 5% a partir do valor experimental⁴⁸⁻⁵⁰. Similar acordo é previsto para $\langle\gamma\rangle$, com o maior desvio encontrado sendo de 15% no nível CCSD(T)/J5.

Tabela 8. Propriedades elétricas calculadas para a molécula de N₂ usando a base J5. Unidades atômicas são utilizadas para todas as propriedades. O comprimento de ligação otimizado (R/Å) está incluído na última linha. Os valores em colchetes se referem àqueles calculados usando a geometria otimizada.

	HF	MP2	MP3	MP4(SDQ)	MP4(SDTQ)	CCSD	CCSD(T)
α_{xx}	9,68	9,99	9,88	9,94	10,09	9,99	10,11
	[9,47]	[10,16]	[9,89]	[10,03]	[10,25]	[10,04]	[10,21]
α_{zz}	15,02	14,35	14,65	14,78	14,97	14,74	14,89
	[14,45]	[14,79]	[14,67]	[15,03]	[15,46]	[14,89]	[15,18]
$\Delta\alpha^a$	5,34	4,36	4,77	4,83	4,88	4,75	4,79
	[4,98]	[4,63]	[4,78]	[5,00]	[5,21]	[4,85]	[4,97]
$\langle\alpha\rangle^a$	11,46	11,45	11,47	11,56	11,72	11,57	11,70
	[11,13]	[11,70]	[11,49]	[11,70]	[11,99]	[11,66]	[11,87]
γ_{zzzz}	785	1189	1011	1117	1180	1223	1281
	[754]	[1256]	[1052]	[1022]	[1169]	[1214]	[1353]
γ_{xxxx}	667	768	818	686	835	755	909
	[634]	[794]	[816]	[852]	[912]	[837]	[902]
γ_{xxzz}	268	341	321	316	392	313	391
	[256]	[356]	[404]	[400]	[389]	[312]	[388]
$\Delta_1\gamma$	494	1517	724	1554	1377	1589	1379
	[492]	[1659]	[1104]	[1502]	[1026]	[1229]	[1616]
$\Delta_2\gamma$	-158	-91	-99	-93	-337	97	-155
	[-147]	[-86]	[-556]	[-311]	[-255]	[179]	[-73]
$\langle\gamma\rangle^a$	727	921	895	842	995	898	1053
	[694]	[960]	[969]	[1022]	[1032]	[939]	[1062]
R^a	1,0728	1,1231	1,0987	1,1100	1,1201	1,1056	1,1120

^aValores experimentais: $\langle\alpha\rangle = 11,74$ ⁴⁷, $\Delta\alpha = 4,70$ ⁵⁰ / $4,45 \pm 0,13$ ⁴⁸ / $4,66$ ⁴⁹ / $4,593$ ⁴⁹, $\langle\gamma\rangle = 917 \pm 5$ ¹⁹, $R = 1,09768$ ⁴¹.

Fonte: ELABORADA PELO PRÓPRIO AUTOR

4.4 CONCLUSÕES

Neste trabalho, funções de base padrão para os átomos de H, B, C, N, O e S foram modificadas para reproduzir com precisão os valores das propriedades elétricas para as moléculas de BH, CO, CS e N₂. As bases ajustadas foram testadas em diferentes níveis de teoria, incluindo HF, MPn (até MP4(SDTQ)) e CCSD(T), dando resultados satisfatórios para a maioria dos métodos e propriedades. A base final encontrada para BH foi [5s3p/8s5p5d] (H/B), que deu um RMS de 0,19 relativo aos dados de referência para μ , $\langle\alpha\rangle$, $\langle\beta\rangle$ e $\langle\gamma\rangle$. Para as outras moléculas as seguintes bases foram propostas baseadas nos menores valores de RMS: [6s3p5d/6s3p4d] (C/O), [5s3p2d1f/7s5p2d] (C/S) e [5s3p2d1f] (N). Em geral, estas bases são menores que aquelas encontradas na literatura e fornecem valores para as propriedades elétricas em acordo satisfatório com os dados experimentais e com outros dados teóricos disponíveis na literatura. Os resultados no nível CCSD(T) estão em melhor acordo com os valores experimentais, independentemente da molécula considerada. Considerando a molécula de CO, para a qual dados experimentais para a maioria das propriedades elétricas são encontrados, os seguintes desvios relativos foram calculados no nível CCSD(T)/P3 para o momento de dipolo, polarizabilidade, anisotropia, primeira e segunda hiperpolarizabilidades, respectivamente: 19%, 0,2%, 6%, 8% e 16%. Para a mesma molécula, nos níveis MP2/P3 e MP4(SDQT)/P3 os valores calculados também estão em acordo com os dados experimentais, principalmente para $\langle\alpha\rangle$ e $\langle\beta\rangle$, onde o erro foi menor que 10%. Quando os resultados para molécula de N₂ são analisados, encontramos que o nível MP2/J5 foi muito adequado para descrever $\langle\alpha\rangle$ e $\langle\gamma\rangle$, com erros relativos de 2% e 0,4%, respectivamente. Assim, as bases apresentadas no presente trabalho podem ser usadas no nível MP2 para se calcular propriedades elétricas de moléculas grandes, onde os métodos MP4 e CC tornam-se inviáveis.

4.5 REFERÊNCIAS

¹DELAIRE, J. A.; NAKATANI, K. *Chemical Reviews*, v. 100, p. 1817-1845, 2000.

- ²GONZALEZ, M.; MARTIN, N.; SEGURA, J. L.; SEOANE, C.; GARIN, J.; ORDUNA, J.; ALCALA, R.; SANCHEZ, C.; VILLACAMPA, B. *Tetrahedron Letters*, v. 40, p. 8599-8602, 1999.
- ³LEDOUX, I.; ZYSS, J.; BARNI, E.; BAROLO, C.; DIULGHEROFF, N.; QUAGLIOTTO, P.; VISCARDI, G. *Synthetic Metals*, v. 115, p. 213-217, 2000.
- ⁴COSTA, M. F.; FONSECA, T. L.; AMARAL, O. A. V.; CASTRO, M. A. *Physics Letters A*, v. 263, p. 186-192, 1999.
- ⁵MAROULIS, G. *Journal of Physical Chemistry*, v. 100, p. 13466-13473, 1996.
- ⁶MAROULIS, G. *Journal of Chemical Physics*, v. 108, p. 5432-5448, 1998.
- ⁷MAROULIS, G. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, v. 633, p. 177-197, 2003.
- ⁸VELA, A.; GAZQUEZ, J. L. *Journal of the American Chemical Society*, v. 112, p. 1490-1492, 1990.
- ⁹HEADLEY, A. D. *Journal of the American Chemical Society*, v. 109, p. 2347-2348, 1987.
- ¹⁰HEHRE, W. J.; PAU, C. F.; HEADLEY, A. D.; TAFT, R. W.; TOPSOM, R. D. *Journal of the American Chemical Society*, v. 108, p. 1711-1712, 1986.
- ¹¹NAGLE, J. K. *Journal of the American Chemical Society*, v. 112, p. 4741-4747, 1990.
- ¹²MAROULIS, G. *Chemical Physics Letters*, v. 318, p. 181-189, 2000.
- ¹³MILLER, T. M.; BEDERSON, B. *Advances in Atomic Molecular Physics*, v. 25, p. 37-60, 1988.
- ¹⁴WARD, J. F.; MILLER, C. K. *Physical Review A*, v. 19, p. 826-833, 1979.
- ¹⁵LIU, S. Y.; DYKSTRA, C. E. *The Journal of Physical Chemistry*, v. 91, p. 1749-1754, 1987.
- ¹⁶SEKINO, H.; BARTLETT, R. J. *The Journal of Chemical Physics*, v. 98, p. 3022-3037, 1993.
- ¹⁷SPACKMAN, M. A. *The Journal of Physical Chemistry*, v. 93, p. 7594-7603, 1989.
- ¹⁸DYKSTRA, C. E.; LIU, S. Y.; MALIK, D. J. *Advances in Chemical Physics*, v. 75, p. 37-111, 1989.
- ¹⁹SHELTON, D. P.; RICE, J. E. *Chemical Reviews*, v. 94, p. 3-29, 1994.
- ²⁰COSTA, M. F.; RIBEIRO, M. C. C. *Química Nova*, v. 29, p. 1266-1269, 2006.
- ²¹INGAMELLS, V. E.; PAPADOPOULOS, M. G.; HANDY, N. C.; WILLETTS, A. *The Journal of Chemical Physics*, v. 109, p. 1845-1859, 1998.
- ²²JASZUNSKI, M.; ROOS, B. O. *Molecular Physics*, v. 52, p. 1209-1224, 1984.
- ²³ROOS, B. O.; SADLEJ, A. *The Journal of Chemical Physics*, v. 94, p. 43-53, 1985.
- ²⁴SADLEJ, A. J. *Collection of Czechoslovak Chemical Communications*, v. 53, p. 1995-2016, 1988.
- ²⁵SADLEJ, A. J. *Theoretica Chimica Acta*, v. 81, p. 45-63, 1991.

- ²⁶SADLEJ, A. J. *Theoretica Chimica Acta*, v. 79, p. 123-140, 1991.
- ²⁷SADLEJ, A. J. *Theoretica Chimica Acta*, v. 81, p. 339-354, 1992.
- ²⁸SADLEJ, A. J.; URBAN, M. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, v. 80, p. 147-171, 1991.
- ²⁹JUNQUEIRA, G. M. A.; VARANDAS, A. J. C. *The Journal of Physical Chemistry A*, v. 112 p. 10413-10419, 2008.
- ³⁰MAROULIS, G. *The Journal of Chemical Physics*, v. 118, p. 2673-2687, 2003.
- ³¹MAROULIS, G.; BISHOP, D. M. *Chemical Physics*, v. 96, p. 409-418, 1985.
- ³²MAROULIS, G.; MAKRIS, C.; XENIDES, D.; KARAMANIS, P. *Molecular Physics*, v. 98, p. 481-491, 2000.
- ³³MAROULIS, G. *Chemical Physics Letters*, v. 289, p. 403-411, 1998.
- ³⁴MAROULIS, G. *The Journal of Chemical Physics*, v. 111, p. 583-591, 1999.
- ³⁵MAROULIS, G. *The Journal of Chemical Physics*, v. 113, p. 1813-1820, 2000.
- ³⁶McLEAN, A. D.; YOSHIMINE, M. *The Journal of Chemical Physics*, v. 47, p. 1927, 1967.
- ³⁷BUCKINGHAM, A. D.; ORR, B. J. *Quartely Reviews, Chemical Society*, v. 21, p. 195, 1967.
- ³⁸KURTZ, H. A.; STEWART, J. J. P.; DIETER, K. M. *Journal of Computational Chemistry*, v. 11, p. 82-87, 1990.
- ³⁹FRISCH, M. J.; et al., *GAUSSIAN 2003 (Revision D.01)*, Pittsburgh PA: Gaussian Inc., 2003.
- ⁴⁰BARONE, V. *Recent Advances in Density Functional Methods (Part 1)*. Singapore: World Scientific, 1995.
- ⁴¹HUBER, K. P.; HERZBERG, G. *Molecular Spectra and Molecular Structure IV, Constants of Diatomic Molecules*. Van Nostrand-Reinhold, New York: 1979.
- ⁴²LARSEN, H.; HÄTTIG, C.; OLSEN, J.; JØRGENSEN, P. *Chemical Physics Letters*, v. 291, p. 536-546, 1998.
- ⁴³THOMSON, R.; DALBY, F. W. *Canadian Journal of Physics*, v. 47, p. 1155, 1969.
- ⁴⁴LAZZERETTI, P.; ZANASI, R. *The Journal of Chemical Physics*, v. 74, p. 5216-5224, 1981.
- ⁴⁵MEERTS, W. L.; DELEEuw, F. H.; DYMANUS, A. *Chemical Physics*, v. 22, p. 319-324, 1977.
- ⁴⁶KARTON, A.; MARTIN, J. M. L. *Theoretical Chemistry Accounts*, v. 115, p. 330-333, 2006.
- ⁴⁷KUMAR, A.; MEATH, W. J. *Theoretica Chimica Acta*, v. 82, p. 131-152, 1992.
- ⁴⁸ALMS, G. R.; BURNHAM, A. K.; FLYGARE, W. H. *The Journal of Chemical Physics*, v. 63, p. 3321-3326, 1975.
- ⁴⁹ASAWAROENGCHAI, C.; ROSENBLATT, G. M. *The Journal of Chemical Physics*, v. 72 p. 2664-2669, 1980.

- ⁵⁰BRIDGE, N. J.; BUCKINGHAM, A. D. *Proceedings of the Royal Society of London A*, v. 295, p. 334, 1966.
- ⁵¹MUENTER, J. S. *Journal of Molecular Spectroscopy*, v. 55, p. 490-491, 1975.
- ⁵²PARKER, G. A.; PACK, R. *The Journal of Chemical Physics*, v. 64, p. 2010-2012, 1976.
- ⁵³BAAS, F.; VANDENHOUT, K. D. *Physica A*, v. 95, p. 597-601, 1979.
- ⁵⁴KLING, H.; HUTTNER, W. *Chemical Physics*, v. 90, p. 207-214, 1984.
- ⁵⁵WINNEWISSER, G.; COOK, R. L. *Journal of Molecular Spectroscopy*, v. 28, p. 266, 1968.

5 FUNÇÕES DE BASE GAUSSIANAS PARA O CÁLCULO *AB INITIO* DE PROPRIEDADES ONL DE MOLÉCULAS POLIATÔMICAS

Neste trabalho, funções de base para os átomos de H, C, N e O foram ajustadas para se obter propriedades elétricas de moléculas diatômicas. O momento de dipolo, polarizabilidade e primeira hiperpolarizabilidade foram calculados para H₂, CH⁺, CN⁻ e CO. Uma metodologia sequencial foi usada, onde a base para o H é primeiramente ajustada e então usada para ajustar a base para o C no cátion CH⁺ e assim em diante. As bases finais foram: (7s2p1d)→[3s2p1d] para H e (9s5p2d)→[5s3p2d] para C e O. No caso do átomo de N, a melhor base encontrada foi (9s5p1d)→[5s3p1d], onde somente um conjunto de funções de polarização d foi necessário. As bases atômicas ajustadas foram posteriormente utilizadas para o cálculo de geometria e propriedades elétricas de 36 derivados do benzeno monossustituídos e dissustituídos por grupos doadores e receptores de elétrons (push-pull) ligados nas posições orto, meta e para. Os resultados foram satisfatórios para a maioria das moléculas. Por exemplo, no caso da p-nitroanilina, um importante derivado do benzeno push-pull, a primeira hiperpolarizabilidade prevista foi de $9,4 \times 10^{-30}$ e.s.u. que está em excelente acordo com o valor experimental, $9,2 \times 10^{-30}$ e.s.u.. Além das propriedades elétricas, nossas bases também dão boas geometrias para as moléculas poliatômicas com um custo computacional razoável. Assim, os resultados apresentados neste trabalho sugerem o uso da nossa base modificada para o cálculo de geometria e propriedades elétricas (linear e não-linear) de derivados do benzeno com grupo doadores e receptores de elétrons.

5.1 INTRODUÇÃO

A investigação de materiais moleculares que têm propriedades ópticas não-lineares (ONL) tem sido objeto de intensivos estudos por causa de sua potencial aplicação tecnológica, tais como na indústria de telecomunicações, tecnologia laser e no desenvolvimento de fibras ópticas. Estes materiais interagem com campos eletromagnéticos gerando novos campos, alterados em frequência ou fase¹⁻³. A interação da luz ou outros campos eletromagnéticos com uma molécula pode polarizar a distribuição de carga e alterar o campo propagado. A resposta linear deste campo é a polarizabilidade molecular e as respostas não-lineares são representadas

pelas hiperpolarizabilidades moleculares⁴. O desenvolvimento de dispositivos ópticos, conversores de frequência e moduladores eletroópticos são exemplos de usos potenciais destes materiais⁵. Além das aplicações tecnológicas, as propriedades elétricas moleculares são também importantes para a interpretação de uma ampla faixa de fenômenos, desde interações intermoleculares a processos ópticos não-lineares⁶⁻⁹. Estas propriedades também estão relacionadas a aspectos intrínsecos da estrutura eletrônica tais como maciez/dureza¹⁰, acidez/basicidade^{11,12} e potencial de ionização^{11,12}.

Em geral, a determinação experimental de propriedades elétricas é uma tarefa difícil^{13,14} e, assim, métodos teóricos baseados na mecânica quântica tornam-se uma útil alternativa para se resolver este problema e auxiliar os experimentalistas¹⁵⁻¹⁷. Vários autores têm obtido sucesso com o cálculo de valores confiáveis para estas propriedades. Sadlej e colaboradores¹⁸⁻²² reportaram em uma série de trabalhos novas bases obtidas a partir do método de polarização da base, adequado para cálculos correlacionados de alta precisão de propriedades elétricas de moléculas pequenas. Neogrady e colaboradores²³ apresentaram um estudo do momento de dipolo e polarizabilidade do ânion CN^- e Maroulis e colaboradores^{7,24,25} também reportaram valores calculados precisos de polarizabilidade e hiperpolarizabilidades das moléculas de H_2 , N_2 e CO . Recentemente, Paschoal e colaboradores²⁶ apresentaram um estudo *ab initio* a respeito do cálculo de propriedades elétricas para as moléculas de BH , CO , CS e N_2 , definindo novas funções de base atômicas.

Com relação as propriedades ONL moleculares, é reconhecido que compostos orgânicos com elétrons π deslocalizados apresentam respostas ONL intensificadas, com o interesse em tais sistemas aumentando consideravelmente nos últimos anos²⁷⁻³¹. O desenvolvimento de materiais orgânicos com potencial aplicação em ONL envolve diferentes ramos da ciência tais como Física, Química e Engenharia. Os cálculos de Química Quântica também têm sido de grande importância no estudo destes sistemas, principalmente no que diz respeito a estrutura eletrônica e a efeitos de polarização destes compostos³⁰. Sistemas com grupos doadores e receptores representam uma importante classe de cromóforos com propriedades ONL^{32,33}, sendo a p-nitroanilina a molécula mais reconhecida.

Em geral, as propriedades elétricas são fortemente dependentes do método teórico. Assim, métodos altamente correlacionadas com funções de base estendidas dão usualmente resultados satisfatórios. Entretanto, tais níveis de teoria são restritos a sistemas relativamente pequenos. Uma alternativa é desenvolver uma base adequada de forma a se obter a precisão desejada com um baixo custo computacional^{34,35}. Logo, a construção de uma base relativamente pequena, flexível e adequadamente polarizada é muito relevante para o cálculo de propriedades

elétricas de moléculas poliatômicas grandes. Neste trabalho, apresentamos novas bases Gaussianas atômicas para cálculos *ab initio* do momento de dipolo, polarizabilidade e hiperpolarizabilidades de moléculas orgânicas derivadas do benzeno substituído por grupos doadores e receptores de elétrons. Os sistemas diatômicos H₂, CH⁺, CN⁻ e CO foram usados primeiramente para o ajuste da base, uma vez que estas moléculas têm sido alvo de estudos como sistemas modelo para se avaliar a performance dos diferentes níveis de teoria^{7-9,24,25,36-41}. Os valores teóricos e experimentais disponíveis na literatura para estes sistemas diatômicos constituem um importante banco de dados a ser utilizado no ajuste e construção de novos conjuntos de funções de base.

5.2 METODOLOGIA TEÓRICA

A energia de interação de uma molécula com um campo elétrico externo pode ser escrita como uma série de coeficientes identificados como momentos multipolo permanente e polarizabilidades. Segundo McLean e Yoshimine⁴², quando uma molécula linear é colocada na presença de um campo elétrico externo sua energia é modificada de acordo com a equação (1)⁸.

$$\begin{aligned}
 E^p = E^0 &- \mu_\alpha F_\alpha - (1/3)\Theta_{\alpha\beta} F_\alpha F_\beta - (1/15)\Omega_{\alpha\beta\gamma} F_\alpha F_\beta F_\gamma - (1/105)\Phi_{\alpha\beta\gamma\delta} + \dots - \\
 &- (1/2)\alpha_{\alpha\beta} F_\alpha F_\beta - (1/3)A_{\alpha,\beta\gamma} F_\alpha F_\beta F_\gamma - (1/6)C_{\alpha\beta,\gamma\delta} F_\alpha F_\beta F_\gamma F_\delta - (1/15)E_{\alpha,\beta\gamma\delta} F_\alpha F_\beta F_\gamma F_\delta + \dots \\
 &+ \dots - (1/6)\beta_{\alpha\beta\gamma} F_\alpha F_\beta F_\gamma - (1/6)B_{\alpha\beta,\gamma\delta} F_\alpha F_\beta F_\gamma F_\delta + \dots - (1/24)\gamma_{\alpha\beta\gamma\delta} F_\alpha F_\beta F_\gamma F_\delta + \dots
 \end{aligned} \quad (1)$$

onde F_α , $F_{\alpha\beta}$, etc., são o campo, o gradiente do campo, etc. na origem. E^0 e μ_α são a energia e o momento de dipolo permanente. As quantidades $\alpha_{\alpha\beta}$, $\beta_{\alpha\beta\gamma}$, $\gamma_{\alpha\beta\gamma\delta}$ são a polarizabilidade, a primeira e a segunda hiperpolarizabilidades. Os subscritos representam as coordenadas Cartesianas.

Na presença de um campo elétrico homogêneo a equação (1) é reduzida para a equação (2)^{8,43}.

$$E^p = E^0 - \mu_\alpha F_\alpha - (1/2)\alpha_{\alpha\beta} F_\alpha F_\beta - (1/6)\beta_{\alpha\beta\gamma} F_\alpha F_\beta F_\gamma - (1/24)\gamma_{\alpha\beta\gamma\delta} F_\alpha F_\beta F_\gamma F_\delta + \dots \quad (2)$$

onde $E^p = E(F_x, F_y, F_z)$, denotam a energia da molécula na presença de um campo homogêneo com as componentes F_x, F_y, F_z .

Segundo o método do campo finito (FF)⁴⁴, os momentos multipolo e as polarizabilidades das moléculas diatômicas podem ser obtidas a partir de diferenciações numéricas da energia calculada na presença de diferentes intensidades de campos elétricos aplicados, como dado pela equação (3)⁸.

$$\mu_z = (256D_z(F) - 40D_z(2F) + D_z(4F))/(180F) \quad (3a)$$

$$\alpha_{zz} = (1024S_z(F) - 80S_z(2F) + S_z(4F))/(360F^2) \quad (3b)$$

$$\alpha_{xx} = (1024S_x(F) - 80S_x(2F) + S_x(4F))/(360F^2) \quad (3c)$$

$$\beta_{zzz} = (-64D_z(F) + 34D_z(2F) - D_z(4F))/(24F^3) \quad (3d)$$

$$\beta_{zzx} = (32D_{xz}(F) - D_{xz}(2F))/(12F^3) \quad (3e)$$

$$\gamma_{zzzz} = (-256S_z(F) + 68S_z(2F) - S_z(4F))/(24F^4) \quad (3f)$$

$$\gamma_{xxxx} = (-256S_x(F) + 68S_x(2F) - S_x(4F))/(24F^4) \quad (3g)$$

$$\gamma_{xxzz} = (64S_{xz}(F) - S_{xz}(2F))/(12F^4) \quad (3h)$$

onde,

$$S_z(F) = (2E^0 - E(0,0,F) - E(0,0,-F) + E(0,0,F))/2 \quad (4a)$$

$$D_z(F) = (E(0,0,-F) - E(0,0,F))/2 \quad (4b)$$

$$S_x(F) = (E^0 - E(F,0,0)) \quad (4c)$$

$$S_{xz}(F) = (-2E^0 - E(F,0,F) - E(F,0,-F) + E(0,0,F) + E(0,0,-F) + 2E(F,0,0))/2 \quad (4d)$$

$$D_{xz}(F) = (-E(F,0,F) + E(F,0,-F) + E(0,0,F) - E(0,0,-F))/2 \quad (4e)$$

Também calculamos os valores médios e as anisotropias para algumas propriedades das moléculas diatômicas, como definido pela equação (5)^{8,43}.

$$\langle \alpha \rangle = (\alpha_{zz} + 2\alpha_{xx})/3 \quad (5a)$$

$$\Delta\alpha = \alpha_{zz} - \alpha_{xx} \quad (5b)$$

$$\langle\beta\rangle = (3/5)(\beta_{zzz} + 2\beta_{zxx}) \quad (5c)$$

$$\Delta\beta = \beta_{zzz} - 3\beta_{zxx} \quad (5d)$$

$$\langle\gamma\rangle = (3\gamma_{zzzz} + 8\gamma_{xxxx} + 12\gamma_{xxzz})/15 \quad (5e)$$

$$\Delta_1\gamma = 3\gamma_{zzzz} - 4\gamma_{xxxx} + 3\gamma_{xxzz} \quad (5f)$$

$$\Delta_2\gamma = \gamma_{zzzz} + \gamma_{xxxx} - 6\gamma_{xxzz} \quad (5g)$$

No presente trabalho todas as propriedades para as moléculas diatômicas foram calculadas aplicando-se fracos campos elétricos homogêneos de 0,005 (F), 0,01 (2F) e 0,02 e⁻¹a₀⁻¹E_h (4F) (os fatores de conversão são apresentados no Apêndice). Cálculos em vários níveis de teoria foram realizados, incluindo Hartree-Fock (HF), Teoria de Perturbação de Möller-Plesset (MP2, MP3, MP4(SDQ) e MP4(SDTQ)) e coupled-cluster (CCSD and CCSD(T)) usando o programa GAUSSIAN 03⁴⁵.

Funções de base Gaussianas contraídas (CGTO) foram usadas nos cálculos, modificadas pela adição de funções extras. O procedimento geral para o ajuste dos expoentes (ξ) das funções Gaussianas está descrito abaixo:

1. Seleção de uma base de referência. No presente trabalho, a base duplo-zeta (DZ) de Dunning⁴⁶ foi escolhida, a qual é representada pelo esquema (9s5p/4s)→[4s2p/2s] para os átomos C, N, O/H;
2. A base selecionada foi descontraída e, então, novas funções com o mesmo momento angular das funções já existentes foram adicionadas.
3. Ajuste dos expoentes das novas funções minimizando a energia molecular no nível Hartree-Fock.
4. A base é contraída novamente seguindo o protocolo descrito na ref. [47] e, então, novas funções de polarização e difusas são adicionadas.
5. Ajuste dos expoentes das funções de polarização e difusas minimizando a energia molecular no nível HF.
6. Otimização da geometria e cálculo das propriedades no nível CCSD(T).
7. Comparação dos valores com dados de referência, calculando o RMS como na equação (6).

$$RMS = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left(\frac{P_i - P_i^R}{P_i^R} \right)^2} \quad (6)$$

onde P_i é a propriedade elétrica e P_i^R seu valor de referência. As propriedades usadas aqui, quando disponíveis, foram o momento de dipolo, a polarizabilidade, a primeira e segunda hiperpolarizabilidades. As etapas 4 e 7 são repetidas até que o RMS atinja o limite estabelecido, usualmente abaixo de 1,0.

A base final obtida para os átomos nas moléculas diatômicas foram posteriormente usadas no cálculo de geometrias e propriedades elétricas para derivados push-pull do benzeno. Os níveis de teoria HF, DFT (B3LYP) e MP2 foram aplicados para calcular o momento de dipolo, a polarizabilidade média (eq. 7) e a primeira hiperpolarizabilidade total (eq. 8)⁴⁸.

$$\langle \alpha \rangle = \frac{1}{3} (\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}) \quad (7)$$

$$\langle \beta \rangle = \sqrt{\beta_x^2 + \beta_y^2 + \beta_z^2} \quad (8)$$

onde⁴⁸

$$\beta_i = \beta_{iii} + \sum_{i \neq k} (\beta_{ikk} + \beta_{kik} + \beta_{kki}) \quad (9)$$

Onde i e j estão relacionadas as direções Cartesianas x , y e z . Todos os cálculos para as moléculas poliatômicas foram realizados no programa GAUSSIAN 03⁴⁵.

5.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.3.1 Desenvolvimento da base

Os sistemas diatômicos usados no desenvolvimento da função de base foram H_2 , CH^+ , CN^- e CO . Aplicamos o protocolo descrito na última seção de forma sequencial, onde a base ajustada para o átomo de H, usando a molécula de H_2 , é usada no cátion CH^+ para se obter a

base para o átomo de C. Por último o ânion CN^- e a molécula de CO são usados para se ajustar as bases para os átomos de N e O, respectivamente.

Tabela 1. Componentes do tensor polarizabilidade e segunda hiperpolarizabilidade (α_{ij} e γ_{ijklw}), polarizabilidade e segunda hiperpolarizabilidade médias ($\langle\alpha\rangle$ e $\langle\gamma\rangle$), anisotropias ($\Delta\alpha$ e $\Delta\gamma$) e geometrias otimizadas (R) para molécula de H_2 .

	HF	MP2	MP3	MP4(SDQ)	MP4(SDQT)	CCSD	CCSD(T)
α_{xx}	4,25 [4,24]	4,24 [4,19]	4,24 [4,17]	4,24 [4,17]	4,24 [4,17]	4,24 [4,16]	4,24 [4,16]
α_{zz}	6,38 [6,36]	6,44 [6,35]	6,48 [6,35]	6,50 [6,34]	6,50 [6,34]	6,51 [6,34]	6,51 [6,34]
$\Delta\alpha$	2,13 [2,12]	2,20 [2,15]	2,24 [2,17]	2,26 [2,18]	2,26 [2,18]	2,27 [2,18]	2,27 [2,18]
$\langle\alpha\rangle$	4,96 [4,94]	4,98 [4,91]	4,99 [4,90]	5,00 [4,89]	5,00 [4,89]	5,00 [4,88]	5,00 [4,88]
γ_{zzzz}	625 [621]	687 [671]	701 [677]	710 [683]	710 [683]	715 [685]	715 [685]
γ_{xxxx}	845 [840]	911 [892]	925 [899]	929 [897]	929 [897]	928 [893]	928 [893]
γ_{xxzz}	202 [200]	219 [213]	221 [213]	224 [214]	224 [214]	225 [214]	225 [214]
$\Delta_1\gamma$	-898 [-895]	-925 [-917]	-932 [-925]	-912 [-898]	-912 [-898]	-892 [-876]	-892 [-876]
$\Delta_2\gamma$	261 [260]	285 [283]	300 [296]	296 [296]	296 [296]	295 [214]	295 [214]
$\langle\gamma\rangle$	737 [732]	798 [781]	810 [786]	816 [787]	816 [787]	817 [785]	817 [785]
R	0,7382	0,7436	0,7467	0,7485	0,7485	0,7500	0,7500
Freq.	4563	4471	4419	4386	4387	4354	4355

Os valores em colchetes se referem aos cálculos realizados na geometria experimental. Valores experimentais:

$\langle\alpha\rangle = 5,31$, $R = 0,7361$, $\text{Freq.} = 4401$. Fonte: ELABORADA PELO PRÓPRIO AUTOR

Tabela 2. Momento de dipolo, componentes do tensor polarizabilidade, primeira e segunda hiperpolarizabilidades (α_{ij} , β_{ijk} e γ_{ijkw}), polarizabilidade, primeira e segunda hiperpolarizabilidades médias ($\langle\alpha\rangle$, $\langle\beta\rangle$, $\langle\gamma\rangle$), anisotropias ($\Delta\alpha$, $\Delta\beta$, $\Delta\gamma$) e geometrias otimizadas para o cátion CH^+ .

	HF	MP2	MP3	MP4(SDQ)	MP4(SDQT)	CCSD	CCSD(T)
μ	0,6161 [0,6164]	0,5752 [0,5752]	0,5501 [0,5505]	0,5328 [0,5337]	0,5330 [0,5338]	0,5097 [0,5104]	0,5046 [0,5054]
α_{xx}	7,54 [7,54]	7,29 [7,29]	7,10 [7,09]	6,97 [6,97]	6,98 [6,97]	6,83 [6,83]	6,81 [6,91]
α_{zz}	7,78 [7,96]	8,15 [8,14]	8,32 [8,23]	8,41 [8,29]	8,42 [8,29]	8,47 [8,35]	8,52 [8,39]
$\Delta\alpha$	0,24 [0,42]	0,87 [0,86]	1,22 [1,13]	1,44 [1,32]	1,45 [1,32]	1,64 [1,53]	1,71 [1,58]
$\langle\alpha\rangle$	7,62 [7,68]	7,58 [7,57]	7,50 [7,47]	7,45 [7,41]	7,46 [7,41]	7,38 [7,33]	7,38 [7,33]
β_{zzz}	-13,4 [-14,4]	-15,4 [-15,3]	-15,7 [-15,2]	-15,6 [-15,1]	-15,7 [-15,1]	-14,6 [-14,1]	-14,7 [-14,2]
β_{zxx}	-1,4 [-1,2]	0,4 [0,3]	1,5 [1,4]	2,2 [2,1]	2,2 [2,1]	2,9 [2,9]	3,1 [3,0]
$\Delta\beta$	-9,2 [-10,8]	-16,5 [-16,4]	-20,1 [-19,4]	-22,3 [-21,5]	-22,4 [-21,5]	-23,4 [-22,7]	-24,1 [-23,3]
$\langle\beta\rangle$	-9,7 [-10,1]	-8,8 [-8,8]	-7,6 [-7,5]	-6,7 [-6,5]	-6,8 [-6,5]	-5,3 [-5,0]	-5,1 [-4,9]
γ_{zzzz}	598 [619]	676 [675]	689 [684]	686 [677]	682 [676]	863 [850]	899 [869]
γ_{xxxx}	131 [131]	171 [171]	188 [197]	194 [211]	198 [198]	1203 [1178]	1269 [1244]
γ_{xxzz}	67 [68]	67 [67]	68 [68]	56 [65]	56 [57]	221 [217]	242 [230]
$\Delta_1\gamma$	1474 [1537]	1546 [1542]	1519 [1469]	1451 [1385]	1424 [1408]	-1561 [-1511]	-1652 [-1678]
$\Delta_2\gamma$	324 [340]	448 [447]	469 [470]	541 [495]	542 [533]	740 [724]	717 [734]
$\langle\gamma\rangle$	243 [249]	280 [279]	293 [296]	286 [300]	287 [286]	991 [972]	1050 [1021]
R	1,1182	1,1316	1,1370	1,1394	1,1398	1,1390	1,1400
Freq.	3054	2921	2869	2845	2839	2836	2826

Os valores em colchetes se referem aos cálculos realizados na geometria experimental. Valores experimentais: R = 1,1309⁴⁷, Freq. = 2859. Fonte: ELABORADA PELO PRÓPRIO AUTOR

Iniciamos a discussão com a molécula de H_2 de forma a se ajustar a base para o átomo de H. Como dito anteriormente, a base duplo-zeta (DZ) de Dunning foi escolhida como base de partida para todos os átomos, sendo definida como $(4s) \rightarrow [2s]$ para o átomo de H. O procedimento de ajuste, descrito na última seção, foi aplicado para a molécula de H_2 , com a

base final, dando menor valor de RMS, incluindo três novas funções s ($\xi_s = 8,109$; $\xi_s = 1,7669$; $\xi_s = 0,051652$), duas p ($\xi_p = 0,66536$; $\xi_p = 0,077379$) e uma função de polarização d ($\xi_d = 0,086804$). A nova base contraída é dada por $(7s2p1d) \rightarrow [3s2p1d]$.

As propriedades elétricas calculadas para molécula de H_2 estão apresentadas na Tabela 1. Para esta molécula, somente a polarizabilidade é conhecida experimentalmente ($\langle\alpha\rangle = 5,31^{49}$). Os valores calculados, usando a geometria experimental, $R=0,7361 \text{ \AA}^{50}$, variam de 4,94 (HF) a 4,88 (CCSD(T)), que estão dentro de 8% do valor real. Quando a geometria otimizada é usada, o melhor acordo de $\langle\alpha\rangle$ é encontrado nos níveis MP2 (4,98) e CCSD(T) (5,00). Todos os dados teóricos disponíveis na literatura foram obtidos usando a geometria experimental. Maroulis e Bishop²⁵ reportaram os valores de $\langle\alpha\rangle=5,08$, $\alpha_{zz}=6,38$ e $\langle\gamma\rangle=670$ no nível HF com uma base grande, $(11s5p2d) \rightarrow [8s5p2d]$. Nossos resultados foram: $\langle\alpha\rangle=4,94$, $\alpha_{zz}=6,36$ e $\langle\gamma\rangle=732$ no nível HF, em acordo satisfatório com os valores de Maroulis e Bishop (desvio menor que 10%). Além das propriedades elétricas também calculamos a frequência vibracional, Para a molécula de H_2 os valores foram encontrados entre 4563 (HF) e 4355 cm^{-1} (CCSD(T)) em bom acordo com a frequência experimental de 4401 cm^{-1} 25.

A próxima etapa consistiu em se modificar a base DZ para o átomo de C, usando o cátion CH^+ como sistema de referência. Para os átomos de C, N e O a base DZ é representada como $(9s5p) \rightarrow [4s2p]$. O menor valor de RMS foi encontrado quando duas funções de polarização d foram adicionadas ($\xi_d = 0,63212$; $\xi_d = 0,130721$) e a base foi recontraída para $(9s5p2d) \rightarrow [5s3p2d]$. Assim, a base completa usada nos cálculos para o cátion CH^+ é representada por: $(9s5p2d/7s2p1d) \rightarrow [5s3p2d/3s2p1d]$ para C/H. Para o cátion CH^+ , poucos dados estão disponíveis na literatura. Maroulis e Bishop³⁹ obtiveram o valor de $\langle\alpha\rangle=7,73$ no nível HF/[$8s6p4d/6s4p$] que está bem próximo ao nosso valor calculado ($\langle\alpha\rangle=7,68$) com um menor custo computacional HF/[$5s3p2d/3s2p1d$]. A diferença entre os nossos valores e aqueles obtidos por Maroulis e Bishop³⁹ foi de 18% para o momento de dipolo e primeira hiperpolarizabilidade média, e de 28% para a segunda hiperpolarizabilidade média, com os nossos valores mais baixos encontrados. A geometria otimizada com a nova base também está em acordo satisfatório com o valor experimental de $1,1309 \text{ \AA}^{50}$, com desvio em torno de 1% independente do nível de teoria. A frequência vibracional também foi calculada em excelente acordo com o experimento, com o maior erro encontrado no nível HF onde o valor calculado foi 7% maior. Todas as propriedades calculadas para o cátion CH^+ se encontram na Tabela 2.

A base para o átomo de N foi ajustada tomando o ânion CN^- como modelo, e para o qual a base para o C já foi obtida a partir do cátion CH^+ . A base final foi $(9s5p1d) \rightarrow [5s3p1d]$ ($\xi_d =$

1,20135), que difere da base do C por apenas um conjunto de função de polarização d. A base para o ânion CN^- é então representada como $(9s5p2d/9s5p1d) \rightarrow [5s3p2d/5s3p1d]$ para C/N.

Tabela 3. Momento de dipolo, componentes do tensor polarizabilidade, primeira e segunda hiperpolarizabilidades (α_{ij} , β_{ijk} e γ_{ijkw}), polarizabilidade, primeira e segunda hiperpolarizabilidades médias ($\langle\alpha\rangle$, $\langle\beta\rangle$, $\langle\gamma\rangle$), anisotropias ($\Delta\alpha$, $\Delta\beta$, $\Delta\gamma$) e geometrias otimizadas para o ânion CN^- .

	HF	MP2	MP3	MP4(SDQ)	MP4	CCSD	CCSD(T)
μ	-0,2218 [-0,2051]	-0,3949 [-0,3966]	-0,3392 [-0,3388]	-0,3373 [-0,3415]	-0,3646 [-0,3708]	-0,3362 [-0,3388]	-0,3537 [-0,3584]
α_{xx}	17,35 [17,50]	18,52 [18,41]	18,21 [18,21]	18,35 [18,28]	18,70 [18,56]	18,41 [18,37]	18,72 [18,63]
α_{zz}	24,69 [25,23]	25,72 [25,26]	25,53 [25,55]	25,88 [25,60]	26,36 [25,77]	25,89 [25,72]	26,31 [25,96]
$\Delta\alpha$	7,34 [7,73]	7,20 [6,85]	7,32 [7,34]	7,53 [7,32]	7,66 [7,21]	7,48 [7,36]	7,59 [7,32]
$\langle\alpha\rangle$	19,80 [20,08]	20,92 [20,70]	20,65 [20,66]	20,86 [20,72]	21,25 [20,96]	20,90 [20,82]	21,25 [21,07]
β_{zzz}	-65,2 [-66,6]	-59,1 [-58,9]	-63,7 [-63,7]	-67,3 [-66,7]	-74,1 [-71,9]	-65,4 [-65,1]	-69,6 [-68,9]
β_{zxx}	-34,1 [-35,1]	-36,6 [-35,8]	-37,1 [-37,2]	-37,3 [-36,8]	-39,4 [-38,2]	-37,7 [-37,4]	-39,3 [-38,7]
$\Delta\beta$	37,1 [38,6]	50,7 [48,5]	47,7 [47,8]	44,7 [43,8]	44,2 [42,8]	47,9 [47,2]	48,2 [47,3]
$\langle\beta\rangle$	-80,1 [-82,1]	-79,4 [-78,3]	-82,8 [-82,8]	-85,2 [-84,2]	-91,8 [-89,1]	-84,5 [-84,0]	-88,9 [-87,8]
γ_{zzzz}	582 [590]	671 [653]	649 [649]	756 [737]	839 [802]	827 [657]	792 [698]
γ_{xxxx}	514 [511]	514 [524]	569 [552]	579 [573]	565 [575]	576 [419]	590 [412]
γ_{xxzz}	157 [160]	112 [111]	135 [127]	143 [135]	139 [137]	195 [81]	140 [81]
$\Delta_1\gamma$	160 [207]	292 [197]	74 [117]	381 [324]	674 [517]	762 [538]	436 [691]
$\Delta_2\gamma$	153 [141]	515 [511]	407 [442]	479 [502]	570 [557]	235 [590]	543 [621]
$\langle\gamma\rangle$	516 [518]	497 [499]	542 [526]	574 [561]	581 [576]	628 [420]	585 [424]
R	1,1527	1,1899	1,1709	1,1825	1,1942	1,1781	1,1851
Freq.	2326	1987	2195	2062	1939	2114	2053

Os valores em colchetes se referem aos cálculos realizados na geometria experimental. Valores experimentais: $\mu = 0,57$, $R = 1,1718^{47}$, Freq. = 2069. Fonte: ELABORADA PELO PRÓPRIO AUTOR

Os valores calculados das propriedades estão incluídos na Tabela 3. Além do comprimento de ligação e da frequência vibracional, somente o momento de dipolo é conhecido experimentalmente ($\mu=0,57 \text{ D}^{51}$). Para este último os nossos resultados não estão bons, sendo 60% menor no nível HF e em torno de 40% no demais níveis de teoria correlacionados.

No limite da base completa (CBS), os resultados de Neogradý e colaboradores²³ para o momento de dipolo foi apenas 11% menor no nível CCSD(T).

No entanto, nossos valores calculados para as outras propriedades elétricas estão em boa concordância com aqueles descritos na literatura e calculados com bases maiores. Neogradý e colaboradores²³ calcularam $\alpha_{zz}=20,06$ no nível HF/aug-cc-pV6Z, sendo nosso valor igual a 25,23 no nível HF. No nível CCSD(T)/CBS o valor de α_{zz} apresentado por Neogradý e colaboradores²³ foi de 25,23 que está em excelente acordo com o valor encontrado no presente trabalho, 25,96. Os resultados anteriores sugerem que a nossa base pode ser uma escolha melhor mesmo para cálculos HF. O comprimento de ligação e a frequência vibracional também foram previstos próximos ao valor experimental para o ânion CN^- , como pode ser visto na Tabela 3.

A última etapa antes de calcularmos as propriedades para os derivados do benzeno foi ajustar a base para o átomo de O usando a molécula de CO como sistema de referência. Para esta molécula muitos dados experimentais estão disponíveis na literatura: μ ($0,0484\pm 0,0008^{52}$, $0,0481^{53}$), $\langle\alpha\rangle$ ($13,0891^{54}$), $\Delta\alpha$ ($3,59\pm 0,07^{55}$, $3,58\pm 0,13^{56}$, $3,54^{57}$, $3,66\pm 0,13^{58}$), $\langle\beta\rangle$ ($30,2\pm 3,2^{33}$) e $\langle\gamma\rangle$ (1730 ± 50^{33}). A base DZ foi recontraída e duas funções de polarização d foram adicionadas ($\xi_d = 1,09213$, $\xi_d = 0,6437$) produzindo a base final (9s5p2d) \rightarrow [6s3p2d] para o átomo de O e a base (9s5p2d/9s5p2d) \rightarrow [5s3p2d/6s3p2d] para C/O. As propriedades calculadas estão incluídas na Tabela 4 em vários níveis de teoria. Primeiramente, analisando os valores calculados no nível HF usando a geometria experimental ($R=1,1283 \text{ \AA}^{50}$), encontramos os valores de $\mu=0,1011$ (110%), $\langle\alpha\rangle=11,55$ (12%), $\Delta\alpha=3,25$ (9%), $\langle\beta\rangle=34,1$ (13%) e $\langle\gamma\rangle=398$ (77%), onde os desvios absolutos estão dados em parênteses. Quando o nível de teoria é melhorado para MP4(SDQ) os erros diminuem significativamente para μ (22%), $\langle\alpha\rangle$ (8%) e $\Delta\alpha$ (2%). Para $\langle\beta\rangle$ e $\langle\gamma\rangle$ os desvios foram da mesma ordem, com uma ligeira melhora no valor de $\langle\gamma\rangle$, levando a um desvio de 68% do valor experimental. Em nosso maior nível de teoria, CCSD(T), os valores estão próximos aos encontrados no nível MP4(SDQ) como pode ser observado na Tabela 4. As outras propriedades não foram muito afetadas pela correlação eletrônica. É interessante compararmos nossos resultados com aqueles obtidos com bases bem maiores. Os valores encontrados por Maroulis⁷ no nível HF/[6s4p4d2f] foram: $\mu=0,1052$, $\langle\alpha\rangle=12,307$, $\langle\beta\rangle=24,75$ e $\langle\gamma\rangle=1008$, o que mostra um melhor acordo com os valores

experimentais para $\langle\beta\rangle$ e $\langle\gamma\rangle$. Os resultados a partir de nosso trabalho anterior²⁶ usando uma base um pouco maior [6s3p5d/6s3p4d] também apresentou valores de $\langle\beta\rangle$ (=25,2) e $\langle\gamma\rangle$ (=968) em melhor acordo com os dados experimentais.

Tabela 4. Momento de dipolo, componentes do tensor polarizabilidade, primeira e segunda hiperpolarizabilidades (α_{ij} , β_{ijk} e γ_{ijkw}), polarizabilidade, primeira e segunda hiperpolarizabilidades médias ($\langle\alpha\rangle$, $\langle\beta\rangle$, $\langle\gamma\rangle$), anisotropias ($\Delta\alpha$, $\Delta\beta$, $\Delta\gamma$) e geometrias otimizadas para a molécula de CO.

	HF	MP2	MP3	MP4(SDQ)	MP4(SDQT)	CCSD	CCSD(T)
μ	0,0624 [0,1011]	-0,1119 [-0,1260]	-0,0317 [-0,0293]	-0,0451 [-0,0591]	-0,0791 [-0,1008]	-0,0331 [-0,0410]	-0,0471 [-0,0630]
α_{xx}	10,39 [10,47]	11,08 [11,02]	10,74 [10,74]	10,89 [10,84]	11,08 [10,98]	10,85 [10,82]	10,99 [10,94]
α_{zz}	13,39 [13,72]	15,05 [14,71]	14,36 [14,39]	14,74 [14,51]	15,03 [14,56]	14,70 [14,58]	14,88 [14,63]
$\Delta\alpha$	3,00 [3,25]	3,97 [3,70]	3,62 [3,64]	3,85 [3,67]	3,95 [3,58]	3,85 [3,76]	3,89 [3,69]
$\langle\alpha\rangle$	11,39 [11,55]	12,40 [12,25]	11,95 [11,96]	12,17 [12,07]	12,40 [12,18]	12,13 [12,08]	12,28 [12,17]
β_{zzz}	-36,7 [-37,8]	-36,8 [-36,2]	-36,6 [-36,7]	-36,4 [-36,0]	-35,2 [-35,1]	-37,2 [-36,9]	-37,3 [-36,9]
β_{zzx}	-9,3 [-9,5]	-12,3 [-11,9]	-11,5 [-11,4]	-12,4 [-12,0]	-13,1 [-12,4]	-12,2 [-12,2]	-12,9 [-12,7]
$\Delta\beta$	-8,9 [-9,2]	-0,1 [-0,5]	-2,0 [-2,4]	0,6 [0,0]	4,0 [2,1]	-0,5 [-0,5]	1,3 [1,1]
$\langle\beta\rangle$	-33,2 [-34,1]	-36,8 [-36,0]	-35,8 [-35,7]	-36,7 [-36,0]	-36,8 [-35,9]	-37,0 [-36,7]	-37,8 [-37,3]
γ_{zzzz}	448 [462]	499 [496]	517 [538]	569 [612]	581 [542]	567 [462]	639 [536]
γ_{xxxx}	360 [361]	466 [470]	446 [446]	567 [482]	476 [473]	479 [395]	515 [470]
γ_{xxzz}	137 [141]	158 [157]	119 [163]	203 [203]	160 [160]	160 [118]	159 [116]
$\Delta_1\gamma$	316 [364]	104 [79]	124 [318]	45 [517]	319 [212]	263 [162]	331 [76]
$\Delta_2\gamma$	-16 [-22]	19 [26]	247 [8]	-80 [-122]	97 [55]	86 [149]	202 [310]
$\langle\gamma\rangle$	391 [398]	474 [475]	437 [476]	578 [542]	498 [489]	497 [397]	530 [451]
R	1,1080	1,1439	1,1267	1,1402	1,1526	1,1342	1,1413
Freq.	2412	2093	2284	2118	1969	2195	2125

Os valores em colchetes se referem aos cálculos realizados na geometria experimental. Valores experimentais: $\mu = 0,0484 \pm 0,0008^{41} / 0,0481^{48}$, $\langle\alpha\rangle = 13,0891^{49}$, $\Delta\alpha = 3,59 \pm 0,07^{46} / 3,58 \pm 0,13^{50} / 3,54^{45} / 3,66 \pm 0,13^{51}$, $\langle\beta\rangle = 30,2 \pm 3,2^{19}$, $\langle\gamma\rangle = 1730 \pm 50^{19}$, R = 1,1283, Freq. = 2170. Fone: ELABORADA PELO PRÓPRIO AUTOR

Comparando nossa base com bases descritas na literatura, podemos dizer que as funções de polarização têm um papel muito importante na descrição das polarizabilidades de ordens maiores para a molécula de CO.

É importante também ressaltarmos que quando a geometria é otimizada com a nossa base, observamos uma melhora dos resultados com o erro absoluto para $\langle\gamma\rangle$ diminuindo para 63% no nível MP4(SDQ) (observar valores na Tabela 4).

Finalmente, na Tabela 5 resumimos as principais informações a respeito das bases ajustadas neste trabalho, nomeadas como NLO, que foram aplicadas para os derivados do benzeno como será discutido na próxima seção.

Tabela 5. Funções de base atômicas NLO obtidas neste trabalho.

		Esquema de contração	GTO	CGTO
H	(7s2p1d)→[3s2p1d]	4,2,1(s); 1,1(p); 1(d)	19	15
C	(9s5p2d)→[5s3p2d]	4,2,1,1,1(s); 3,1,1(p); 1,1(d)	36	26
N	(9s5p1d)→[5s3p1d]	4,2,1,1,1(s); 3,1,1(p); 1(d)	30	20
O	(9s5p2d)→[6s3p2d]	3,2,1,1,1,1(s); 3,1,1(p); 1,1(d)	36	27

Fonte: ELABORADA PELO PRÓPRIO AUTOR

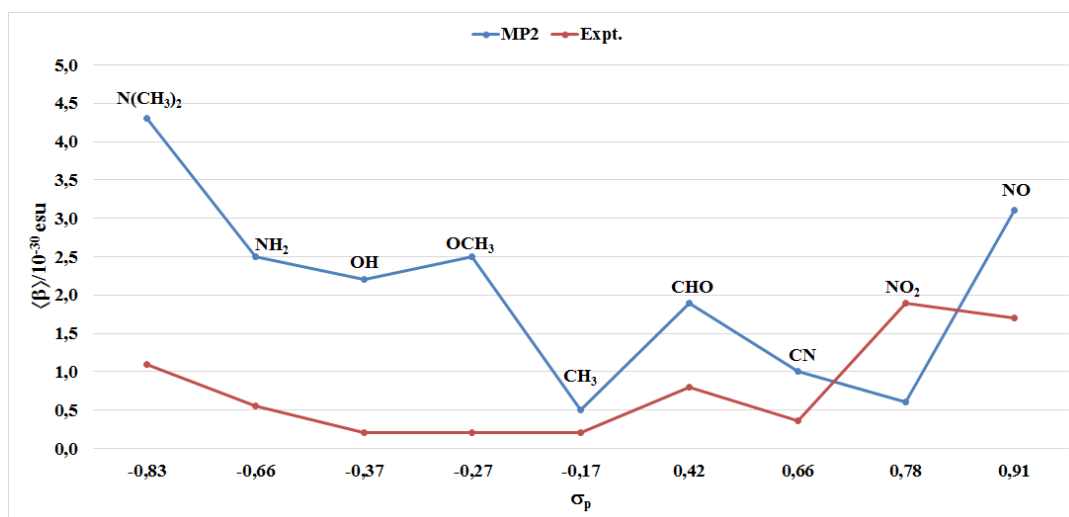
5.3.2 Estrutura e propriedades dos derivados do benzeno

É bem reconhecido que moléculas contendo anéis aromáticos e substituintes doadores e retiradores de elétrons (push-pull) apresentam potencial para desenvolver novos dispositivos moleculares baseados em ONL. Nesta seção discutiremos os resultados das propriedades elétricas para derivados do benzeno, incluindo moléculas mono e dissubstituídas. Nossas bases, discutidas na última seção e resumidas na Tabela 5, foram usados para a otimização da geometria e o cálculo das propriedades elétricas para os derivados do benzeno, com todos os resultados sendo comparados com dados experimentais disponíveis na literatura e discutidos em relação aos efeitos eletrônicos relacionados aos substituintes.

A Tabela 6 mostra os resultados para o momento de dipolo μ , polarizabilidade média $\langle\alpha\rangle$ e primeira hiperpolarizabilidade média $\langle\beta\rangle$ obtidos para derivados do tipo-benzeno-monossustituídos nos níveis HF, MP2 e B3LYP. O parâmetro eletrônico de Hammett para os

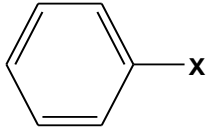
substituintes (σ_p) está incluído na última coluna da Tabela 6. Substituintes doadores de elétrons (grupos doadores) apresentam $\sigma_p < 0$ e substituintes retiradores de elétrons (grupos retiradores) apresentam $\sigma_p > 0$. A medida do efeito eletrônico é dada pela magnitude da constante do substituinte. Nossos resultados com ambas as bases para o momento de dipolo e polarizabilidade média de todas as moléculas estão em bom acordo com os dados experimentais obtidos por Cheng e colaboradores²⁸, independente do nível de teoria. Os maiores desvios apresentados foram de 25% para μ ($X=CN$) e 20% ($X=NO$) no nível HF. Quando a primeira hiperpolarizabilidade média é considerada, nenhuma tendência sistemática é observada ao longo de toda série. Usando o parâmetro de Hammett como referência, podemos ver um decréscimo no valor de $\langle\beta\rangle$ quando a força do grupo doador diminui a partir do grupo $X=N(CH_3)_2$ ($\sigma_p = -0,83$) até o grupo $X = CH_3$ ($\sigma_p = -0,17$). Um acordo qualitativo com o experimento também é observado para a maioria dos grupos, entretanto, no geral, os valores de $\langle\beta\rangle$ em todos os níveis estão superestimados. Um acordo qualitativo com o experimento é observado para os grupos CHO ($\sigma_p=0,42$) e CN ($\sigma_p=0,66$) como mostra a Figura 1, para os valores obtidos no nível MP2. Entretanto, para substituintes retiradores fortes o comportamento previsto está em pior acordo com o experimento, embora o nível MP2 tenha sido capaz de reproduzir a maioria das tendências qualitativas com exceção do grupo $X=NO_2$ (ver Figura 1). Em geral, as tendências no nível B3LYP para as propriedades elétricas dos derivados do benzeno monossustituídos são similares aquelas encontradas no nível MP2 (olhar valores na Tabela 6).

Figura 1. Valores calculados (MP2/NLO) e experimental de $\langle\beta\rangle$ para os derivados do benzeno monossustituídos.



Fonte: ELABORADA PELO PRÓPRIO AUTOR

Tabela 6. Momento de dipolo (μ), polarizabilidade média ($\langle\alpha\rangle$) e primeira hiperpolarizabilidade ($\langle\beta\rangle$) para os derivados do benzeno monossustituídos (unidades em esu).



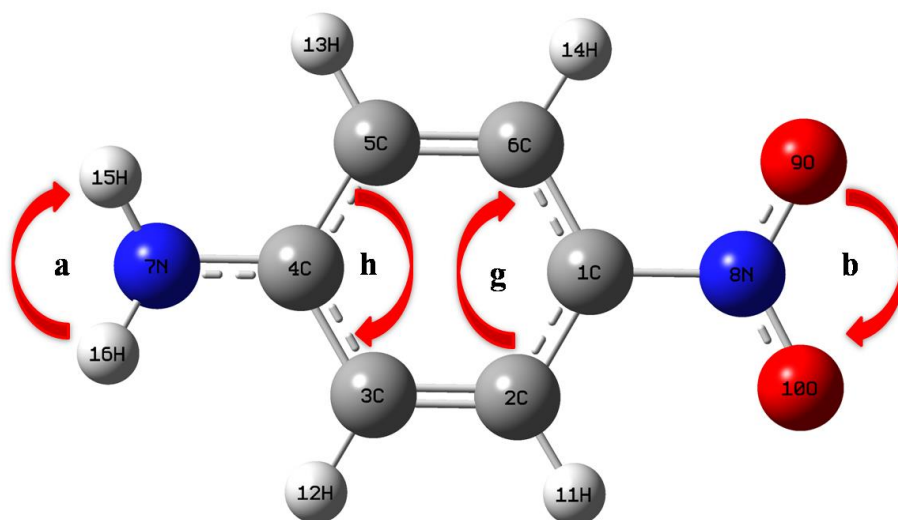
X	$\mu/10^{-18}$				$\langle\alpha\rangle/10^{-23}$				$\langle\beta\rangle/10^{-30}$			
	HF	MP2	B3LYP	Expt ^b	HF	MP2	B3LYP	Expt ^b	HF	MP2	B3LYP	Expt ^b
N(CH ₃) ₂	1,9	2,2	2,2	1,6	1,5	1,6	1,6	1,7	3,0	4,3	2,9	1,1
NH ₂	1,5	1,6	1,7	1,5	1,1	1,2	1,2	1,3	1,9	2,5	2,2	0,6
OH	1,5	1,5	1,5	1,5	1,0	1,1	1,1	1,2	1,7	2,2	2,1	0,2
OMe	1,5	1,5	1,5	1,4	1,2	1,3	1,3	1,4	1,8	2,5	2,3	0,2
CH ₃	0,5	0,4	0,5	0,4	1,2	1,2	1,2	1,3	0,5	0,5	0,4	0,2
CHO	3,6	3,3	3,6	2,8	1,2	1,3	1,3	1,3	1,0	1,9	1,8	0,8
CN	4,9	4,3	4,6	3,9	1,2	1,3	1,3	1,3	1,2	1,0	1,7	0,4
NO ₂	4,9	4,1	4,6	4,0	1,2	1,3	1,3	1,4	0,8	0,6	0,7	1,9
NO	3,4	3,3	3,8	3,1	1,1	1,2	1,2	1,4	0,6	3,1	1,3	1,7

^aEste parâmetro se refere a constante eletrônica de Hammett⁵⁹, na qual valor negativo indica grupos doadores e valor positivo indica grupos retiradores de elétrons. ^bValores experimentais²⁸.

Benzenos *para*-dissustituídos são os representantes mais importantes dessa ampla classe de moléculas que constituem a unidade básica para dispositivos moleculares em ONL. Em geral, aqueles compostos com substituintes doadores e retiradores são mais promissores para aplicação em ONL. Pertencente a esta classe particular, a *p*-nitroanilina (pNA) tem sido estudada como um protótipo para moléculas com propriedades ONL. Nesta molécula, o substituinte NO₂ é considerado um grupo retirador forte ($\sigma_p=0,78$) e o grupo NH₂ é considerado um doador forte ($\sigma_p=-0,66$). Neste trabalho, a geometria e as propriedades elétricas foram calculadas para a molécula de pNA e comparadas com os dados experimentais dados na Tabela 7. A geometria foi muito bem reproduzida em todos os níveis de teoria, provando a flexibilidade e a utilidade da base NLO. Para os comprimentos de ligação, o maior erro encontrado foi de aproximadamente 6,5% para a ligação N8-O9 no nível HF. Tal como para os ângulos de ligação, onde o maior erro encontrado também foi de 6,5% para o ângulo H-N-H (indicado por “a” na Tabela 7) no nível MP2. Com relação as propriedades elétricas, nosso resultado HF para o $\mu = 6,7 \times 10^{-18}$ esu. está em excelente acordo com o valor experimental, $\mu = 6,2 \times 10^{-18}$ esu, obtido por Cheng e colaboradores²⁸, desvio de apenas 8%. Nos níveis MP2 e B3LYP, nossos resultados mostram erros de 5% e 18%, respectivamente. Os valores calculados de $\langle\alpha\rangle = 1,4$

$\times 10^{-23}$ esu também estão em bom acordo com o dado experimental, $\langle\alpha\rangle = 1,7 \times 10^{-23}$ esu²⁸. Nos níveis MP2 e B3LYP encontramos um valor de $\langle\alpha\rangle = 1,5 \times 10^{-23}$ esu, que está 12% abaixo do valor experimental.

Tabela 7. Valores calculados para a geometria, momento de dipolo, polarizabilidade e primeira hiperpolarizabilidade da p-nitroanilina.



	HF	MP2	B3LYP	Expt.
5C-6C	1,376 (0,07%)	1,393 (1,2%)	1,383 (0,4%)	1,377
6C-1C	1,383 (1,0%)	1,394 (0,2%)	1,394 (0,2%)	1,397
4C-5C	1,397 (1,3%)	1,406 (0,6%)	1,408 (0,5%)	1,415
4C-7N	1,380 (1,8%)	1,395 (3,0%)	1,380 (1,8%)	1,355
1C-8N	1,455 (1,5%)	1,467 (2,3%)	1,462 (2,0%)	1,433
8N-9O	1,191 (3,5%)	1,235 (0,08%)	1,230 (0,3%)	1,234
g	121,1 (0,08%)	121,7 (0,4%)	121,0 (0,2%)	121,2
h	119,1 (0,3%)	118,7 (0,08%)	118,9 (0,08%)	118,8
a	113,2 (5,1%)	111,6 (6,5%)	114,4 (4,1%)	119,3
b	124,3 (1,9%)	124,6 (2,1%)	124,1 (1,7%)	122,0
$\mu \times 10^{-18}$	6,7 (8%)	5,9 (5%)	7,1 (15%)	6,2
$\langle\alpha\rangle \times 10^{-23}$	1,4 (18%)	1,5 (12%)	1,5 (12%)	1,7
$\langle\beta\rangle \times 10^{-30}$	3,8 (59%)	9,4 (2%)	10,0 (9%)	9,2

Os valores em parênteses se referem aos desvios com relação ao valor experimental. Fonte: ELABORADA PELO PRÓPRIO AUTOR

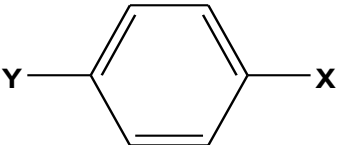
Para a primeira hiperpolarizabilidade, o efeito da correlação eletrônica tem um importante papel no valor previsto. Nosso resultado HF de $\langle\beta\rangle = 3,8 \times 10^{-30}$ esu mostrou um desvio de 59% quando comparado ao valor experimental de $\langle\beta\rangle = 9,2 \times 10^{-30}$ esu obtido por Cheng e colaboradores²⁸. Quando incluímos o efeito da correlação eletrônica, o erro diminui para 2% no nível MP2 e para 9% no nível B3LYP (olhar valores na Tabela 7). Também comparamos os valores calculados para a polarizabilidade com a base NLO com aqueles obtidos por Junqueira e colaboradores³⁶ com o método CBS (aug-cc-pVDZ, aug-cc-pVTZ//B3LYP/6-31+G). Nossos valores de $\langle\alpha\rangle = 1,5 \times 10^{-23}$ esu estão em excelente acordo com os valores de $\langle\alpha\rangle = 1,6 \times 10^{-23}$ esu encontrados por Junqueira e colaboradores³⁶. O desvio foi de apenas 6%, entretanto, com um custo computacional menor.

Na Tabela 8 incluímos os valores calculados para as propriedades elétricas dos benzenos *p*-dissubstituídos. As moléculas estão organizadas na tabela de acordo com o aumento do parâmetro de Hammett definido como $\sigma_p^t = \sigma_p^+ - \sigma_p^-$, onde σ_p^+ é o maior valor para o parâmetro (grupo retirador forte) e σ_p^- é o menor valor para o parâmetro (grupo retirador fraco) ou valor negativo (grupo doador). Através deste caminho, podemos quantificar o efeito eletrônico líquido nas propriedades. Em geral, quanto maior o valor da diferença $\sigma_p^+ - \sigma_p^-$ mais polar é a molécula como pode ser visto na Tabela 8. Comparando os valores calculados para o momento de dipolo com os dados experimentais, encontramos um desvio absoluto médio de 27% no nível HF. O efeito da correlação eletrônica influencia positivamente nos valores calculados. No nível MP2 o erro médio cai para 15% (o nível B3LYP apresenta o maior desvio para o momento de dipolo, 29%). Para a polarizabilidade média, $\langle\alpha\rangle$, todos os métodos fornecem resultados satisfatórios quando comparados com os valores experimentais. Os erros médios foram de 18% no nível HF e em torno de 7% nos níveis MP2 e B3LYP. Esta propriedade não é muito sensível ao efeito de um substituinte eletrônico, apresentando um valor médio geral de $1,7 \pm 0,2$ para todos os derivados push-pull estudados.

A propriedade mais relevante para tais moléculas, que está diretamente relacionada com a resposta ONL, é a primeira hiperpolarizabilidade média, $\langle\beta\rangle$. Em geral, a partir dos valores apresentados na Tabela 8, os resultados podem ser considerados satisfatórios quando comparados com os dados experimentais, exceto para moléculas com valores muito baixos de $\langle\beta\rangle$, usualmente menores do que 1,0, onde o erro é maior. Para moléculas com $\langle\beta\rangle > 1,0$, os melhores resultados foram obtidos no nível HF, com desvio de 38%. Entretanto, é importante mencionar que para algumas moléculas a correlação eletrônica tem um papel importante no valor absoluto da propriedade. Por exemplo, para o grupo X/Y=NO₂/CH₃ o erro encontrado foi

igual a 81% no nível HF e apenas 24% no nível MP2. O mesmo efeito foi discutido para a pNA, onde os erros absolutos de $\langle\beta\rangle$ foram 59% e 2% nos níveis HF e MP2, respectivamente (olhar dados nas Tabelas 7 e 8). É importante mencionar também que a tendência qualitativa é corretamente descrita no nível MP2, onde ocorre um aumento do valor de $\langle\beta\rangle$ com o aumento do parâmetro de Hammett (Figura 2). Portanto, cálculos neste nível de teoria com os conjuntos de funções de base ajustados aqui (NLO) podem ser usados como ferramenta para prever propriedades ONL de derivados push-pull do benzeno.

Tabela 8. Momento de dipolo (μ), polarizabilidade ($\langle\alpha\rangle$) e primeira hiperpolarizabilidade ($\langle\beta\rangle$) para os derivados do benzeno para-dissubstituídos (unidades em esu).



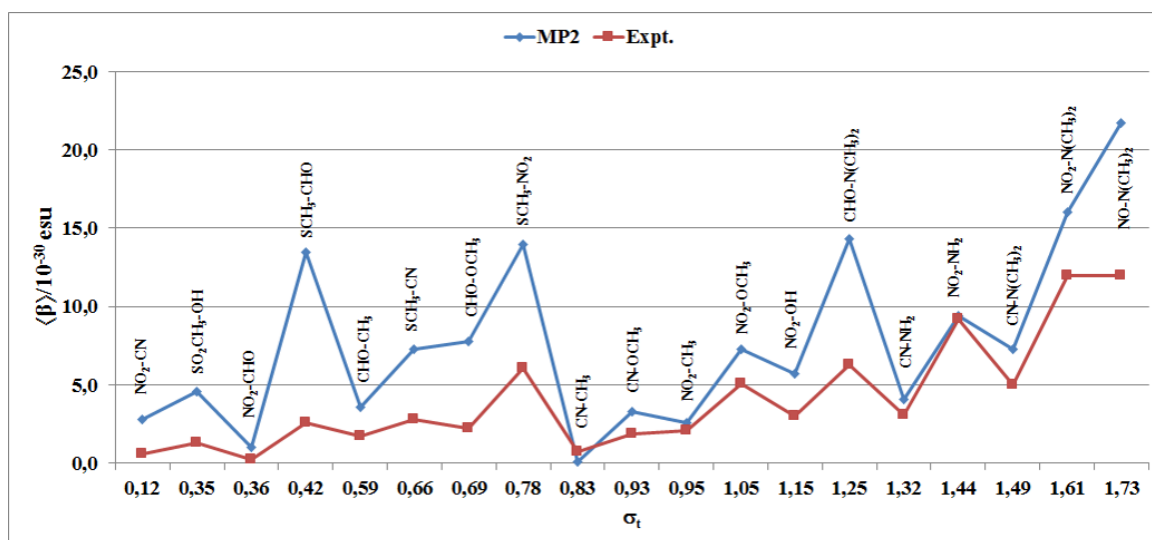
X	Y	$\mu \times 10^{-18}$				$\langle\alpha\rangle \times 10^{-23}$				$\langle\beta\rangle \times 10^{-30}$			
		HF	MP2	B3LYP	Exp.	HF	MP2	B3LYP	Exp.	HF	MP2	B3LYP	Exp.
CN	Me	5,5	4,9	5,3	4,4	0,8	1,5	1,5	1,5	0,3	0,1	0,5	0,7
CN	OMe	5,6	5,4	5,8	4,8	1,2	1,6	1,6	1,7	2,2	3,3	2,4	1,9
CN	NH ₂	6,5	6,0	6,8	5,0	1,4	1,5	1,5	1,6	2,1	4,1	2,8	3,1
CN	N(CH ₃) ₂	7,4	6,8	7,8	5,6	1,7	1,9	1,9	2,1	4,0	7,3	5,2	5,0
CHO	Me	4,1	3,7	4,1	3,0	1,4	1,5	1,5	1,6	1,8	3,6	3,4	1,7
CHO	N(CH ₃) ₂	6,2	5,7	6,8	5,1	1,8	1,9	2,0	2,0	7,9	14,3	12,4	6,3
CHO	OMe	5,2	4,6	5,3	3,5	1,5	1,6	1,6	1,7	3,9	7,8	7,4	2,2
NO	N(CH ₃) ₂	6,4	6,3	7,8	6,2	1,7	1,9	2,0	2,1	9,5	21,7	13,3	12
NO ₂	Me	5,6	4,7	5,3	4,2	1,4	1,5	1,5	1,6	0,4	2,6	3,3	2,1
NO ₂	OH	5,2	4,6	5,1	5,0	1,3	1,4	1,4	1,5	2,1	5,7	6,3	3,0
NO ₂	OMe	6,0	5,2	6,0	4,6	1,4	1,6	1,6	1,5	2,6	7,3	8,4	5,1
NO ₂	NH ₂	6,7	5,9	7,1	6,2	1,4	1,5	1,5	1,7	3,8	9,4	10,0	9,2
NO ₂	N(CH ₃) ₂	7,9	6,8	8,2	6,4	1,7	1,9	2,0	2,2	7,3	16,0	17,0	12
NO ₂	CN	0,3	0,4	0,3	0,9	1,4	1,5	1,5	1,7	0,8	2,8	5,0	0,6
NO ₂	CHO	3,2	2,5	2,7	2,5	1,4	1,5	1,5	1,7	1,2	1,0	1,3	0,2

Fonte: ELABORADA PELO PRÓPRIO AUTOR

Por fim, calculamos as propriedades elétricas para os derivados orto e meta substituídos do nitro-benzeno. Os valores para μ , $\langle\alpha\rangle$ e $\langle\beta\rangle$ em distintos níveis de teoria estão dados nas Tabela 9 e 10 para os derivados orto e meta, respectivamente. O comportamento com relação aos dados experimentais é similar ao discutido para os para-derivados, com o nível MP2

apresentando-se melhor para μ e $\langle\alpha\rangle$. No caso do momento de dipolo e da polarizabilidade, os erros médios no nível MP2 para os derivados orto e meta foram de 23% e 9%, respectivamente, em comparação como 31% e 16% no nível HF. Como esperado, os valores de $\langle\beta\rangle$ são menores quando comparados aos para-derivados. Por exemplo, para a pNA o valor de $\langle\beta\rangle=9,2$ e para os correspondentes oNA e mNA os valores foram de 2,5 e 1,9, respectivamente (dados experimentais). Os resultados HF estão, na média, em melhor acordo com o experimento, com um desvio absoluto médio de 32% enquanto nos níveis MP2 e B3LYP é de 65%.

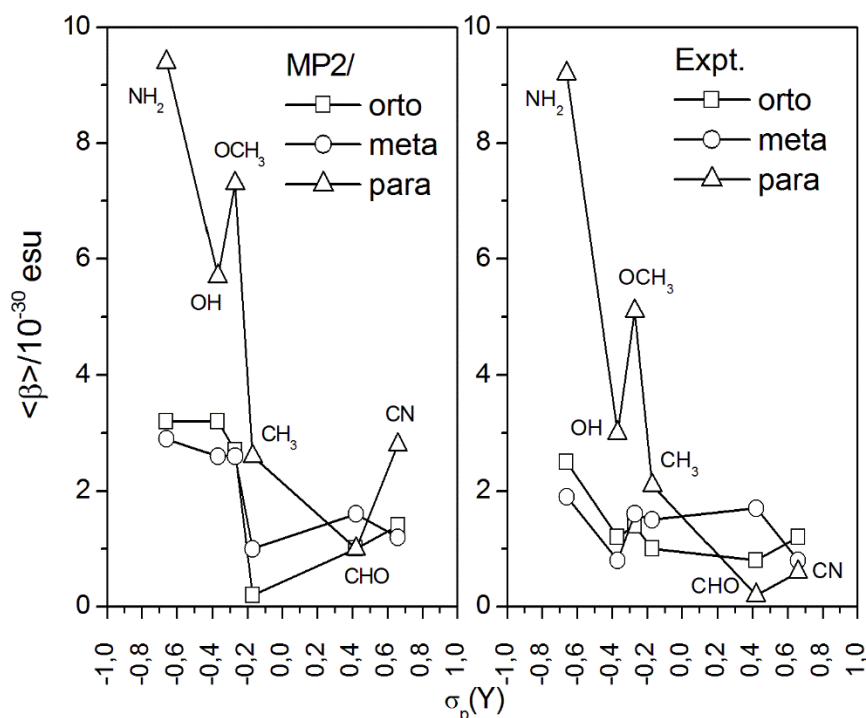
Figura 2. Valores calculados (MP2/NLO) e experimental de $\langle\beta\rangle$ para os derivados do benzeno para-dissubstituídos.



Fonte: ELABORADA PELO PRÓPRIO AUTOR

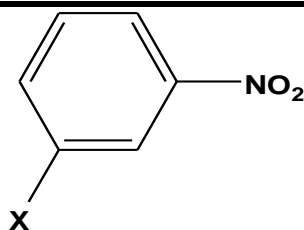
Na Figura 3 os valores de $\langle\beta\rangle$ estão representados graficamente com relação a constante de Hammett para o substituinte (Y) em uma série de o-, m- e p- derivados substituídos do nitrobenzeno, dados calculados no nível MP2 e experimentais são mostrados. A partir da Figura 3 podemos ver que o acordo entre os valores previstos e os reais é muito bom, principalmente para os para-derivados, cuja tendência em toda a série é bem reproduzida usando o nível MP2/NLO. O efeito global do substituinte é claramente visto, incluindo a força do efeito eletrônico dos grupos individuais e os da posição relativa de ambos os substituintes. Além disso, acreditamos que os conjuntos de funções de base ajustadas (NLO) no presente trabalho podem ser uma alternativa adequada para o cálculo de propriedades elétricas até a primeira hiperpolarizabilidade de derivados do tipo benzeno.

Figura 3. Primeira hiperpolarizabilidade para uma série de orto, meta e para derivados substituídos do nitro-benzeno.



Fonte: ELABORADA PELO PRÓPRIO AUTOR

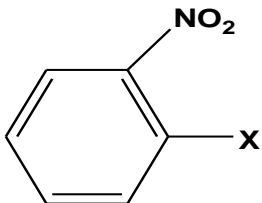
Tabela 9. Momento de dipolo (μ), polarizabilidade ($\langle\alpha\rangle$) e primeira hiperpolarizabilidade ($\langle\beta\rangle$) para os derivados do benzeno meta-dissubstituídos (unidades em esu).



X	$\mu \times 10^{-18}$				$\langle\alpha\rangle \times 10^{-23}$				$\langle\beta\rangle \times 10^{-30}$			
	HF	MP2	B3LYP	Exp.	HF	MP2	B3LYP	Exp.	HF	MP2	B3LYP	Exp.
Me	5,2	4,4	4,9	3,9	1,4	1,5	1,5	1,6	0,7	1,0	1,2	1,5
OH	3,8	3,1	3,6	3,6	1,2	1,4	1,4	1,3	1,2	2,6	2,8	0,8
OMe	6,4	5,7	6,2	3,9	1,4	1,6	1,6	1,7	1,4	2,6	2,5	1,6
NH ₂	5,7	5,1	5,6	4,7	1,3	1,4	1,5	1,5	1,5	2,9	2,9	1,9
CN	4,9	4,2	4,6	3,7	1,4	1,5	1,5	1,7	1,0	1,2	2,0	0,8
CHO	2,4	2,1	2,4	2,8	1,4	1,5	1,5	1,6	0,6	1,6	1,7	1,7

Fonte: ELABORADA PELO PRÓPRIO AUTOR

Tabela 10. Momento de dipolo (μ), polarizabilidade ($\langle\alpha\rangle$) e primeira hiperpolarizabilidade ($\langle\beta\rangle$) para os derivados do benzeno orto-dissubstituídos (unidades em esu).



X	$\mu \times 10^{-18}$				$\langle\alpha\rangle \times 10^{-23}$				$\langle\beta\rangle \times 10^{-30}$			
	HF	MP2	B3LYP	Exp.	HF	MP2	B3LYP	Exp.	HF	MP2	B3LYP	Exp.
Me	4,7	3,9	4,4	3,9	1,4	1,5	1,5	1,6	0,9	0,2	0,5	1,0
OH	3,8	3,1	3,7	3,4	1,3	1,4	1,4	1,5	1,3	3,2	2,1	1,2
OMe	6,0	4,9	5,6	3,8	1,4	1,5	1,6	1,7	2,3	2,7	1,9	1,4
NH ₂	5,0	4,2	4,9	4,1	1,3	1,5	1,5	1,6	1,7	3,2	2,0	2,5
CN	7,3	6,3	6,7	5,5	1,4	1,5	1,5	1,7	1,6	1,4	1,9	1,2
CHO	4,7	4,0	4,4	4,0	1,4	1,5	1,5	1,6	0,6	1,0	1,2	0,8

Fonte: ELABORADA PELO PRÓPRIO AUTOR

5.4 CONCLUSÕES

O trabalho apresentou funções de base modificadas para os átomos de H, C, N e O, que foram ajustadas para reproduzir propriedades elétricas de sistemas diatômicos. Um procedimento sequencial foi aplicado para se ajustar os expoentes das Gaussianas, onde a base para o H foi primeiramente obtida usando a molécula de H₂ como sistema padrão e, então, posteriormente foi usada para ajustar a base para o C com o cátion CH⁺ como modelo. As bases para os átomos de N e O foram obtidas para reproduzir as propriedades elétricas do ânion CN⁻ e da molécula de CO, mantendo-se a base do carbono inalterada. As bases finais, nomeadas como NLO, apresentam qualidade duplo-zeta (DZ) aumentada por funções difusas e por um ou dois conjuntos de funções de polarização (DZ+O): (9s5p2d(1d somente para o N)/7s2p1d) → [5s(6s somente para o O)3p2d(1d somente para o N)/3s2p1d] for C,O,N/H. Para os sistemas diatômicos, vários métodos *ab initio* foram usados desde HF até o altamente correlacionado CCSD(T). No caso da molécula de CO, para a qual uma grande quantidade de dados experimentais estão disponíveis, o acordo entre os valores previstos e os reais foi satisfatório para a maioria das propriedades, quando métodos correlacionados são aplicados, (erro < 20%),

exceto para a segunda hiperpolarizabilidade, $\langle\gamma\rangle$, que apresentou um desvio em torno de 60% no nível MP4(SDQ). Comparando-se estes dados com aqueles encontrados na literatura com bases mais completas, concluímos que funções de polarização de maiores ordens são necessárias de forma a se melhorar a previsão de $\langle\gamma\rangle$. Isto está fora do escopo deste trabalho, no entanto, merece atenção quando a segunda hiperpolarizabilidade for a propriedade de principal interesse.

As bases ajustadas, NLO, foram usadas para o cálculo do momento de dipolo, polarizabilidade e primeira hiperpolarizabilidade de uma série de 36 orto, meta e para derivados do benzeno substituídos. Os resultados foram bastante satisfatórios para a geometria e para as propriedades elétricas. Para a p-nitroanilina o valor de $\langle\beta\rangle$ previsto foi apenas 2% maior que o valor experimental no nível MP2. Para os outros análogos, os resultados foram bastante bons, com as tendências qualitativas previstas corretamente no nível MP2. No caso da série de orto, meta e para nitro-benzeno substituído, o efeito eletrônico observado de um grupo individual e aquele que surge a partir da posição de ambos os substituintes foi bem reproduzido no nível MP2/NLO. Assim, estamos confiantes que a base NLO, ajustada neste trabalho, pode ser uma alternativa adequada para o cálculo de propriedades elétricas até a primeira hiperpolarizabilidade de derivados do benzeno. Mais trabalho ainda é necessário a fim de se expandir a base para hiperpolarizabilidade de ordens maiores e sistemas conjugados maiores. Nosso grupo está engajado nesta tarefa desafiadora.

5.5 APÊNDICE

$$R: 1a_0 = 0,529177249 \times 10^{-10} \text{ m}$$

$$\mu: 1e.a_0 = 8,478358 \times 10^{-30} \text{ C.m} = 2,541746 \text{ Debye} = 2,541746 \times 10^{-18} \text{ cm.esu}$$

$$\alpha: 1e^2 a_0^2 E_h^{-1} = 1,659889 \times 10^{-41} \text{ C}^2 \cdot \text{m}^2 \cdot \text{J}^{-1} = 1,481847 \times 10^{-25} \text{ cm}^3$$

$$\beta: 1e^3 a_0^3 E_h^{-2} = 3,206361 \times 10^{-53} \text{ C}^3 \cdot \text{m}^3 \cdot \text{J}^{-2} = 0,008641 \times 10^{-30} \text{ cm}^5 \cdot \text{esu}^{-1}$$

$$\gamma: 1e^4 a_0^4 E_h^{-3} = 6,235378 \times 10^{-65} \text{ C}^4 \cdot \text{m}^4 \cdot \text{J}^{-3}$$

5.6 REFERÊNCIAS

- ¹DELAIRE, J. A.; NAKATANI, K. *Chemical Reviews*, v. 100, p. 1817-1845, 2000.
- ²GONZALEZ, M.; MARTIN, N.; SEGURA, J. L.; SEOANE, C.; GARIN, J.; ORDUNA, J.; ALCALA, R.; SANCHEZ, C.; VILLACAMPA, B. *Tetrahedron Letters*, v. 40, p. 8599-8602, 1999.
- ³LEDOUX, I.; ZYSS, J.; BARNI, E.; BAROLO, C.; DIULGHEROFF, N.; QUAGLIOTTO, P.; VISCARDI, G. *Synthetic Metals*, v. 115, p. 213-217, 2000.
- ⁴HURST, G. J. B.; DUPUIS, M.; CLEMENTI, E. *The Journal of Chemical Physics*, v. 89, p. 385-395, 1988.
- ⁵BREDAS, J. L.; ADANT, C.; TACKX, P.; PERSOONS, A.; PIERCE, B. M. *Chemical Reviews*, v. 94, p. 243-278, 1994.
- ⁶COSTA, M. F.; FONSECA, T. L.; AMARAL, O. A. V.; CASTRO, M. A. *Physics Letters A*, v. 263, p. 186-192, 1999.
- ⁷MAROULIS, G. *The Journal of Physical Chemistry*, v. 100, p. 13466-13473, 1996.
- ⁸MAROULIS, G. *The Journal of Chemical Physics*, v. 108, p. 5432-5448, 1998.
- ⁹MAROULIS, G. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, v. 633, p. 177-197, 2003.
- ¹⁰VELA, A.; GAZQUEZ, J. L. *Journal of the American Chemical Society*, v. 112, p. 1490-1492, 1990.
- ¹¹HEADLEY, A. D. *Journal of the American Chemical Society*, v. 109, p. 2347-2348, 1987.
- ¹²HEHRE, W. J.; PAU, C. F.; HEADLEY, A. D.; TAFT, R. W. *Journal of the American Chemical Society*, v. 108, p. 1711-1712, 1986.
- ¹³MILLER, T. M.; BEDERSON, B. *Advances in Atomic and Molecular Physics*, v. 25, p. 37-60, 1988.
- ¹⁴WARD, J. F.; MILLER, C. K. *Physical Review A*, v. 19, p. 826-833, 1979.
- ¹⁵LIU, S. Y.; DYKSTRA, C. E. *The Journal of Physical Chemistry*, v. 91, p. 1749-1754, 1987.
- ¹⁶SEKINO, H.; BARTLETT, R. J. *The Journal of Chemical Physics*, v. 98, p. 3022-3037, 1993.
- ¹⁷SPACKMAN, M. A. *The Journal of Physical Chemistry*, v. 93, p. 7594-7603, 1989.
- ¹⁸SADLEJ, A. J. *Collection of Czechoslovak Chemical Communications*, v. 53, p. 1995-2016, 1988.
- ¹⁹SADLEJ, A. J. *Theoretica Chimica Acta*, v. 81, p. 45-63, 1991.
- ²⁰SADLEJ, A. J. *Theoretica Chimica Acta*, v. 79, p. 123-140, 1991.
- ²¹SADLEJ, A. J. *Theoretica Chimica Acta*, v. 81, p. 339-354, 1992.

- ²²SADLEJ, A. J.; URBAN, M. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, v. 80, p. 147-171, 1991.
- ²³NEOGRADY, P.; MEDVED, M.; CERNUSAK, I.; URBAN, M. *Molecular Physics*, v. 100, p. 541-560, 2002.
- ²⁴MAROULIS, G. *The Journal of Chemical Physics*, v. 118, p. 2673-2687, 2003.
- ²⁵MAROULIS, G.; BISHOP, D. M. *Chemical Physics Letters*, v. 128, p. 462-465, 1986.
- ²⁶PASCHOAL, D.; COSTA, M. F.; JUNQUEIRA, G. M. A.; DOS SANTOS, H. F. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, v. 913, p. 200-206, 2009.
- ²⁷CHENG, L. T.; TAM, W.; MARDER, S. R.; STIEGMAN, A. E.; RIKKEN, G.; SPANGLER, C. W. *The Journal of Physical Chemistry*, v. 95, p. 10643-10652, 1991.
- ²⁸CHENG, L. T.; TAM, W.; STEVENSON, S. H.; MEREDITH, G. R.; RIKKEN, G.; MARDER, S. R. *The Journal of Physical Chemistry*, v. 95, p. 10631-10643, 1991.
- ²⁹KARNA, S. P.; PRASAD, P. N.; DUPUIS, M. *The Journal of Chemical Physics*, v. 94, p. 1171-1181, 1991.
- ³⁰MEYERS, F.; MARDER, S. R.; PIERCE, B. M.; BREDAS, J. L. *Journal of the American Chemical Society*, v. 116, p. 10703-10714, 1994.
- ³¹SIM, F.; CHIN, S.; DUPUIS, M.; RICE, J. E. *The Journal of Physical Chemistry*, v. 97, p. 1158-1163, 1993.
- ³²KANIS, D. R.; RATNER, M. A.; MARKS, T. J. *Chemical Reviews*, v. 94, p. 195-242, 1994.
- ³³SHELTON, D. P.; RICE, J. E. *Chemical Reviews*, v. 94, p. 3-29, 1994.
- ³⁴DAVIDSON, E. R.; FELLER, D. *Chemical Reviews*, v. 86, p. 681-696, 1986.
- ³⁵MAROULIS, G. *The Journal of Chemical Physics*, v. 111, p. 583-591, 1999.
- ³⁶JUNQUEIRA, G. M. A.; VARANDAS, A. J. C. *The Journal of Physical Chemistry A*, v. 112, p. 10413-10419, 2008.
- ³⁷MAROULIS, G. *Molecular Physics*, v. 77, p. 1085-1094, 1992.
- ³⁸MAROULIS, G. *Chemical Physics Letters*, v. 318, p. 181-189, 2000.
- ³⁹MAROULIS, G.; BISHOP, D. M. *Chemical Physics*, v. 96, p. 409-418, 1985.
- ⁴⁰MAROULIS, G.; MAKRIS, C.; XENIDES, D.; KARAMANIS, P. *Molecular Physics*, v. 98, p. 481-491, 2000.
- ⁴¹MAROULIS, G.; THAKKAR, A. J. *Molecular Physics*, v. 73, p. 1235-1240, 1991.
- ⁴²McLEAN, A. D.; YOSHIMINE, M. *The Journal of Chemical Physics*, v. 47, p. 1927-&, 1967.
- ⁴³BUCKINGHAM, A. D.; ORR, B. J. *Quarterly Reviews*, v. 21, p. 195-&, 1967.
- ⁴⁴KURTZ, H. A.; STEWART, J. J. P.; DIETER, K. M. *Journal of Computational Chemistry*, v. 11, p. 82-87, 1990.

- ⁴⁵FRISCH, M. J. *Gaussian 2003 Revision B.04*. Pittsburgh PA : Gaussian Inc., 2003.
- ⁴⁶DUNNING, T. H. *The Journal of Chemical Physics*, v. 53, p. 2823-&, 1970.
- ⁴⁷YOUNG, D. *Computational Chemistry - A Practical Guide for Applying Techniques to Real-World Problems*. John Wiley & Sons, 2001.
- ⁴⁸ATALAY, Y.; AVCI, D.; BASOGLU, A. *Structural Chemistry*, v. 19, n. 2, p. 239-246, 2008.
- ⁴⁹NIST Standard Reference 101. <http://srdata.nist.gov/cccbdb/>.
- ⁵⁰HUBER, K. P.; HERZBERG, G. *Molecular Spectra and Molecular Structure: IV. Constants of Diatomic Molecules*. Van Nostrand, New York: 1979.
- ⁵¹THOMSON, R.; DALBY, F. W. *Canadian Journal of Physics*, v. 46, p. 2815-&, 1968.
- ⁵²MEERTS, W. L.; DELEEUW, F. H.; DYMANUS, A. *Chemical Physics*, v. 22, p. 319-324, 1977.
- ⁵³MUENTER, J. S. *Journal of Molecular Spectroscopy*, v. 55, p. 490-491, 1975.
- ⁵⁴PARKER, G. A.; PACK, R. *The Journal of Chemical Physics*, v. 64, p. 2010-2012, 1976.
- ⁵⁵BRIDGE, N. J.; BUCKINGHAM, A. D. *Proceedings of the Royal Society of London Series A - Mathematical and Physical Sciences*, v. 295, p. 334-&, 1966.
- ⁵⁶BAAS, F.; VANDENHOUT, K. D. *Physica A*, v. 95, p. 597-601, 1979.
- ⁵⁷ASAWAROENGCHAI, C.; ROSENBLATT, G. M. *The Journal of Chemical Physics*, v. 72, p. 2664-2669, 1980.
- ⁵⁸KLING, H.; HUTTNER, W. *Chemical Physics*, v. 90, p. 207-214, 1984.
- ⁵⁹HANSCH, C.; LEO, A.; TAFT, R. W. *Chemical Reviews*, v. 91, p. 165-195, 1991.
- ⁶⁰TONOGAKI, M.; KAWATA, T.; OHBA, S.; IWATA, Y.; SHIBUYA, I. *Acta Crystallographica Section B - Structural Science*, v. 49, p. 1031-1039, 1993.

6 NLO-X (X=I-III): NOVAS FUNÇÕES DE BASE GAUSSIANAS PARA A PREVISÃO DE PROPRIEDADES ELÉTRICAS LINEARES E NÃO-LINEARES

Novas bases Gaussianas são propostas para os elementos da primeira e segunda fila (H, B, C, N, O, F, Si, P, S e Cl) com o objetivo de se calcular as propriedades ópticas lineares (OL) e não-lineares (ONL) para moléculas. Estas bases são novas gerações da base DZ de Thakkar, que foi recontraída e aumentada com funções adicionais difusas e de polarização. Energias atômicas e polarizabilidade foram usadas como dados de referência para se ajustar a base, que foi posteriormente aplicada para a previsão de propriedades OL e ONL de sistemas diatômicos, H₂, N₂, F₂, Cl₂, BH, BF, BCl, HF, HCl, CO, CS, SiO, PN, e poliatômicos, CH₄, SiH₄, H₂O, H₂S, NH₃, PH₃, OCS, NNO e HCN. Os resultados são satisfatórios para todas as propriedades elétricas testadas: momento de dipolo (μ), polarizabilidade (α) e primeira hiperpolarizabilidade (β), com um custo computacional acessível. Estas três novas bases são apresentadas e chamadas de NLO-I (ADZP), NLO-II (DZP) e NLO-III (VDZP). A base NLO-III é a melhor escolha para se prever as propriedades OL e ONL de sistemas moleculares grandes, uma vez que apresenta um equilíbrio entre custo computacional e precisão. Os erros médios para β no nível B3LYP/NLO-III foram de 8% para as moléculas diatômicas e 14% para as moléculas poliatômicas.

6.1 INTRODUÇÃO

A óptica linear (OL) e não-linear (ONL) lida com mudanças nas propriedades ópticas dos materiais devido a interação com a radiação eletromagnética. Este campo de investigação tem crescido nos últimos 50 anos principalmente devido ao surgimento de lasers modernos e ao crescente interesse em materiais avançados para processamento de dados e telecomunicações¹⁻¹⁰. Para moléculas pequenas, Hohm¹¹ tem apresentado uma compilação de polarizabilidades estática determinadas experimentalmente para 174 moléculas, contudo, para moléculas grandes, que são o alvo principal na tecnologia óptica, a medida precisa de propriedades ópticas é um experimento bastante complexo^{12,13}, levando a valores muito difusos.

Deste modo, métodos teóricos baseados na teoria da mecânica quântica são considerados uma abordagem útil na busca por materiais com propriedades OL e ONL melhoradas¹⁴⁻¹⁶.

As propriedades ópticas, principalmente aquelas com resposta não-linear, são fortemente dependentes do nível de teoria aplicado, com a correlação eletrônica conhecida por desempenhar um importante papel. No entanto, alguns autores levantaram a importância da base usada^{1,4,5}, como na série de trabalho de Maroulis e colaboradores¹⁷⁻²³, Sadlej e colaboradores²⁴⁻²⁹ e também de nosso grupo³⁰⁻³². A maioria destes estudos têm usado bases notavelmente grandes que seriam proibidas para uso prático em moléculas poliatômicas³³, assim, o ajuste funções de base atômicas para o cálculo de propriedades moleculares continua bem-vindo. Somado a isso, quando estamos interessados em propriedades elétricas de moléculas, bases ajustadas especificamente para se reproduzir tais propriedades são uma excelente alternativa³⁴. Aqui, apresentamos uma nova família de bases Gaussianas contraídas e compactas para H, C, N, O, F, Si, P, S e Cl para a previsão de propriedades ópticas lineares e não-lineares. Moléculas diatômicas e poliatômicas foram consideradas a fim de se ajustar e validar as bases, uma vez que dados de referência (experimentais e teóricos) estão disponíveis para tais moléculas pequenas. Além das novas bases, o trabalho também descreve um estudo comparativo considerando os níveis *ab initio* (HF, MP2, MP3, MP4(SDQ), MP4, CCSD e CCSD(T)) e DFT (B3LYP) com o intuito de se avaliar a sensibilidade das bases com os níveis teoria normalmente utilizados nos cálculos de OL e ONL.

6.2 METODOLOGIA TEÓRICA

6.2.1 Procedimento de ajuste da base

Três bases Gaussianas contraídas (CGTO) foram ajustadas e usadas nos cálculos de propriedades OL e ONL. Estas bases foram chamadas NLO-X (X=I-III). O procedimento geral de ajuste dos expoentes (ξ) da parte radial da Gaussiana foi similar para todas as bases. Inicialmente, a base DZ de Thakkar^{35,36} foi escolhida, a base é representada pelos seguintes esquemas de contração: (4s)→[2s] para o átomo de H, (10s5p)→[4s2p] para os átomos de B, C, N, O e F, (14s9p)→[6s5p] para os átomos de Si, P, S e Cl. Em seguida, funções difusas e de

polarização foram adicionadas seguindo esquemas ligeiramente distintos para cada base NLO-X.

a) NLO-I: o esquema de contração original e os coeficientes da base DZ de Thakkar foram mantidos e novos conjuntos de funções difusas e de polarização foram adicionados com os expoentes ajustados para se minimizar a energia atômica no nível HF. A base final é uma base duplo-zeta-polarizada aumentada (ADZP).

b) NLO-II: a base de referência DZ de Thakkar foi primeiramente totalmente descontraída e novos conjuntos de funções difusas foram adicionados usando-se o método even-tempered³⁷ para se gerar os expoentes. Em seguida, a base foi contraída novamente como uma base duplo-zeta usando os coeficientes de contração a partir de orbitais atômicos HF. O número de funções primitivas em cada grupo de CGTO foi escolhido de forma a se minimizar a energia HF. Por último, funções de polarização foram adicionadas como descrito anteriormente para a base NLO-I. A base final apresenta um caráter duplo-zeta-polarizada (DZP).

c) NLO-III: procedimento similar ao usado para a base NLO-II foi adotado. Contudo, a base foi contraída como uma base duplo-zeta de valência e funções de polarização foram adicionadas com os expoentes ajustados para se minimizar a energia atômica HF na presença de um campo elétrico ($z = 0,01$ u.a.)^{38,39}. Esta base é uma duplo-zeta de valência polarizada (VDZP).

6.2.2 Cálculo das propriedades elétricas

A energia de interação de uma molécula em um campo elétrico externo (\mathbf{F}) pode ser escrita como uma série de coeficientes identificados como momentos multipolo permanente e polarizabilidades. Segundo McLean e Yoshimine⁴⁰, quando uma molécula é colocada na presença de um campo elétrico externo sua energia é modificada de acordo com a equação (1)¹⁹.

$$\begin{aligned}
 E^p = E^0 &- \mu_\alpha F_\alpha - (1/3)\Theta_{\alpha\beta} F_\alpha F_\beta - (1/15)\Omega_{\alpha\beta\gamma} F_\alpha F_\beta F_\gamma - (1/105)\Phi_{\alpha\beta\gamma\delta} + \dots \\
 &- (1/2)\alpha_{\alpha\beta} F_\alpha F_\beta - (1/3)A_{\alpha,\beta\gamma} F_\alpha F_\beta F_\gamma - (1/6)C_{\alpha\beta,\gamma\delta} F_\alpha F_\beta F_\gamma F_\delta \\
 &- (1/15)E_{\alpha,\beta\gamma\delta} F_\alpha F_\beta F_\gamma F_\delta + \dots - (1/6)\beta_{\alpha\beta\gamma} F_\alpha F_\beta F_\gamma \\
 &- (1/6)B_{\alpha\beta,\gamma\delta} F_\alpha F_\beta F_\gamma F_\delta + \dots - (1/24)\gamma_{\alpha\beta\gamma\delta} F_\alpha F_\beta F_\gamma F_\delta + \dots
 \end{aligned} \tag{1}$$

onde F_α , $F_{\alpha\beta}$, etc., são o campo, o gradiente do campo, etc. na origem e E^0 e μ_α são a energia e o momento de dipolo permanente, respectivamente. As quantidades $\alpha_{\alpha\beta}$, $\beta_{\alpha\beta\gamma}$, $\gamma_{\alpha\beta\gamma\delta}$ são a polarizabilidade, a primeira e segunda hiperpolarizabilidades. Os subscritos representam as coordenadas Cartesianas. Na presença de uma campo elétrico homogêneo a equação (1) é reduzida para a equação (2)^{19,41}.

$$E^P = E^0 - \mu_\alpha F_\alpha - \left(\frac{1}{2}\right) \alpha_{\alpha\beta} F_\alpha F_\beta - \left(\frac{1}{6}\right) \beta_{\alpha\beta\gamma} F_\alpha F_\beta F_\gamma - \left(\frac{1}{24}\right) \gamma_{\alpha\beta\gamma\delta} F_\alpha F_\beta F_\gamma F_\delta + \dots \quad (2)$$

onde $E^P = E(F_x, F_y, F_z)$, representa a energia da molécula na presença de um campo elétrico homogêneo com as componentes F_x , F_y , F_z .

No presente trabalho todas as propriedades elétricas para as moléculas diatômicas (H_2 , N_2 , F_2 , Cl_2 , BH , BF , BCl , HF , HCl , CO , CS , SiO e PN) foram calculadas por diferenciações numéricas da energia calculada na presença de campos elétricos aplicados de diferentes intensidades (0,005 (F), 0,01 (2F) e 0,02 (4F) $e^{-1}a_0^{-1}E_h^{-1}$), de acordo com a metodologia usada em nosso trabalho anterior³⁰. Para moléculas poliatômicas pequenas (H_2O , H_2S , NH_3 , OCS e NNO), a aproximação de acoplamento perturbado (CP) foi usada para o cálculo das propriedades ONL como implementado no programa GAUSSIAN03 Release D.01⁴². Além do nível HF, que foi usado para ajustar as bases, as geometrias e propriedades OL e ONL foram também calculadas nos níveis de energia correlacionados DFT (com o funcional B3LYP), MP2, MP4(SDQ), MP4(SDTQ), CCSD e CCSD(T).

6.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.3.1 Bases NLO-X

Os esquemas de contração das bases NLO-X são mostrados na Tabela 1, incluindo o número de funções primitivas (GTO) e contraídas (CGTO). Como pode ser visto, estas bases são (A)DZ+P com um número relativamente pequeno de funções de base quando comparadas com as bases disponíveis na literatura.

Tabela 1. Bases atômicas Gaussianas propostas neste trabalho.

Átomos	Bases		Esquema de contração	GTO	CGTO
H	Thakkar^a	(4s) → [2s]	3,1(s)	4	2
	NLO-I	(5s2p) → [3s1p]	3,1,1(s); 2(p)	11	6
	NLO-II	(5s2p) → [2s1p]	3,2(s); 2(p)	11	5
	NLO-III	(5s2p) → [2s1p]	3,2(s); 2(p)	11	5
B	Thakkar^a	(10s5p) → [4s2p]	6,2,1,1(s); 4,1(p)	25	10
C	NLO-I	(11s6p2d) → [5s3p1d]	6,2,1,1,1(s); 4,1,1(p); 2(d)	39	19
N	NLO-II	(11s6p2d) → [4s2p1d]	5,3,2,1(s); 3,3(p); 2(d)	39	15
O	NLO-III	(11s6p2d) → [3s2p1d]	5,3,3(s); 4,2(p); 2(d)	39	14
F	Thakkar^a	(10s5p) → [4s2p]	5,3,1,1(s); 4,1(p)	25	10
	NLO-I	(11s6p2d) → [5s3p1d]	5,3,1,1,1(s); 4,1,1(p); 2(d)	39	19
	NLO-II	(11s6p2d) → [4s2p1d]	5,3,2,1(s); 3,3(p); 2(d)	39	15
	NLO-III	(11s6p2d) → [3s2p1d]	5,3,3(s); 4,2(p); 2(d)	39	14
Si	Thakkar^a	(13s9p) → [6s4p]	6,3,1,1,1,1(s); 5,2,1,1(p)	40	18
P	NLO-I	(14s10p2d) → [7s5p1d]	6,3,1,1,1,1,1(s); 5,2,1,1,1(p); 2(d)	54	27
S	NLO-II	(15s10p2d) → [6s4p1d]	6,2,2,2,2,1(s); 4,2,2,2(p); 2(d)	55	23
Cl	NLO-III	(16s11p2d) → [4s3p1d]	5,5,3,3(s); 7,2,2(p); 2(d)	59	18

^aBase de Thakkar^{35,36}. Fonte: ELABORADA PELO PRÓPRIO AUTOR

Para se avaliar a qualidade destas novas bases, a polarizabilidade (α) foi calculada para os átomos no nível HF/NLO-X e comparada com os dados experimentais e com os valores previstos com as bases de referência de Thakkar-DZ^{35,36}, Dunning (DZP)⁴³⁻⁴⁵, Def2-SVP⁴⁶ e Sadlej²⁴⁻²⁸. Os resultados estão incluídos na Tabela 2. A partir da Tabela 2 está clara a superioridade das bases NLO-X e de Sadlej. Os valores calculados de α usando as bases de Dunning (DZP) e Thakkar (DZ) estão sempre subestimados com relação aos valores experimentais em cerca de 53% e 68%, respectivamente. Este erro diminui para 19-33% com as bases NLO-X e para 5% com a base de Sadlej. Para o átomo de S a base NLO-III mostrou um grande desvio a partir do dado experimental, que pode ser parcialmente compreendido pela falta de correlação eletrônica. Este ponto será cuidadosamente abordado na próxima seção para as moléculas diatômicas.

Tabela 2. Polarizabilidade (α , em u.a.) calculada no nível UHF para os átomos da primeira e segunda filas.

	DZP ^a	Thakkar ^b	Def2-SVP ^c	Sadlej ^d	NLO-I	NLO-II	NLO-III	Expt. ^e
H	0,33	0,00	0,52	4,49	3,43	3,83	4,34	4,50
B	17,25	17,10	18,73	-	18,86	17,23	19,49	20,45
C	8,10	7,99	8,74	11,61	10,87	10,93	16,02	11,88
N	4,46	4,25	4,69	7,10	7,02	6,29	6,79	7,42
O	2,21	1,54	2,07	4,75	3,72	4,10	4,75	5,41
F	1,43	0,59	1,13	3,28	1,64	1,73	1,21	3,76
Si	19,35	20,12	21,72	37,92	37,61	43,69	34,54	36,31
P	12,46	12,39	13,75	25,18	16,75	18,56	21,57	24,50
S	7,11	5,61	8,35	19,04	17,51	17,75	54,57	19,57
Cl	4,85	2,58	5,65	14,14	13,44	13,52	14,27	14,71

Bases obtidas a partir das ^aRef. [43-45], ^bRef. [35,36], ^cRef. [46], ^dRef. [24-28], ^evalores experimentais⁵⁹. Fonte: ELABORADA PELO PRÓPRIO AUTOR

6.3.2 Propriedades elétricas para as moléculas diatômicas

A nova família de bases foi testada para a geometria e propriedades elétricas das moléculas diatômicas H₂, N₂, F₂, Cl₂, BH, BF, BCl, HF, HCl, CO, CS, SiO e PN. As propriedades elétricas foram calculadas usando as geometrias otimizadas em distintos níveis de teoria e os valores obtidos comparados com os dados experimentais e teóricos disponíveis na literatura.

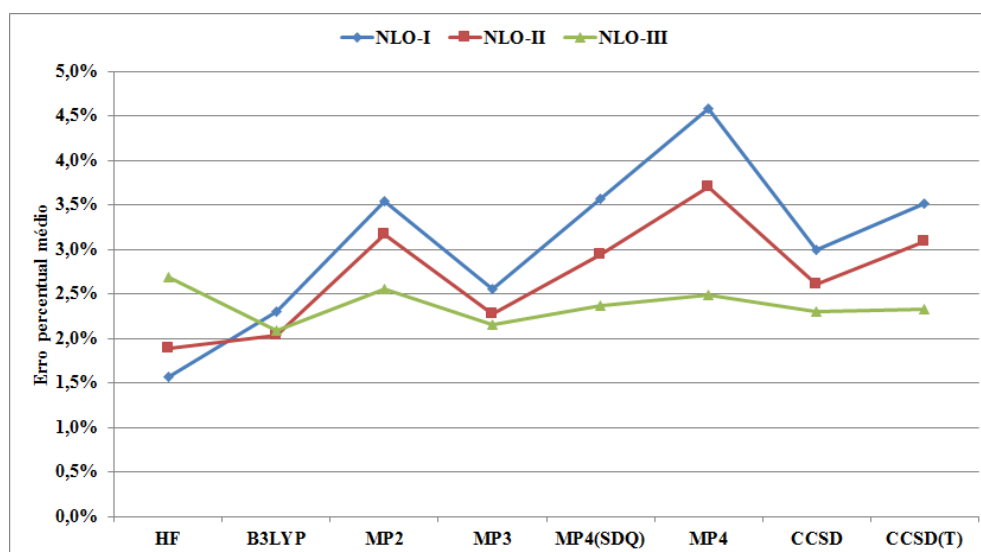
Os comprimentos ligação não foram muito sensíveis a base e ao nível de teoria usado. Considerando todas as moléculas (observar Figura 1 e Tabela 3) os erros médios relativos à geometria experimental são de 1,6%, 1,9% e 2,7% para as bases NLO-I, -II e -III, respectivamente, no nível HF. Nos níveis correlacionados o erro foi menor que 10% independente da molécula, com o desvio absoluto médio máximo de 0,07 Å no nível MP4(SDQT)/NLO-I, 0,05 Å no nível MP4(SDQT)/NLO-II e 0,04 Å no nível MP2/NLO-III.

Tabela 3. Comprimentos de ligação (Å) calculados para as molécula diatômicas estudadas.

	HF	B3LYP	MP2	MP3	MP4(SDQ)	MP4(SDQT)	CCSD	CCSD(T)	Expt. ^a
NLO-I									
H₂	0,7376	0,7478	0,7469	0,7514	0,7535	0,7535	0,7376	0,7376	0,7361
N₂	1,0984	1,1281	1,1709	1,1297	1,1507	1,1645	1,1431	1,1496	1,0977
F₂	1,3317	1,4003	1,4175	1,4061	1,4208	1,4380	1,4188	1,4406	1,4119
Cl₂	2,0730	2,1195	2,1284	2,1375	2,1382	2,1461	2,1387	2,1500	1,9879
BH	1,2291	1,2424	1,2459	1,2548	1,2602	1,2593	1,2596	1,2608	1,2324
BF	1,2579	1,2746	1,2776	1,2711	1,2812	1,2846	1,2790	1,2819	1,2669
BCl	1,7539	1,7565	1,7655	1,7696	1,7777	1,7800	1,7772	1,7805	1,7159
HF	0,9049	0,9306	0,9308	0,9257	0,9294	0,9318	0,9287	0,9305	0,9170
HCl	1,2884	1,3054	1,3121	1,3145	1,3155	1,3177	1,3166	1,3185	1,2746
CO	1,1335	1,1583	1,1842	1,1604	1,1816	1,1994	1,1714	1,1788	1,1283
CS	1,5619	1,5836	1,6119	1,5908	1,6203	1,6593	1,6055	1,6203	1,5349
SiO	1,5266	1,5597	1,5966	1,5551	1,5967	1,6429	1,5725	1,5845	1,5097
PN	1,4738	1,5101	1,5720	1,5113	1,5419	1,5758	1,5298	1,5429	1,4909
NLO-II									
H₂	0,7274	0,7399	0,7383	0,7432	0,7452	0,7452	0,7467	0,7467	0,7361
N₂	1,1191	1,1432	1,1954	1,1505	1,1711	1,1875	1,1642	1,1718	1,0977
F₂	1,3318	1,4073	1,3850	1,3957	1,4115	1,4290	1,4101	1,4417	1,4119
Cl₂	2,0213	2,0574	2,0611	2,0694	2,0740	2,0741	2,0697	2,0761	1,9879
BH	1,2108	1,2286	1,2283	1,2364	1,2397	1,2400	1,2398	1,2407	1,2324
BF	1,2172	1,2309	1,2165	1,2140	1,2194	1,2211	1,2192	1,2211	1,2669
BCl	1,7263	1,7318	1,7361	1,7392	1,7470	1,7474	1,7450	1,7477	1,7159
HF	0,9049	0,9263	0,9147	0,9133	0,9149	0,9164	0,9148	0,9161	0,9170
HCl	1,2769	1,2954	1,2994	1,3021	1,3042	1,3045	1,3034	1,3048	1,2746
CO	1,1441	1,1660	1,1821	1,1623	1,1801	1,1976	1,1720	1,1803	1,1283
CS	1,5752	1,5963	1,6205	1,6007	1,6294	1,6610	1,6142	1,6276	1,5349
SiO	1,5188	1,5551	1,5662	1,5379	1,5688	1,5997	1,5502	1,5621	1,5097
PN	1,4667	1,5038	1,5599	1,5044	1,5298	1,5553	1,5193	1,5311	1,4909
NLO-III									
H₂	0,7399	0,7513	0,7494	0,7543	0,7567	0,7567	0,7587	0,7587	0,7361
N₂	1,0830	1,1072	1,1425	1,1119	1,1290	1,1399	1,1228	1,1286	1,0977
F₂	1,2372	1,2994	1,2963	1,2975	1,3037	1,3107	1,3029	1,3101	1,4119
Cl₂	2,0122	2,0184	2,0321	2,0395	2,0416	2,0424	2,0421	2,0442	1,9879
BH	1,2062	1,2124	1,2218	1,2300	1,2342	1,2343	1,2352	1,2363	1,2324
BF	1,2413	1,2577	1,2604	1,2559	1,2635	1,2687	1,2630	1,2665	1,2669
BCl	1,6789	1,6700	1,6859	1,6897	1,6934	1,6944	1,6949	1,6966	1,7159
HF	0,8910	0,9155	0,9130	0,9092	0,9122	0,9151	0,9108	0,9124	0,9170
HCl	1,2758	1,2825	1,2861	1,2884	1,2896	1,2900	1,2901	1,2907	1,2746
CO	1,1089	1,1288	1,1482	1,1324	1,1470	1,1569	1,1408	1,1459	1,1283
CS	1,4699	1,4695	1,4751	1,4743	1,4791	1,4835	1,4771	1,4802	1,5349
SiO	1,4505	1,4575	1,4772	1,4646	1,4751	1,4810	1,4702	1,4730	1,5097
PN	1,4861	1,5081	1,5593	1,5160	1,5457	1,5651	1,5342	1,5429	1,4909

^aValores experimentais obtidos a partir da Ref. [59]. Fonte: ELABORADA PELO PRÓPRIO AUTOR

Figura 1. Erro percentual médio calculado para os comprimentos de ligação das moléculas diatômicas estudadas. Valores experimentais obtidos a partir da Ref. [59].



Fonte: ELABORADA PELO PRÓPRIO AUTOR

A primeira propriedade elétrica usada para testar as bases para as moléculas foi o momento de dipolo (μ). Os valores estão incluídos na Tabela 4 para distintos níveis de teoria. Como esperado, a correlação eletrônica é bastante importante, com o erro absoluto encontrado sempre maior no nível HF, independente da base. Para a base NLO-I, o erro relativo incluindo todas as oito moléculas (valor experimental não foi encontrado para a molécula de BCl) cai de 42% no nível HF para 16% no nível MP4(SDQT). No nível CCSD(T)/NLO-I o erro médio foi levemente maior, 20%, que é comparável ao encontrado no nível CCSD(T)/NLO-III, 16%. A pior base da família NLO-X foi a base NLO-II, que mostrou desvio médio de 95% (HF), 52% (B3LYP), 37% (MP4(SDQT)) e 44% (CCSD(T)), muito maior que aqueles encontrados usando as bases NLO-I ou -III.

Os resultados obtidos podem se comparados com aqueles encontrados na literatura com bases muito mais extensas. Para a molécula de BH, no nível CCSD(T)/[7s4p2d/5s2p] o valor de $\mu = 0,5325$ u.a.³⁰ está em pior acordo com o experimental ($\mu = 0,4997$ u.a.) que nosso valor de $\mu = 0,4993$ u.a. no nível CCSD(T)/NLO-I. Note que a base NLO-I ([5s3p1d/2s1p]) é menor que a base usada na ref. [30].

Tabela 4. Momento de dipolo (μ , em u.a.) calculado para as moléculas diatômicas estudadas.

	HF	B3LYP	MP2	MP3	MP4(SDQ)	MP4	CCSD	CCSD(T)	Expt. ^a
NLO-I									
BH	0,7078	0,6273	0,6283	0,5771	0,5434	0,5446	0,5080	0,4993	0,4997
BF	0,3576	0,3729	0,3811	0,3387	0,3316	0,3536	0,3075	0,3150	0,1970
BCl	0,4442	0,5120	0,4982	0,4193	0,3975	0,4344	0,3619	0,3744	-
HF	0,7589	0,7151	0,7250	0,7279	0,7194	0,7118	0,7217	0,7161	0,7093
HCl	0,4665	0,4301	0,4463	0,4457	0,4454	0,4402	0,4428	0,4401	0,4301
CO	0,1049	0,0138	0,1060	0,0035	0,0255	0,0460	0,0086	0,0120	0,0484
CS	0,5399	0,6691	0,8591	0,7131	0,6940	0,6894	0,6876	0,6662	0,7790
SiO	1,5116	1,2785	1,1722	1,4297	1,2020	0,9856	1,3525	1,2854	1,2190
PN	1,3500	1,1881	1,0341	1,2101	1,1477	1,0476	1,1704	1,1176	1,0820
NLO-II									
BH	0,8321	0,7440	0,7632	0,7167	0,6876	0,6873	0,6480	0,6396	0,4997
BF	0,1956	0,2275	0,2704	0,2322	0,2284	0,2457	0,2077	0,2149	0,1970
BCl	0,5975	0,6615	0,6466	0,5831	0,5689	0,6021	0,5373	0,5476	-
HF	0,8794	0,8111	0,8210	0,8277	0,8189	0,8100	0,8208	0,8133	0,7093
HCl	0,4521	0,4219	0,4386	0,4386	0,4362	0,4342	0,4357	0,4336	0,4301
CO	0,3274	0,1928	0,1130	0,1951	0,1772	0,1467	0,1937	0,1816	0,0484
CS	0,5451	0,6699	0,8608	0,7265	0,7163	0,7125	0,7089	0,6916	0,7790
SiO	1,6025	1,3898	1,2985	1,4704	1,3335	1,1680	1,4245	1,3589	1,2190
PN	1,3506	1,2147	1,0436	1,1678	1,1633	1,0904	1,1560	1,1099	1,0820
NLO-III									
BH	0,7894	0,6905	0,7432	0,7062	0,6774	0,6768	0,6273	0,6210	0,4997
BF	0,1931	0,2247	0,2060	0,1777	0,1677	0,1815	0,1332	0,1381	0,1970
BCl	0,9461	0,9570	0,9694	0,9191	0,8935	0,9121	0,8385	0,8466	-
HF	0,9561	0,9321	0,9582	0,9468	0,9395	0,9373	0,9401	0,9386	0,7093
HCl	0,4720	0,4416	0,4580	0,4525	0,4496	0,4479	0,4491	0,4473	0,4301
CO	0,0522	0,0295	0,1153	0,0340	0,0560	0,0744	0,0381	0,0425	0,0484
CS	0,6399	0,7573	0,9387	0,8540	0,8579	0,8692	0,8371	0,8345	0,7790
SiO	1,2311	1,0211	1,0611	1,1995	1,1131	1,0578	1,1643	1,1397	1,2190
PN	1,0394	0,9320	0,9909	1,0348	0,9673	0,8915	0,9912	0,9584	1,0820

^aValores experimentais obtidos a partir da the Ref. [59]. Fonte: ELABORADA PELO PRÓPRIO AUTOR

Tabela 5. Polarizabilidade ($\langle\alpha\rangle$, em u.a.) calculada para as moléculas diatômicas estudadas.

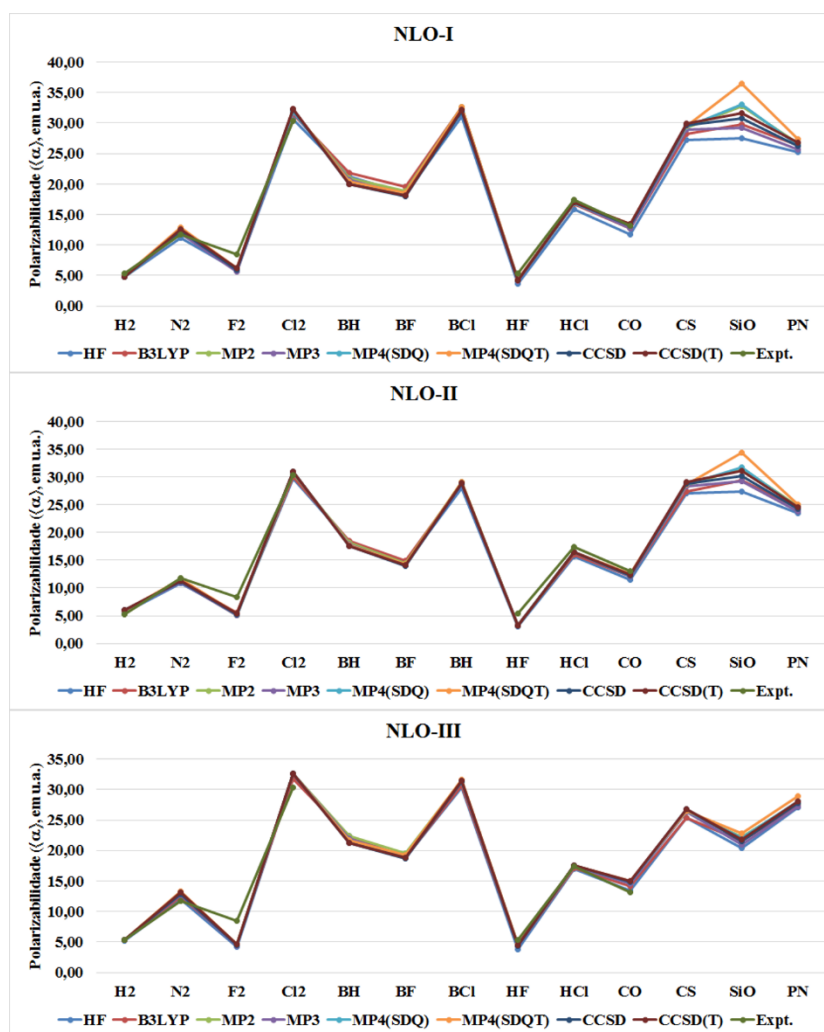
	HF	B3LYP	MP2	MP3	MP4(SDQ)	MP4(SDQT)	CCSD	CCSD(T)	Expt. ^a
NLO-I									
H₂	4,71	4,92	4,82	4,87	4,89	4,89	4,78	4,78	5,31
N₂	11,22	12,01	12,15	11,92	12,36	12,84	12,29	12,56	11,74
F₂	5,88	6,19	5,75	5,59	6,00	6,25	5,97	6,15	8,40
Cl₂	30,65	31,55	31,90	31,84	31,98	32,24	32,13	32,32	30,35
BH	21,20	21,84	21,04	20,69	20,40	20,43	20,00	20,01	-
BF	18,35	19,54	18,88	18,18	18,24	18,53	17,92	18,08	-
BCl	31,01	32,68	32,66	31,99	32,13	32,60	31,90	32,23	-
HF	3,61	4,35	4,22	4,04	4,18	4,29	4,14	4,21	5,40
HCl	15,89	16,74	16,92	16,89	16,89	17,00	16,94	17,00	17,39
CO	11,70	12,75	13,37	12,79	13,23	13,47	13,22	13,38	13,09
CS	27,26	28,15	29,20	28,91	29,29	29,54	29,67	29,98	-
SiO	27,52	29,78	32,81	29,25	33,00	36,41	30,80	31,65	-
PN	25,29	26,37	26,64	25,66	26,44	27,39	26,30	26,73	-
NLO-II									
H₂	5,60	5,95	5,82	5,91	5,94	5,94	5,95	5,95	5,31
N₂	10,81	11,13	11,15	10,95	11,27	11,60	11,16	11,32	11,74
F₂	5,47	5,62	5,15	5,16	5,30	5,34	5,31	5,37	8,40
Cl₂	29,71	30,05	30,65	30,77	30,91	30,93	30,94	31,02	30,35
BH	18,37	18,54	18,13	17,91	17,76	17,75	17,60	17,57	-
BF	14,47	14,88	14,50	14,12	14,12	14,23	14,00	14,06	-
BCl	28,03	28,86	29,08	28,71	28,91	29,15	28,79	28,98	-
HF	3,04	3,44	3,25	3,20	3,24	3,29	3,23	3,27	5,40
HCl	15,69	16,05	16,41	16,48	16,50	16,51	16,51	16,52	17,39
CO	11,45	12,10	12,47	12,04	12,32	12,52	12,27	12,37	13,09
CS	27,05	27,40	28,47	28,29	28,60	28,69	28,85	29,06	-
SiO	27,42	29,45	31,62	29,26	31,79	34,42	30,26	31,18	-
PN	23,55	24,45	24,66	23,83	24,40	25,06	24,25	24,58	-
NLO-III									
H₂	5,16	5,37	5,32	5,38	5,40	5,40	5,40	5,40	5,31
N₂	12,06	12,37	12,84	12,69	12,96	13,26	12,91	13,09	11,74
F₂	4,19	4,59	4,56	4,39	4,52	4,65	4,51	4,60	8,4
Cl₂	31,91	31,76	32,56	32,57	32,61	32,64	32,64	32,67	30,35
BH	22,41	22,22	22,35	21,99	21,66	21,69	21,25	21,27	-
BF	18,82	18,78	19,50	19,00	19,03	19,28	18,70	18,87	-
BCl	30,30	30,63	31,48	31,28	31,33	31,54	31,29	31,50	-
HF	3,79	4,35	4,48	4,30	4,46	4,61	4,39	4,48	5,4
HCl	16,96	17,19	17,42	17,46	17,48	17,51	17,48	17,51	17,39
CO	13,38	14,11	14,88	14,51	14,85	15,03	14,84	14,96	13,09
CS	25,31	25,35	26,38	26,33	26,54	26,55	26,78	26,83	-
SiO	20,46	21,57	22,29	20,92	22,16	22,79	21,57	21,86	-
PN	27,06	27,28	27,80	27,15	28,08	28,88	27,71	28,02	-

^aValores experimentais obtidos a partir da Ref. [59]. Fonte: ELABORADA PELO PRÓPRIO AUTOR

Maroulis apresentou dados para o momento de dipolo no nível CCSD(T) para as moléculas de HF²⁰ e HCl¹⁹ usando bases muito maiores, [16s11p8d4f/10s6p3d2f] e [9s7p5d4f/6s5p4d1f], respectivamente, com valores iguais a 0,7043 (HF) e 0,4238 a.u. (HCl). Estes valores estão em perfeito acordo com o dado experimental e diferem de nossos valores CCSD(T)/NLO-I por apenas 2-4%. Para as moléculas de CS e SiO nossos resultados CCSD(T) mostram erros em torno de 11% (com a base NLO-III) e aqueles obtidos por Maroulis²¹ usando

uma base muito maior [9s6p5d2f/9s7p5d2f] para CS e [9s7p5d2f/9s6p5d2f] para SiO, foram 2% distintos dos valores experimentais. Para a molécula de BCl, Maroulis⁴⁷ apresentou o valor de 0,5689 u.a. no nível CCSD(T)/[9s5p4d2f/9s7p5d2f] que está em bom acordo com nossos valores de 0,4982 u.a. no nível MP2/NLO-I e 0,5476 u.a. no nível CCSD(T)/NLO-II.

Figura 2. Polarizabilidade ($\langle\alpha\rangle$, em u.a.) calculada para as moléculas diatômica estudadas com as bases NLO-X (-I, -II e -III). Valores experimentais obtidos a partir da Ref. [59].



Fonte: ELABORADA PELO PRÓPRIO AUTOR

A polarizabilidade média (α) prevista está representada na Figura 2 e na Tabela 5. Como pode ser observado, o acordo com os valores experimentais é satisfatório, mesmo no nível HF. O erro médio para o conjunto de moléculas estudadas está na faixa de 9-14% (NLO-I), 14-17% (NLO-II) e 12-14% (NLO-III) considerando todos os níveis de teoria, com a base NLO-I funcionando um pouco melhor, como pode ser também notado para os valores atômicos de α mostrados na Tabela 2. As bases NLO-X não são muito sensíveis ao nível de teoria com relação

a previsão da polarizabilidade. Dados experimentais não estão disponíveis para a molécula de SiO, com o melhor valor a partir da literatura sendo reportado por Maroulis²¹ no nível CCSD(T)/[9s7p5d2f/9s6p5d2f], $\alpha=29,67$ u.a.. Este valor está em excelente acordo com nosso valor de $\alpha=31,65$ u.a. (desvio de apenas 7%) no nível CCSD(T)/NLO-I e $\alpha=31,18$ u.a. (desvio de apenas 5%) no nível CCSD(T)/NLO-II. Surpreendentemente, os valores no nível B3LYP/NLO-I -II estão em perfeito acordo com aqueles obtidos pela ref. [21], com desvio de 0,4%. As bases NLO-I ([7s5p1d/5s3p1d]) e NLO-II ([6s4p1d/4s2p1d]) usadas para a molécula de SiO são significativamente menores que a usada na ref. [21]. Assim como para a molécula de SiO, valores experimentais não estão disponíveis para a molécula de BH, com dados de referências apresentados por Jorgensen e colaboradores⁴⁸ no nível CI usando extrapolação para a base completa, $\alpha=21,61$ u.a.. Este valor está em bom acordo com o resultado previsto pelas bases NLO-I, -II e -III, com desvio menor que 7% independente do nível de teoria. No nível CCSD(T)/NLO-III, o valor de $\alpha=21,27$ u.a. está 2% subestimado com relação ao valor de referência. Alguns resultados com bases finitas também foram apresentados por Maroulis⁴⁹ no nível CCSD(T)/[19s14p9d3f/11s9p3d1f] e pelo nosso grupo no nível CCSD(T)/[7s4p2d/5s2p]³⁰, com ambos os valores em torno de 21,30 u.a.. Para a molécula de BCl, Maroulis⁴⁷ apresentou o valor de 32,61 u.a. no nível CCSD(T)/[9s5p4d2f/9s7p5d2f] que está em bom acordo com nossos valores CCSD(T)/NLO-X (desvios de 1%, 11% e 3%, respectivamente, para NLO-I, -II, -III). Por último, para a molécula de CS, o valor publicado por Maroulis e colaboradores²¹ no nível CCSD(T)/[9s6p5d2f/9s7p5d2f] foi tomado como referência ($\alpha=28,87$ u.a.). Neste caso as bases NLO-X trabalham muito bem com erros menores que 5%, independente do nível de teoria.

A primeira hiperpolarizabilidade (β) é muito mais difícil de ser medida e, assim, os dados experimentais são muito difusos e apenas poucos dados estão disponíveis na literatura para comparação, como mostrado na Tabela 6. Logo, a previsão teórica se torna uma alternativa extremamente útil. Os valores de β estão dados na Tabela 6 com dados experimentais sendo encontrados apenas para as moléculas de HF, HCl e CO.

Table 6. Primeira hiperpolarizabilidade ($\langle\beta\rangle$, u.a.) calculada para as moléculas diatômicas estudadas.

	HF	B3LYP	MP2	MP3	MP4(SDQ)	MP4(SDQT)	CCSD	CCSD(T)	Expt.
NLO-I									
BH	11,4	5,2	4,1	4,7	11,5	11,5	19,7	20,8	-
BF	25,4	28,1	37,3	38,1	47,9	51,5	48,6	50,9	-
BCl	63,0	76,5	86,6	81,0	96,4	107,2	93,1	100,1	-
HF	9,5	12,8	12,5	11,6	12,7	13,5	12,3	12,9	11,0±1,0 ^a
HCl	5,9	8,1	8,6	8,1	8,5	9,1	8,5	9,1	9,8±1,2 ^b
CO	23,6	24,8	26,5	26,4	26,6	24,8	29,1	29,4	30,2±3,2 ^c
CS	17,3	11,8	2,4	5,6	4,6	4,4	7,8	11,3	-
SiO	109,9	125,2	186,1	118,0	220,5	299,8	153,5	161,7	-
PN	4,2	4,2	38,1	15,5	1,0	12,2	9,7	9,1	-
NLO-II									
BH	79,8	82,0	79,1	75,6	72,0	71,8	65,4	63,9	-
BF	20,5	13,6	14,1	12,7	8,5	6,7	4,2	4,5	-
BCl	10,0	7,7	10,9	7,7	19,0	26,9	19,6	25,4	-
HF	8,8	12,5	11,8	10,8	11,7	12,4	11,4	12,0	11,0±1,0 ^a
HCl	5,5	9,9	9,3	8,9	9,2	9,9	9,1	9,7	9,8±1,2 ^b
CO	24,2	27,1	27,7	25,4	26,6	25,4	27,7	27,4	30,2±3,2 ^c
CS	1,5	3,0	18,5	16,5	16,3	20,5	14,8	10,5	-
SiO	168,4	212,8	267,4	199,1	293,5	378,1	233,8	251,6	-
PN	13,6	13,2	1,0	6,8	22,6	31,8	16,4	16,3	-
NLO-III									
BH	82,9	96,6	79,9	68,1	58,0	58,6	44,9	45,1	-
BF	0,7	2,8	10,5	12,5	20,5	23,9	23,0	25,8	-
BCl	4,7	31,4	15,0	20,8	29,2	32,8	30,5	32,7	-
HF	8,1	11,5	11,6	10,2	11,9	13,3	10,2	10,7	11,0±1,0 ^a
HCl	6,3	9,1	10,4	10,6	10,9	11,2	10,8	11,1	9,8±1,2 ^b
CO	28,1	26,9	29,7	30,2	30,6	29,3	32,2	31,9	30,2±3,2 ^c
CS	7,2	4,8	7,0	5,7	10,1	12,9	13,9	15,2	-
SiO	94,3	107,7	138,7	101,9	152,5	173,1	122,9	128,1	-
PN	35,4	35,9	29,4	30,4	47,1	59,9	39,9	44,2	-

^{a,c}Valor experimental obtido por Shelton e Rice⁶⁰. ^bValor experimental obtido por Dudley e Ward⁶¹. Fonte: ELABORADA PELO PRÓPRIO AUTOR

Usando apenas os três dados como referência para se avaliar a performance das bases podemos concluir que as bases NLO-I, -II e -III dão resultados satisfatórios. Os erros médios

nos níveis *ab initio* correlacionados foram na faixa de 9-16% (NLO-I), 6-10% (NLO-II) e 4-13% (NLO-III) e aumentaram suavemente no nível DFT (B3LYP) para 17%, 8% e 8%, respectivamente. Quando comparamos com valores teóricos encontrados na literatura, os nossos resultados frequentemente são superiores. Por exemplo, os valores de β para as moléculas de HF e HCl publicados por Maroulis^{19,20} no nível CCSD(T) com as bases [16s11p8d4f/10s6p3d2f] e [9s7p5d4f/6s5p4d1f], respectivamente, mostram um desvio de 30% com relação ao valor experimental. Para a molécula de CO, o valor da ref. [18] no nível CCSD(T)/[9s6p4d3f] foi 11,9% diferente do valor experimental, erro que também é maior que aquele encontrado nos níveis CCSD(T)/NLO-II (3%) e CCSD(T)/NLO-III (9%). Para a molécula de BH, para a qual dado experimental não está disponível, Jorgensen e colaboradores⁴⁸ apresentaram o valor de $\beta=66,0$ u.a. no nível CI usando extrapolação para a base completa. Este valor concorda bem com o obtido no nível CCSD/NLO-III, desvio de 1%. Para a molécula de BH a base NLO-I falha, dando valores subestimados (Tabela 6) com relação aos dados de referência. O resultado de Maroulis⁴⁹ calculado no nível CCSD(T)/[19s14p9d3f/11s9p3d1f] ($\beta=68,8$ u.a.) está em excelente acordo o valor da ref. [48]. Em nosso trabalho anterior³⁰, o valor previsto no nível CCSD(T)/[7s4p2d/5s2p] foi $\beta=68,0$ u.a., também em acordo com a ref. [48]. Finalmente, para a molécula de BCl, Maroulis⁴⁷ apresentou o valor de $\beta=107,0$ u.a. no nível CCSD(T)/[9s5p4d2f/9s7p5d2f] que está em bom acordo com nosso valor no nível CCSD(T)/NLO-I ($\beta=100,1$ u.a.). Para os valores de β , podemos ver que os valores obtidos são mais dependentes da correlação eletrônica que os valores de α , o que ressalta a sensibilidade desta propriedade.

Os valores anteriores foram calculados nas geometrias otimizadas. A seguir discutimos as propriedades calculadas na geometria experimental das moléculas. As propriedades foram calculadas no nível CCSD(T), com as bases ajustadas (NLO-I, NLO-II e NLO-III), com a base duplo-zeta de valência com uma polarização de Pople (6-31G(d))⁵⁰⁻⁵², e com a base triplo-zeta duplamente polarizada de Sadlej²⁴⁻²⁶. Os resultados são mostrados na Tabela 7 para o momento de dipolo elétrico, Tabela 8 para a polarizabilidade e Tabela 9 para a primeira hiperpolarizabilidade.

Para o momento de dipolo (μ), Tabela 7, vemos que todos os resultados apresentam um bom acordo com os valores experimentais. O maior desvio foi encontrado para a molécula de CO, que tem um valor muito pequeno de momento de dipolo (0,0484 u.a.). Os erros médios foram de 18% (NLO-I), 23% (NLO-II), 18% (NLO-III), 26% (6-31G(d)) e 5% (Sadlej). Notamos que a performance das bases é similar, exceto a base de Sadlej que leva a valores

melhores (a base de Sadlej é muito maior que as outras). Se compararmos a base NLO-III com a base 6-31G(d), ambas possuem o mesmo número de funções de base, a base NLO-III fornece uma melhor descrição da propriedade. Os resultados usando as geometrias experimentais estão próximos aos encontrados com as geometrias otimizadas, com diferença absoluta média de 0,06 u.a. para NLO-I, 0,04 u.a. para NLO-II e 0,02 u.a. para NLO-III.

Tabela 7. Momento de dipolo (μ , u.a.) calculado para as moléculas diatômicas no nível CCSD(T)/base (geometria experimental).

	NLO-I	NLO-II	NLO-III	6-31G(d)	Sadlej	Expt. ^a
BH	0,5338	0,6551	0,6231	0,4321	-	0,4997
BF	0,3489	0,1824	0,1371	0,3375	-	0,1970
BCl	0,5519	0,5941	0,8009	0,3963	-	
HF	0,7073	0,8004	0,9430	0,7497	0,7014	0,7093
HCl	0,4244	0,4290	0,4404	0,5732	0,4327	0,4301
CO	0,0735	0,1041	0,0663	0,0277	0,0581	0,0484
CS	0,7895	0,8262	0,7480	0,6937	0,7765	0,7790
SiO	1,2098	1,3275	1,1726	1,0221	1,1626	1,2190
PN	1,1322	1,0785	0,9580	0,9704	1,0573	1,0820

^aValores experimentais obtidos a partir da Ref. [59]. Fonte: ELABORADA PELO PRÓPRIO AUTOR

Na Tabela 8 constam os resultados para a polarizabilidade (α). Os erros médios foram de 10% (NLO-I), 16% (NLO-II), 12% (NLO-III), 43% (6-31G(d)) e 2% (Sadlej), com todas as bases NLO-X (-I, -II ou -III) e a base de Sadlej apresentando satisfatório acordo com os valores experimentais. Da mesma maneira que para o momento de dipolo, os valores calculados para a polarizabilidade na geometria experimental não diferem substancialmente daqueles obtidos nas geometrias otimizadas, com diferenças absolutas médias de apenas 0,63 u.a. para NLO-I, 0,54 u.a. para NLO-II e 0,37 u.a. para NLO-III, que está dentro da incerteza experimental.

A primeira hiperpolarizabilidade (β) é a mais sensível das propriedades como discutido anteriormente. Os valores calculados para esta propriedade são mostrados na Tabela 9. Os erros médios foram de 4% (NLO-I), 8% (NLO-II), 2% (NLO-III), 21% (6-31G(d)) e 23% (Sadlej). Para β podemos ver que nossos valores calculados com as bases NLO-X apresentam um melhor

Tabela 8. Polarizabilidade ($\langle\alpha\rangle$, u.a.) calculada para as moléculas diatômicas no nível CCSD(T)/base (geometria experimental).

	NLO-I	NLO-II	NLO-III	6-31G(d)	Sadlej	Expt. ^a
H₂	4,77	5,85	5,22	2,01	5,04	5,31
N₂	11,92	10,82	12,71	8,46	11,76	11,74
F₂	6,03	5,37	5,20	5,25	8,50	8,40
Cl₂	30,07	29,42	31,97	17,67	30,72	30,35
BH	19,84	17,53	21,26	15,04	-	-
BF	18,10	14,36	18,87	14,06	-	-
BCl	31,62	29,11	31,70	22,74	-	-
HF	4,16	3,33	4,50	2,74	5,65	5,40
HCl	16,71	16,21	17,38	8,33	17,43	17,39
CO	12,88	11,91	14,79	9,48	13,04	13,09
CS	28,52	27,12	27,75	19,88	28,53	-
SiO	30,27	30,55	22,46	22,90	29,41	-
PN	25,99	23,63	27,07	19,79	28,05	-

^aValores experimentais obtidos a partir da Ref. [59]. Fonte: ELABORADA PELO PRÓPRIO AUTOR

Tabela 9. Primeira hiperpolarizabilidade ($\langle\beta\rangle$, u.a.) calculada para as moléculas diatômicas no nível CCSD(T)/base (geometria experimental).

Moléculas	NLO-I	NLO-II	NLO-III	6-31G(d)	Sadlej	Expt.
BH	20,3	69,6	45,7	39,0	-	-
BF	49,8	2,5	25,6	3,2	-	-
BCl	97,6	12,8	32,6	55,5	-	-
HF	12,3	12,4	10,8	9,0	6,3	11,0±1,0 ^a
HCl	8,6	6,6	10,8	16,7	2,8	9,8±1,2 ^b
CO	28,7	23,5	30,9	7,2	23,3	30,2±3,2 ^c
CS	13,5	20,6	14,8	21,2	11,3	-
SiO	159,2	239,7	129,7	39,0	122,1	-
PN	6,6	15,6	41,9	32,6	41,1	-

^{a,c}Valor experimental obtido por Shelton e Rice⁶⁰. ^bValor experimental obtido por Dudley e Ward⁶¹. Fonte: ELABORADA PELO PRÓPRIO AUTOR

acordo com os valores experimentais o que confirma a qualidade das bases NLO-X para os cálculos de β . Somado à isso, os melhores resultados foram obtidos com a base NLO-III, que é a menor base proposta aqui e a mais adequada para ser usada em sistemas maiores. A comparação entre os valores calculados nas geometrias experimental e otimizada mostram diferenças médias de 1,5 u.a. para NLO-I, 5,6 u.a. para NLO-II e 0,7 u.a. for NLO-III.

6.3.3 Propriedades elétricas para as moléculas poliatômicas

Na última parte deste trabalho, as bases NLO-X foram aplicadas para pequenas moléculas poliatômicas, CH₄, SiH₄, H₂O, H₂S, NH₃, PH₃, OCS, NNO e HCN, para a previsão das propriedades elétricas e comparação com os dados experimentais e com valores previstos com as bases de referência STO^{##}-3G_{el}⁵³, aug-pc-1 (VTZ(2d,2p))^{54,55}, aug-pc-2 (VQZ(3d2f,3p2d))^{54,55}, NLO-V (DZP)³² e aNLO-V (ADZP)³². Os valores são dados nas Tabelas 10, 11 e 12.

Para o momento de dipolo (μ), valores satisfatórios foram obtidos para as moléculas de H₂O, H₂S, NH₃ e HCN usando as bases NLO-I e -II nos níveis B3LYP e CCSD, com desvio absoluto menor que 9%. Para a base NLO-III no nível CCSD os erros estão dentro de 23-28%. No nível B3LYP/NLO-I os erros foram consideravelmente menores, 0,3%, 6%, 8% e %, respectivamente. Este mesmo nível de cálculo forneceu bons resultados para as moléculas de OCS e NNO, mesmo com erros grandes, 38% e 24%, respectivamente. Para a molécula de NNO o valor experimental para o μ é muito pequeno, 0,0633 u.a., e o método DFT foi o único capaz de prever com precisão satisfatória (24% de erro, Tabela 10). Com relação às bases de referência, bons resultados foram obtidos com as bases aNLO-V, STO^{##}-3G_{el}, aug-pc-1 e aug-pc-2 para as moléculas de H₂O, H₂S, NH₃ e HCN nos níveis HF, B3LYP e CCSD, o maior desvio encontrado foi de 28% para a molécula de H₂S no nível aNLO-V/B3LYP. Para as moléculas de OCS e PH₃, as bases aug-pc-1 e aug-pc-2 apresentaram resultados satisfatórios, os erros encontrados foram de 9% (PH₃) e 0,5% (OCS) com a base aug-pc-1 e 12% (PH₃) e 13% (OCS) com a base aug-pc-2 no nível CCSD. Para a base NLO-V no nível CCSD os erros foram de 6% (OCS), 7% (NH₃), 9% (HCN) e 22% (PH₃), todavia para as outras moléculas os erros foram maiores que 50%. Maroulis e colaboradores^{17,56,57} apresentaram valores para o momento de dipolo das moléculas de H₂O, NH₃ e OCS usando bases muito grandes, [6s4p3d1f/4s3p1d], [6s4p4d1f/4s2p1d] e [9s6p3d1f/9s6p4d1f/9s8p3d1f], respectivamente, e os

resultados são comparáveis aos obtidos neste trabalho no nível CCSD/NLO-I, com um erro absoluto menor que 5%.

Tabela 10. Momento de dipolo (μ , em u.a.), polarizabilidade ($\langle\alpha\rangle$, em u.a.) e primeira hiperpolarizabilidade ($\langle\beta\rangle$, em u.a.) para as moléculas poliatômicas estudadas no nível HF.

		NLO-I	NLO-II	NLO-III	NLO-V	aNLO-V	STO ^{##} -3G _{el}	aug-pc-1	aug-pc-2	Expt.
CH ₄	$\langle\alpha\rangle$	15,48	15,30	15,39	14,00	14,64	15,14	15,61	15,77	16,52 ^a
SiH ₄	$\langle\alpha\rangle$	30,41	36,30	27,46	30,16	28,88	-	28,91	29,29	31,90 ^a
	μ	0,7666	0,8385	0,8734	0,3556	0,6997	0,6968	0,7558	0,7561	0,7270 ^b
H ₂ O	$\langle\alpha\rangle$	7,69	7,05	6,90	6,14	7,30	7,72	8,26	8,29	9,64/10,13 ^b
	$\langle\beta\rangle$	-13,6	-14,8	-12,0	-6,7	-13,9	-2,3	-11,8	-9,9	-22,0 \pm 0,9 ^b
	μ	0,4534	0,4764	0,5009	0,0951	0,3238	0,4419	0,4205	0,4068	0,3820 ^c
H ₂ S	$\langle\alpha\rangle$	22,33	22,16	18,97	16,90	19,69	28,10	23,54	23,57	24,50 ^c
	$\langle\beta\rangle$	-6,4	-8,7	-3,3	-21,1	-4,7	-28,3	-0,8	-3,0	-10,1 \pm 2,1 ^d
	μ	0,5425	0,5507	0,6261	0,4792	0,5991	0,5837	0,6104	0,5946	0,5780 ^e
NH ₃	$\langle\alpha\rangle$	12,18	11,57	11,56	7,79	9,17	11,95	12,61	12,66	14,19 ^e
	$\langle\beta\rangle$	-12,0	-21,7	-23,8	-6,3	-8,7	-6,0	-8,6	-13,2	48,9 \pm 1,2 ^e
	μ	0,2571	0,3349	0,5428	0,1586	0,4024	-	0,2668	0,2670	0,2280 ^a
PH ₃	$\langle\alpha\rangle$	27,32	28,28	26,98	16,66	21,04	-	29,45	29,38	30,93 ^a
	$\langle\beta\rangle$	1,1	-11,8	-63,2	-10,7	-46,4	-	-26,3	-27,9	-
	μ	0,1945	0,5755	0,2397	0,1557	0,0934	0,5289	0,1740	0,2110	0,2803 ^f
OCS	$\langle\alpha\rangle$	32,26	32,08	29,12	29,94	33,23	31,74	33,11	32,75	34,36 ^f
	$\langle\beta\rangle$	51,28	54,5	62,5	62,6	48,1	204,0	65,6	69,5	-
	μ	0,3865	0,6587	0,3423	0,8671	0,9029	0,3357	0,2482	0,2451	0,0633 ^f
NNO	$\langle\alpha\rangle$	17,78	17,59	17,44	11,13	15,59	18,21	17,91	17,63	19,86/20,23 ^f
	$\langle\beta\rangle$	-48,5	-43,5	-45,7	-9,6	-2,2	-48,0	-31,6	-34,2	-
	μ	1,3061	1,2902	1,3280	1,4329	1,4504	1,2809	1,2666	1,2622	1,1740 ^a
HCN	$\langle\alpha\rangle$	15,81	15,73	16,02	12,84	13,85	16,49	16,15	16,07	16,74 ^a
	$\langle\beta\rangle$	-0,9	-17,0	24,04	-32,1	-22,8	-2,7	-4,0	-4,8	-

Valores experimentais obtidos a partir: ^aRef. [58], ^bRef. [17], ^cRef. [59], ^dRef. [15], ^eRef. [57], ^fRef. [56]. Fonte: ELABORADA PELO PRÓPRIO AUTOR

Quando a polarizabilidade ($\langle\alpha\rangle$) é considerada, os resultados estão em acordo satisfatório com os dados experimentais para todas as bases NLO-X e de referência. Em geral, para todas as moléculas nos níveis B3LYP e CCSD os valores calculados estão em bom acordo com experimental. Os erros médios foram de 3% (NLO-I), 8% (NLO-II), 9% (NLO-III), 26%

(NLO-V), 16% (aNLO-V), 7% (STO^{##}-3G_{el}), 2% (aug-pc-1) e 2% (aug-pc-2). Os maiores erros com as bases ajustadas foram de 23% no nível B3LYP/NLO-III para a molécula de H₂O e 46% no nível B3LYP/NLO-V para a molécula de PH₃. A qualidade dos resultados apresentados aqui foi a mesma dos reportados por Jorge e colaboradores⁵⁸ usando a base AQZP1 ([5s4p3d2f] para H, [7s5p4d3f2g] para Li-Ne e [10s7p4d3f2g] para Na-Ar) no nível CCSD(T) ($\alpha=16,39$ u.a. (CH₄), 31,24 u.a. (SiH₄), 9,62 u.a. (H₂O), 24,70 u.a. (H₂S), 14,38 u.a. (NH₃), 30,51 u.a. (PH₃), 16,74 u.a. (HCN)).

Tabela 11. Momento de dipolo (μ , em u.a.), polarizabilidade ($\langle\alpha\rangle$, em u.a.) e primeira hiperpolarizabilidade ($\langle\beta\rangle$, em u.a.) para as moléculas poliatômicas estudadas no nível B3LYP.

		NLO-I	NLO-II	NLO-III	NLO-V	aNLO-V	STO ^{##} -3G _{el}	aug-pc-1	aug-pc-2	Expt.
CH ₄	$\langle\alpha\rangle$	16,54	16,13	16,64	13,98	15,20	16,32	16,96	16,96	16,52 ^a
SiH ₄	$\langle\alpha\rangle$	32,36	37,31	29,09	31,65	30,75	-	31,77	31,83	31,90 ^a
	μ	0,7245	0,7882	0,8451	0,3071	0,6773	0,6871	0,7150	0,7183	0,7270 ^b
H ₂ O	$\langle\alpha\rangle$	9,05	7,93	7,66	11,51	8,27	8,53	9,94	9,98	9,64/10,13 ^b
	$\langle\beta\rangle$	-21,8	-22,6	-21,9	-6,5	-24,7	-2,5	-15,6	-19,6	-22,0 \pm 0,9 ^b
	μ	0,4044	0,4227	0,4694	0,1072	0,2767	0,3730	0,3723	0,3625	0,3820 ^c
H ₂ S	$\langle\alpha\rangle$	23,46	22,80	19,34	16,74	19,60	32,03	25,13	25,21	24,50 ^c
	$\langle\beta\rangle$	-11,1	-16,5	-7,6	-22,0	-4,0	-4,1	-13,5	-7,7	-10,1 \pm 2,1 ^d
	μ	0,5291	0,5321	0,5733	0,4917	0,5971	0,5797	0,5789	0,5722	0,5780 ^e
NH ₃	$\langle\alpha\rangle$	13,86	13,00	12,76	7,96	10,10	13,17	14,67	14,69	14,19 ^e
	$\langle\beta\rangle$	-28,7	-46,5	-40,3	-6,5	-28,0	-6,5	-25,9	-37,7	48,9 \pm 1,2 ^e
	μ	0,1992	0,2681	0,5200	0,1475	0,3797	-	0,1999	0,1999	0,2280 ^a
PH ₃	$\langle\alpha\rangle$	28,59	29,37	27,63	16,64	21,33	-	31,18	31,04	30,93 ^a
	$\langle\beta\rangle$	-7,4	-20,3	-92,5	-12,0	-35,9	-	-8,0	-7,5	-
	μ	0,3855	0,7091	0,3289	0,0678	0,2062	0,6162	0,3514	0,3606	0,2803 ^f
OCS	$\langle\alpha\rangle$	33,60	32,75	29,40	29,52	32,90	34,13	34,62	34,37	34,36 ^f
	$\langle\beta\rangle$	76,2	72,6	73,2	72,3	57,6	272,1	74,9	94,4	-
	μ	0,0484	0,2338	0,1228	0,9194	0,9777	0,0541	0,0134	0,0135	0,0633 ^f
NNO	$\langle\alpha\rangle$	19,61	18,73	18,46	11,19	16,59	19,93	19,71	19,47	19,86/20,23 ^f
	$\langle\beta\rangle$	-43,4	-36,6	-40,5	-9,9	-5,4	-46,0	-28,9	-31,2	-
	μ	1,2119	1,1870	1,2482	1,2956	1,3413	1,2046	1,1724	1,1736	1,1740 ^a
HCN	$\langle\alpha\rangle$	16,70	16,32	16,57	13,07	14,45	17,30	17,19	17,11	16,74 ^a
	$\langle\beta\rangle$	3,5	-19,2	-30,1	-31,6	-13,2	-13,4	-2,4	-2,6	-

Valores experimentais obtidos a partir: ^aRef. [58], ^bRef. [17], ^cRef. [59], ^dRef. [15], ^eRef. [57], ^fRef. [56]. Fonte:

ELABORADA PELO PRÓPRIO AUTOR

Tabela 12. Momento de dipolo (μ , em u.a.), polarizabilidade ($\langle\alpha\rangle$, em u.a.) e primeira hiperpolarizabilidade ($\langle\beta\rangle$, em u.a.) para as moléculas poliatômicas estudadas no nível CCSD.

		NLO-I	NLO-II	NLO-III	NLO-V	aNLO-V	STO ^{##} -3G _{el}	aug-pc-1	aug-pc-2	Expt.
CH ₄	$\langle\alpha\rangle$	16,52	16,26	16,53	14,06	14,99	16,22	16,08	16,08	16,52 ^a
SiH ₄	$\langle\alpha\rangle$	32,34	37,65	29,23	30,10	29,39	-	30,18	29,89	31,90 ^a
	μ	0,7336	0,7902	0,8674	0,2818	0,6559	0,6945	0,7205	0,7239	0,7270 ^b
H ₂ O	$\langle\alpha\rangle$	9,02	7,79	7,68	6,33	7,95	8,60	9,44	9,32	9,64/10,13 ^b
	$\langle\beta\rangle$	-20,4	-22,6	-21,0	-6,8	-19,1	-0,7	-12,3	-15,1	-22,0 \pm 0,9 ^b
	μ	0,3822	0,4201	0,4878	0,1139	0,2961	0,3522	0,3824	0,3529	0,3820 ^c
H ₂ S	$\langle\alpha\rangle$	24,00	23,60	19,71	16,92	19,94	32,57	24,35	24,02	24,50 ^c
	$\langle\beta\rangle$	-10,0	-13,6	-11,2	-21,3	-1,3	-17,4	-8,1	-1,2	-10,1 \pm 2,1 ^d
	μ	0,5609	0,5710	0,5960	0,6157	0,6629	0,5959	0,5941	0,5843	0,5780 ^e
NH ₃	$\langle\alpha\rangle$	14,12	13,11	12,82	8,28	9,79	13,26	13,91	13,75	14,19 ^e
	$\langle\beta\rangle$	-26,8	-42,8	-40,8	-7,9	-18,9	-3,6	-20,2	-25,8	48,9 \pm 1,2 ^e
	μ	0,1806	0,2760	0,5689	0,1769	0,3638	-	0,2081	0,2000	0,2280 ^a
PH ₃	$\langle\alpha\rangle$	28,18	29,19	27,67	16,23	20,54	-	30,00	29,51	30,93 ^a
	$\langle\beta\rangle$	-4,2	-18,5	-75,7	-12,9	-47,6	-	-23,2	-19,6	-
	μ	0,2866	0,6317	0,3566	0,2648	0,0715	0,7482	0,2789	0,3171	0,2803 ^f
OCS	$\langle\alpha\rangle$	36,21	34,96	31,37	30,83	34,78	35,70	35,56	34,26	34,36 ^f
	$\langle\beta\rangle$	74,6	84,8	87,1	62,9	55,1	298,7	68,2	85,0	-
	μ	0,2215	0,3652	0,2112	0,9554	1,0482	0,1956	0,1081	0,0908	0,0633 ^f
NNO	$\langle\alpha\rangle$	20,40	19,07	19,23	11,28	16,66	20,86	19,87	19,15	19,86/20,23 ^f
	$\langle\beta\rangle$	-63,8	-54,0	-55,2	-9,1	-1,2	-65,3	-38,4	-38,3	-
	μ	1,2107	1,2016	1,2835	1,2809	1,3238	1,2246	1,1759	1,1759	1,1740 ^a
HCN	$\langle\alpha\rangle$	16,73	16,16	16,83	12,95	14,27	17,60	16,73	16,36	16,74 ^a
	$\langle\beta\rangle$	3,4	-17,7	-29,4	-31,4	-14,5	-2,9	-2,4	-0,4	-

Valores experimentais obtidos a partir: ^aRef. [58], ^bRef. [17], ^cRef. [59], ^dRef. [15], ^eRef. [57], ^fRef. [56]. Fonte: ELABORADA PELO PRÓPRIO AUTOR

Finalmente, a primeira hiperpolarizabilidade ($\langle\beta\rangle$) foi calculada para as moléculas poliatômicas pequenas. Dados experimentais estão disponíveis apenas para as moléculas de H₂O, H₂S e NH₃, como mostrado nas Tabelas 10, 11 e 12. Como esperado, a correlação eletrônica desempenha um importante papel na previsão das propriedades ONL. Para a molécula de H₂O, calculamos o valor de $\beta=-13,6$ u.a. no nível HF/NLO-I e $-20,4$ u.a. no nível CCSD/NLO-I, com o erro caindo de 38% para 7%. Isto também é notado quando as bases NLO-II e NLO-III são usadas, com desvios absolutos menores que 7% nos níveis B3LYP e CCSD.

Para a molécula de H₂S, que tem um valor de β menor que a H₂O, os valores de β variaram de -3,3 a -16,5 u.a., em melhor acordo com os valor real, -10,1 u.a., com os níveis B3LYP, CCSD/NLO-I e CCSD/NLO-III dando resultados satisfatórios. Para a molécula de NH₃, bons resultados foram obtidos apenas com as bases NLO-II e -III nos níveis B3LYP e CCSD, com desvio absoluto em torno de 5-18%. Para as moléculas de OCS e NNO, apenas valores teóricos são encontrados na literatura. Quando as bases de referência são usadas, os resultados estão em pior acordo com os valores experimentais, mesmo para as bases estendidas como a aug-pc-2. Para as moléculas de H₂O, H₂S e NH₃ no nível CCSD, o desvio absoluto encontrado foi de 69%, 113% e 84% (NLO-V), 12%, 87% e 61% (aNLO-V), 97%, 74% e 93% (STO^{##}-3G_{el}), 44%, 19% e 59% (aug-pc-1) e 31%, 88% e 47% (aug-pc-2). Em recente estudo, Maroulis⁵⁶ apresentou valores de β para as moléculas de OCS (-90,6 u.a.) e NNO (41,0 u.a.) no nível CCSD/[9s6p3d1f/9s6p4d1f/9s8p3d1f] e CCSD/[9s6p3d1f], respectivamente. Para a molécula de OCS, os resultados no nível B3LYP/NLO-I, -II ou -III e CCSD/NLO-I, -II ou -III apresentaram um desvio na faixa de 1-35%. No nível B3LYP/NLO-III o desvio foi de apenas 4%.

A partir dos valores das Tabelas 10, 11 e 12 e das análise anteriores, podemos dizer que as bases NLO-X, principalmente NLO-I e -III, dão resultados satisfatórios para as propriedades elétricas das moléculas poliatômicas pequenas, incluindo aquela responsável pela resposta ONL, primeira hiperpolarizabilidade (β). Embora as bases da literatura forneçam bons resultados para o momento de dipolo e polarizabilidade, para a primeira hiperpolarizabilidade, que é uma propriedade muito mais sensível, as bases ajustadas (NLO-X, X=I,II,III) são mais apropriadas. Este é um interessante resultado deste estudo, dando origem à uma nova metodologia mais precisa para a previsão de propriedades ONL de moléculas grandes.

6.4 CONCLUSÕES

O trabalho apresentou três novas bases Gaussianas atômicas para os átomos da primeira e segunda filas, H, C, N, O, F, Si, P, S e Cl, NLO-I (duplo-zeta-polarizada-aumentada), NLO-II (duplo-zeta-polarizada) e NLO-III (duplo-zeta de valência polarizada). As bases NLO-X foram contraídas com o número de CGTO resultantes de 5 a 6 (H), 14 a 19 (H, C, N, O, F) e 18 a 27 (Si, P, S, Cl), significativamente menor que o das bases disponíveis na literatura para o

cálculo das propriedades OL e ONL. Depois de ajustarmos os expoentes das Gaussianas e os coeficientes de contração usando a minimização da energia atômica, as bases foram usadas para calcular a polarizabilidade atômica (α). Os resultados foram significativamente melhores quando comparados a base DZ de referência, com desvio absoluto diminuindo de 60% a 19-33%, comprovando a adequação das novas bases NLO-X (A)DZ+P para a previsão das propriedades ópticas.

Os resultados para as moléculas diatômicas e poliatômicas mostraram que as novas bases também dão resultados satisfatórios para as propriedades OL e ONL em geral, com as bases NLO-I e NLO-III trabalhando melhor e portanto, sendo recomendadas como primeira escolha. Posteriormente, mostramos que quando comparadas com as bases da literatura, as novas bases têm resultados mais consistentes com os valores experimentais. Para as moléculas, a principal vantagem dessas novas bases são o seu tamanho, sendo significativamente menor que o das bases encontradas na literatura para cálculos de propriedades OL e ONL. A base NLO-III apresenta o mesmo tamanho da base de Pople padrão 6-31G(d), contudo fornece uma melhor descrição das propriedades de interesse, principalmente da primeira hiperpolarizabilidade (β). Logo, apesar de algumas falha na previsão de hiperpolarizabilidade de ordens maiores, as bases NLO-X são recomendadas para o cálculo das propriedades ópticas de átomos e moléculas, com a base NLO-III sendo uma boa escolha para prever as propriedades OL e ONL de sistemas moleculares grandes com custo acessível. O erro médio de β no nível B3LYP/NLO-III foi de 8% para as moléculas diatômicas e de 14% para as moléculas poliatômicas.

6.5. REFERÊNCIAS

- ¹BOYD, R. W. *Nonlinear Optics*, New York: Academic Press, 2007.
- ²DELAIRE, J. A.; NAKATANI, K. *Chemical Reviews*, v. 100, p. 1817-1845, 2000.
- ³KANIS, D. R.; RATNER, M. A.; MARKS, T. J. *Chemical Reviews*, v. 94, p. 195-242, 1994.
- ⁴MAROULIS, G. *Atoms, Molecules and Clusters in Electric Fields - Theoretical Approaches to the Calculation of Electric Polarizability*. Patras (Greece): Imperial College Press, 2006.

- ⁵PAPADOPOULOS, M. G.; SADLEJ, A. J.; LESZCZYNSKI, J. *Non-Linear Optical Properties of Matter - From Molecules to Condensed Phases*. Dordrecht (Netherlands): Springer, 2006.
- ⁶BREDAS, J. L.; ADANT, C.; TACKX, P.; PERSOONS, A.; PIERCE, B. M. *Chemical Reviews*, v. 94, p. 243-278, 1994.
- ⁷GONZALEZ, M.; MARTIN, N.; SEGURA, J. L.; SEOANE, C.; GARIN, J.; ORDUNA, J.; ALCALA, R.; SANCHEZ, C.; VILLACAMPA, B. *Tetrahedron Letters*, v. 40, p. 8599-8602, 1999.
- ⁸HURST, G. J. B.; DUPUIS, M.; CLEMENTI, E. *The Journal of Chemical Physics*, v. 89, p. 385-395, 1988.
- ⁹LEDOUX, I.; ZYSS, J.; BARNI, E.; BAROLO, C.; DIULGHEROFF, N.; QUAGLIOTTO, P.; VISCARDI, G. *Synthetic Metals*, v. 115, p. 213-217, 2000.
- ¹⁰SHASHI, A. T. Y.; KARNA, P. *Nonlinear Optical Materials - Theory and Modeling*. Washington (USA): Oxford, 1996.
- ¹¹HOHM, U. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, v. 1054-1055, p. 282-292, 2013.
- ¹²MILLER, T. M.; BEDERSON, B. *Advances in Atomic and Molecular Physics*, v. 25, p. 37-60, 1988.
- ¹³WARD, J. F.; MILLER, C. K. *Physical Review A*, v. 19, p. 826-833, 1979.
- ¹⁴LIU, S. Y.; DYKSTRA, C. E. *The Journal of Physical Chemistry*, v. 91, p. 1749-1754, 1987.
- ¹⁵SEKINO, H.; BARTLETT, R. J. *The Journal of Chemical Physics*, v. 98, p. 3022-3037, 1993.
- ¹⁶SPACKMAN, M. A. *The Journal of Physical Chemistry*, v. 93, p. 7594-7603, 1989.
- ¹⁷MAROULIS, G. *The Journal of Chemical Physics*, v. 94, p. 1182-1190, 1991.
- ¹⁸MAROULIS, G. *The Journal of Physical Chemistry*, v. 100, p. 13466-13473, 1996.
- ¹⁹MAROULIS, G. *The Journal of Chemical Physics*, v. 108, p. 5432-5448, 1998.
- ²⁰MAROULIS, G. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, v. 633, p. 177-197, 2003.
- ²¹MAROULIS, G.; MAKRIS, C.; XENIDES, D.; KARAMANIS, P. *Molecular Physics*, v. 98, p. 481-491, 2000.
- ²²MAROULIS, G.; THAKKAR, A. J. *The Journal of Chemical Physics*, v. 93, p. 652-656, 1990.
- ²³MAROULIS, G.; THAKKAR, A. J. *Molecular Physics*, v. 73, p. 1235-1240, 1991.
- ²⁴SADLEJ, A. J. *Collection of Czechoslovak Chemical Communications*, v. 53, p. 1995-2016, 1988.
- ²⁵SADLEJ, A. J. *Theoretica Chimica Acta*, v. 81, p. 45-63, 1991.
- ²⁶SADLEJ, A. J. *Theoretica Chimica Acta*, v. 79, p. 123-140, 1991.

- ²⁷SADLEJ, A. J. *Theoretica Chimica Acta*, v. 81, p. 339-354, 1992.
- ²⁸SADLEJ, A. J.; URBAN, M. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, v. 80, p. 147-171, 1991.
- ²⁹BARANOWSKA, A.; SADLEJ, A. J. *Journal of Computational Chemistry*, v. 31, p. 552-560, 2010.
- ³⁰PASCHOAL, D.; COSTA, M. F.; JUNQUEIRA, G. M. A.; DOS SANTOS, H. F. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, v. 913, p. 200-206, 2009.
- ³¹PASCHOAL, D.; COSTA, M. F.; JUNQUEIRA, G. M. A.; DOS SANTOS, H. F. *Journal of Computational Methods in Science and Engineering*, v. 10, p. 225-242, 2010.
- ³²PASCHOAL, D.; DOS SANTOS, H. F. *Journal of Molecular Modeling*, v. 19, p. 2079-2090, 2013.
- ³³DAVIDSON, E. R.; FELLER, D. *Chemical Reviews*, v. 86, p. 681-696, 1986.
- ³⁴HILL, J. G. *International Journal of Quantum Chemistry*, v. 113, p. 21-34, 2013.
- ³⁵KOGA, T.; SAITO, M.; HOFFMEYER, R. E.; THAKKAR, A. J. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, v. 306, p. 249-260, 1994.
- ³⁶THAKKAR, A. J.; KOGA, T.; SAITO, M.; HOFFMEYER, R. E. *International Journal of Quantum Chemistry*, v. 48, p. 343-354, 1993.
- ³⁷YOUNG, D. C. *Computational Chemistry - A Practical Guide for Applying Techniques to Real-World Problems*. New York (USA): Wiley-Interscience, 2001.
- ³⁸ZUEV, M. B.; BALAKINA, M. Y.; NEFEDIEV, S. E. *Journal of Computational Methods in Science and Engineering*, v. 4, p. 493-500, 2004.
- ³⁹ZUEV, M. B.; NEFEDIEV, S. E. *Journal of Computational Methods in Science and Engineering*, v. 4, p. 481-491, 2004.
- ⁴⁰MCLEAN, A. D.; YOSHIMINE, M. *The Journal of Chemical Physics*, v. 47, p. 1927-&, 1967.
- ⁴¹BUCKINGHAM, A. D.; ORR, B. J. *Quarterly Reviews*, v. 21, p. 195-&, 1967.
- ⁴²FRISCH, M. J. *Gaussian 2003 Revision B.04*. Pittsburgh PA : Gaussian Inc., 2003.
- ⁴³DUNNING, T. H. *The Journal of Chemical Physics*, v. 53, p. 2823-&, 1970.
- ⁴⁴DUNNING, T. H.; SCHAEFER III, H. F. *Methods of Electronic Structure Theory*. Vol. 2. Plenum Press, 1977.
- ⁴⁵MAGNUSSON, E.; SCHAEFER III, H. F. *The Journal of Chemical Physics*, v. 83, p. 5721-5726, 1985.
- ⁴⁶WEIGEND, F.; AHLRICHS, R. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2005**, **7**, 3297-3305.
- ⁴⁷MAROULIS, G. *Journal of Physics B- Atomic Molecular and Optical Physics*, v. 34, p. 3727-3736, 2001.

- ⁴⁸LARSEN, H.; HATTIG, C.; OLSEN, J.; JORGENSEN, P. *Chemical Physics Letters*, v. 291, p. 536-546, 1998.
- ⁴⁹MAROULIS, G. *International Journal of Quantum Chemistry*, v. 111, p. 807-818, 2010.
- ⁵⁰DILL, J. D.; POPLER, J. A. *The Journal of Chemical Physics*, v. 62, p. 2921-2923, 1975.
- ⁵¹FRANCK, M. M.; PIETRO, W. J.; HEHRE, W. J.; BINKLEY, J. S.; GORDON, M. S.; DEFREES, D. J.; POPLER, J. A. *The Journal of Chemical Physics*, v. 77, p. 3654-3665, 1982.
- ⁵²HEHRE, W. J.; DITCHFIE, R.; POPLER, J. A. *The Journal of Chemical Physics*, v. 56, p. 2257-&, 1972.
- ⁵³VORONKOV, E.; ROSSIKHIN, V.; OKOVYTYYY, S.; SHATCKIH, A.; BOLSHAKOV, V.; LESZCZYNSKI, J. *International Journal of Quantum Chemistry*, v. 112, p. 2444-2449, 2012.
- ⁵⁴FELLER, D. *Journal of Computational Chemistry*, v. 17, p. 1571, 1996.
- ⁵⁵SCHUCHARDT, K. L.; DIDIER, B. T.; ELSETHAGEN, T.; GUN, L. S.; GURUMOORTHY, V.; CHASE, J.; LI, J.; WINDUS, T. L. *Journal of Chemical Information and Modeling*, v. 47, p. 1045, 2007.
- ⁵⁶MAROULIS, G.; MENADAKIS, M. *Chemical Physics Letters*, v. 494, p. 144-149, 2010.
- ⁵⁷MAROULIS, G. *Chemical Physics Letters*, v. 195, p. 85-91, 1992.
- ⁵⁸ARRUDA, P. M.; NETO, A. C.; JORGE, F. E. *International Journal of Quantum Chemistry*, v. 109, p. 1189-1199, 2009.
- ⁵⁹NIST Standard Reference Database Number 101. <http://cccbdb.nist.gov/> (acessado em 13 de Junho de 2011)
- ⁶⁰SHELTON, D. P.; RICE, J. E. *Chemical Reviews*, v. 94, p. 3-29, 1994.
- ⁶¹DUDLEY, J. W.; WARD, J. F. *The Journal of Chemical Physics*, v. 82, p. 4673-4677, 1985.

7 AVALIAÇÃO DO NÍVEL DE TEORIA NA PREVISÃO DE PROPRIEDADES ÓPTICAS LINEARES E NÃO-LINEARES DE MOLÉCULAS ORGÂNICAS PUSH-PULL

Neste trabalho o nível de teoria em mecânica quântica foi avaliado para a previsão das propriedades ópticas lineares e não-lineares (ONL) de moléculas orgânicas push-pull. O momento de dipolo (μ), a polarizabilidade média ($\langle\alpha\rangle$) e a primeira hiperpolarizabilidade total (β_t) são calculados para um conjunto de derivados do benzeno, estireno, bifenila e estilbeno nos níveis HF, MP2 e DFT (usando 31 funcionais) e com 71 diferentes bases. Além disso, propomos duas novas bases, NLO-V e aNLO-V, específicas para o cálculo de propriedades ONL. Como principais resultados mostramos que os funcionais DFT de dispersão tais como M062X, ω B97, cam-B3LYP, LC-BLYP e LC- ω PBE funcionam satisfatoriamente para as propriedades ONL quando uma base adequada tal como as propostas aqui, NLO-V e aNLO-V, são usadas. Para a maioria das moléculas com valores de β variando de 0 a 190 esu o desvio absoluto médio foi de 13,2 esu com a base NLO-V, em comparação com 27,2 esu com a base padrão 6-31G(2d). Logo, afirmamos que as novas bases propostas aqui (NLO-V e aNLO-V) associadas com o funcional cam-B3LYP nos fornece um esquema de cálculo acessível para a previsão de propriedades ONL de moléculas orgânicas grandes.

7.1 INTRODUÇÃO

Materiais moleculares com resposta óptica não-linear (ONL) têm sido matéria de intensivos estudos por causa de seu potencial em aplicações tecnológicas em telecomunicações, armazenamento de informações, dispositivos ópticos e tecnologia laser. Estes materiais interagem com campos eletromagnéticos gerando novos campos, alterados em frequência e fase¹⁻⁴. A força da resposta óptica depende das propriedades elétricas de todo o material, que para moléculas pode estar relacionada a polarizabilidade (α , resposta linear) e a hiperpolarizabilidades (β , γ , etc., respostas não-lineares)². Logo, estas propriedades devem ser medidas de forma a se acessar o potencial óptico para moléculas. Em geral, elas são consideravelmente sensíveis, tornando os experimentos difíceis^{5,6}. Neste contexto, métodos

teóricos baseados na teoria da mecânica quântica podem ser uma alternativa útil para se resolver este problema e auxiliar os experimentalistas^{7,8}. Todavia, as propriedades ONL são fortemente dependentes da aproximação teórica, com a inclusão da correlação eletrônica e o uso de bases estendidas sendo necessário para se obter resultados com precisão satisfatória⁹. Para moléculas de tamanho considerável tal esquema de cálculo não seria acessível e, deste modo, Hamiltonianos simples e bases pequenas são desejados. Métodos baseados na Teoria do Funcional de Densidade (DFT) são normalmente usados com bases aumentadas com funções difusas e de polarização. Entre outros, o grupo de Maroulis¹⁰⁻¹⁷ tem dado uma contribuição impressionante nesta direção, apresentando bases precisas para a previsão de propriedades elétricas de moléculas pequenas. Ademais, Maroulis¹⁸⁻²⁰ tem mostrado a dependência da base e do nível de teoria na previsão de propriedades tais como o momento de dipolo, a polarizabilidade e a primeira hiperpolarizabilidade. Recentemente, Rappoport e Furche²¹ divulgaram bases ajustadas onde os expoentes radiais foram otimizados buscando-se maximizar a polarizabilidade eletrônica. Para moléculas ligeiramente maiores, Suponitsky e colaboradores²² descreveram uma análise do efeito de algumas bases e de alguns funcionais DFT na previsão do valor de β para a para-nitroanilina (PNA) e para o 4-hidróxi-4'-nitroestilbeno, concluindo que a base duplo-zeta de valência padrão 6-31G(d) e o funcional BMK²³ são um bom esquema de cálculo para a previsão de β em moléculas grandes. Este trabalho levanta um ponto importante que é o resultado da combinação do nível de teoria e função de base. Hoje em dia, com o advento da abordagem DFT, há uma abundância de funcionais disponíveis, os quais, estão, de algum modo, organizados em uma linha de evolução. Embora os resultados DFT normalmente apresentem uma rápida convergência com a base, isto nem sempre é verdade para as propriedades ONL. Mais recentemente, Paschoal e colaboradores²⁴ apresentaram um estudo sistemático do cálculo de propriedades elétricas para uma série de 36 derivados do benzeno push-pull usando uma base atômica ajustada nos níveis HF, MP2 e B3LYP. Para a molécula de PNA o erro foi de apenas 2% no nível MP2 com uma precisão similar sendo obtida para os outros análogos.

Atualmente, é bem estabelecido que sistemas orgânicos π -conjugados (tais como derivados do benzeno, estireno, bifenila e estilbeno substituídos) exibem respostas ONL intensificadas devido, principalmente, aos elétrons deslocalizados em sistemas com orbitais π estendidos. Além disso, moléculas orgânicas com grupos push-pull (doador/retirador) mostram um aumento nas respostas não-lineares^{4,25-30}. Assim, neste trabalho, derivados substituídos do benzeno, estireno, bifenila e estilbeno são selecionados como moléculas de referência para se

testar os esquemas de cálculo para as propriedades elétricas, momento de dipolo (μ), polarizabilidade média ($\langle\alpha\rangle$) e primeira hiperpolarizabilidade total (β_t). Níveis *ab initio* padrão como HF, MP2 e 31 funcionais DFT são usados. Também avaliamos o papel do conjunto de funções de base a partir de um total de 71 bases padrão e três novas bases, sendo duas propostas neste trabalho.

7.2 METODOLOGIA TEÓRICA

Quando uma molécula é colocada em um campo elétrico estático uniforme, sua energia eletrônica pode ser escrita como uma série de coeficientes identificados como momentos multipolo permanentes e polarizabilidades (Eq. 1)³¹⁻³³.

$$E^P = E^0 - \mu_\alpha F_\alpha - \left(\frac{1}{2}\right) \alpha_{\alpha\beta} F_\alpha F_\beta - \left(\frac{1}{6}\right) \beta_{\alpha\beta\gamma} F_\alpha F_\beta F_\gamma - \left(\frac{1}{24}\right) \gamma_{\alpha\beta\gamma\delta} F_\alpha F_\beta F_\gamma F_\delta + \dots \quad (1)$$

onde F_α , F_β , etc. representam o campo na origem. E^0 e μ_α são a energia e o momento de dipolo permanente, respectivamente. As quantidades $\alpha_{\alpha\beta}$, $\beta_{\alpha\beta\gamma}$, $\gamma_{\alpha\beta\gamma\delta}$ são a polarizabilidade, a primeira e a segunda hiperpolarizabilidades, respectivamente. Os subscritos representam as coordenadas Cartesianas.

As propriedades elétricas foram calculadas diretamente a partir do método CPHF/CPKS³⁴ implementado no programa GAUSSIAN09³⁵, onde as quantidades finais são descritas pelas Eqs. (2-4)³¹.

$$\mu = \sqrt{\mu_x^2 + \mu_y^2 + \mu_z^2} \quad (2)$$

$$\langle\alpha\rangle = \frac{1}{3} (\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}) \quad (3)$$

$$\beta_t = \sqrt{\beta_x^2 + \beta_y^2 + \beta_z^2} \quad (4)$$

com

$$\beta_i = \beta_{iii} + \sum_{i \neq j} (\beta_{ijj} + \beta_{jij} + \beta_{jji}) \quad (5)$$

onde i e j representam as direções moleculares das Cartesianas x , y , e z .

As geometrias de todas as moléculas estudadas neste trabalho foram totalmente otimizadas e caracterizadas como pontos estacionários na superfície de energia potencial (PES) através de cálculos de frequência harmônica no nível B3LYP/6-31G(d). Este nível já provou ser adequado para a geometria de moléculas orgânicas.

Os cálculos das propriedades elétricas foram realizados no níveis HF, MP2³⁶⁻⁴⁰ e DFT (com os funcionais SVWN⁴¹, mPWLYP^{42,43}, mPWPBE^{42,44}, mPWPW91^{42,45}, OLYP⁴⁶, BLYP^{43,47}, BPW91^{45,47}, PBEPBE⁴⁴, HCTH⁴⁸, M06L⁴⁹, VSXC⁵⁰, τ -HCTH⁵¹, BB95^{47,52}, PBEKCIS^{44,53}, B97-2⁵⁴, BMK²³, TPSSH⁵⁵, mPW1LYP^{42,43}, mPW1PW91^{42,45}, mPW3PBE^{42,44}, O3LYP⁵⁶, B1B95^{52,57}, B3LYP^{43,58,59}, B3PW91^{45,58}, PBE0^{53,56}, M062X⁶⁰, ω B97⁶¹, cam-B3LYP⁶², LC- ω PBE⁶³, LC-BLYP^{43,47,64} e B2PLYP⁶⁵) (observar Tabela 1).

Tabela 1. Métodos *ab initio* methods e funcionais DFT usados neste trabalho.

ab initio	LDA	GGA	meta-GGA	Híbrido	Dispersão
HF	SVWN	mPWLYP	VSXC	mPW1LYP	M06
MP2		mPWPBE	BMK	mPW1PW91	ω B97
		mPWPW91	B97-2	mPW3PBE	cam-B3LYP
		OLYP	BB95	O3LYP	LC- ω PBE
		BLYP		B1B95	LC-BLYP
		BPW91		B3LYP	
		PBEPBE		B3PW91	
		τ -HCTH		PBE1PBE	

Fonte: ELABORADA PELO PRÓPRIO AUTOR

Tabela 2. Bases Gaussianas usadas para todos os átomos.

Duplo-zeta	Triplo-zeta	Tipo
6-31G	6-311G	
6-31+G	6-311+G	
6-31++G	6-311++G	
6-31G(d)	6-311G(d)	
6-31+G(d)	6-311+G(d)	
6-31++G(d)	6-311++G(d)	
6-31G(d,p)	6-311G(d,p)	
6-31+G(d,p)	6-311+G(d,p)	
6-31++G(d,p)	6-311++G(d,p)	
6-31G(2d)	6-311G(2d)	
6-31+G(2d)	6-311+G(2d)	
6-31++G(2d)	6-311++G(2d)	
6-31G(2d,p)	6-311G(2d,p)	
6-31G+(2d,p)	6-311G+(2d,p)	
6-31G++(2d,p)	6-311G++(2d,p)	Pople ^a
6-31G(2d,2p)	6-311G(2d,2p)	
6-31G+(2d,2p)	6-311G+(2d,2p)	
6-31G++(2d,2p)	6-311G++(2d,2p)	
6-31G(2df)	6-311G(2df)	
6-31G+(2df)	6-311G+(2df)	
6-31G++(2df)	6-311G++(2df)	
6-31G(2df,p)	6-311G(2df,p)	
6-31G+(2df,p)	6-311G+(2df,p)	
6-31G++(2df,p)	6-311G++(2df,p)	
6-31G(2df,2p)	6-311G(2df,2p)	
6-31G+(2df,2p)	6-311G+(2df,2p)	
6-31G++(2df,2p)	6-311G++(2df,2p)	
6-31G(2df,2pd)	6-311G(2df,2pd)	
6-31G+(2df,2pd)	6-311G+(2df,2pd)	
6-31G++(2df,2pd)	6-311G++(2df,2pd)	
cc-pVDZ	cc-pVTZ	
aug-cc-pVDZ	aug-cc-pVTZ	Dunning ^a
Dunning	-	
Thakkar	-	Thakkar ^b
DZP	-	Jorge ^c
-	Sadlej	Sadlej ^d
Ahlrichs-VDZ	Ahlrichs-VTZ	Ahlrichs ^{a,e}
Def2-SVP	-	Rappoport ^f
NLO	-	Paschoal ^g
NLO-V	-	
aNLO-V	-	Este trabalho

^aBases encontradas em <http://bse.pnl.gov/bse/portal>⁶⁶; Bases obtidas por ^bThakkar e colaboradores^{72,73}, ^cJorge e colaboradores⁷⁴, ^dSadlej e colaboradores^{75,76}, ^eAhlrichs e colaboradores⁶⁷, ^fRappoport e colaboradores²¹, ^gPaschoal e colaboradores²⁴. Fonte: ELABORADA PELO PRÓPRIO AUTOR

As bases usadas para todos os átomos estão listadas na Tabela 2, onde a base NLO-V está incluída. O procedimento geral de ajuste dos expoentes radiais (ζ) e dos coeficientes de contração da base NLO-V está detalhado abaixo:

1. A base duplo-zeta de valência de Ahlrichs^{66,67} foi escolhida como base de referência e foi totalmente descontraída;
2. Novos conjuntos de funções com o mesmo momento angular das já existentes foram adicionados e os expoentes foram ajustados buscando-se minimizar a energia atômica no nível HF;
3. A base resultante foi contraída seguindo o protocolo descrito na ref. [68].
4. Conjuntos de funções de polarização foram adicionados e os expoentes foram ajustados de acordo com a etapa 2.

As bases NLO-V e aNLO-V estão descritas na Tabela 3. Todos os cálculos foram realizados com o programa GAUSSIAN09, revisão A.02³⁵.

Neste trabalho, somente as contribuições eletrônicas foram consideradas nos cálculos das propriedades elétricas, entretanto, devemos lembrar que a contribuição vibracional em muitos casos é comparável à contribuição eletrônica, como pode ser visto nos trabalhos de Champagne⁶⁹ e Bartkowiak⁷⁰.

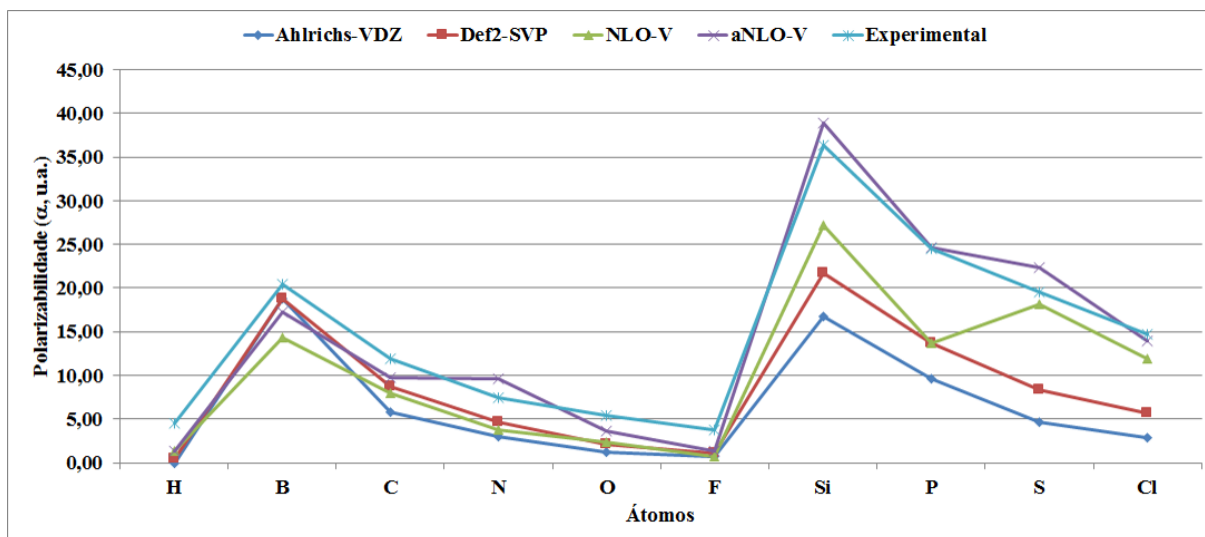
Tabela 3. Bases Gaussianas atômicas ajustadas neste trabalho.

Átomos	Bases		Esquema de contração	GTO	CGTO
H	Ahlrichs-VDZ	(4s) → [2s]	3,1(s)	4	2
	NLO-V	(6s2p) → [2s1p]	3,3(s); 2(p)	12	5
	aNLO-V	(7s2p) → [3s1p]	3,3,1(s); 2(p)	13	6
B, C, N, O, F	Ahlrichs-VDZ	(7s4p) → [3s2p]	5,1,1(s); 3,1(p)	19	9
	NLO-V	(10s8p2d) → [3s2p1d]	(4,3,3)s; (4,4)p; 2(d)	44	14
	aNLO-V	(11s9p2d) → [4s3p1d]	(4,3,3,1)s; (4,4,1)p; 2(d)	48	18
Si, P, S, Cl	Ahlrichs-VDZ	(10s7p) → [4s3p]	5,3,1,1(s); 5,1,1(p)	31	13
	NLO-V	(14s12p2d) → [4s3p1d]	(6,3,3,2)s; (5,4,3)p; 2(d)	60	18
	aNLO-V	(15s13p2d) → [5s4p1d]	(6,3,3,2,1)s; (5,4,3,1)p; 2(d)	64	22

Expoentes das funções difusas adicionadas na base aNLO-V: H (s= 0,033454307970), B (s= 0,02787134995, p= 0,02744468288), C (s= 0,05610768902, p= 0,01821287289), N (s= 0,05995211849, p= 0,02361875868), O (s= 0,10704883082, p= 0,016271573530), F (s= 0,13529949691, p= 0,0180594241), Si (s= 0,02969613233, p= 0,03390972594), P (s= 0,03995890584, p= 0,01835410425), S (s= 0,05116083061, p= 0,02162544986) e Cl (s= 0,06364379811, p= 0,03338519431). Fonte: ELABORADA PELO PRÓPRIO AUTOR

7.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Figura 1. Polarizabilidade (α , em u.a.) para todos os átomos calculada no nível Hartree-Fock. Valores experimentais obtidos na ref.[77].



Fonte: ELABORADA PELO PRÓPRIO AUTOR

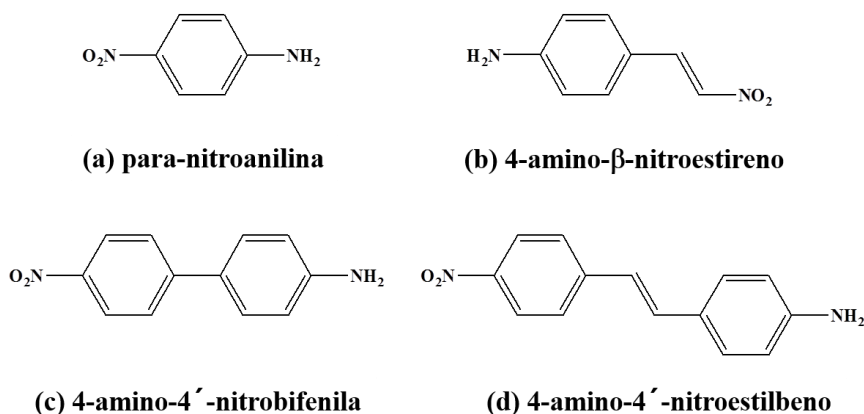
A base NLO-V proposta neste trabalho está descrita na Tabela 3, onde pode ser claramente visto que a mesma apresenta um caráter de uma base duplo-zeta de valência polarizada (VDZP). A base aNLO-V é uma base aumentada a partir da base NLO-V, modificada pela inclusão de conjuntos de funções difusas s e p. De forma a se avaliar a qualidade destas novas bases, primeiramente as testamos para os átomos e comparamos com os resultados obtidos com a base de referência Ahlrichs-VDZ, e com a base Def2-SVP, que possui expoentes radiais ajustados para maximizar a polarizabilidade. Somente a polarizabilidade foi calculado no nível HF para os átomos de camada fechada e no nível UHF para os átomos de camada aberta. A Figura 1 mostra os resultados, onde podemos ver a superioridade da base NLO-V, principalmente para os átomos da segunda fila. Para estes átomos o acordo entre teoria e experimento é excelente quando a base aNLO-V é usada. O erro relativo total foi de 65% com a base de Ahlrichs VDZ, 49% para a base Def2-SVP, 41% com a base NLO-V e 26% com a base aNLO-V. Somente para o átomo de B a base Ahlrichs-VDZ foi superior (os valores calculados são encontrados na Tabela S1 em Anexo), e a base Def2-SVP apresentou bons resultados para os átomos de B, C e N quando comparada com a base NLO-V. Logo, nesta análise inicial da base NLO-V podemos considerar que a base está bem balanceada e adequada para testes mais complexos, incluindo moléculas poliatômicas. Estes são descritos nas próximas

seções, divididas em três etapas sequenciais: na primeira, o nível de teoria foi avaliado usando a base padrão 6-31G(d) e então o melhor nível de teoria foi selecionado e usado para testar as 74 bases de referência. Estas duas etapas foram executadas apenas para quatro moléculas, PNA, 4-amino- β -nitroestireno, 4-amino-4'-nitrobifenila e 4-amino-4'-nitroestilbeno (Figura 2). Na última parte discutimos a performance da base NLO-V e de sua versão aumentada para a previsão de valores grandes de β .

7.3.1 O nível de teoria

O momento de dipolo, a polarizabilidade e a primeira hiperpolarizabilidade total para as quatro moléculas push-pull de referência mostradas na Figura 2, foram calculados nos níveis HF, MP2 e DFT com 31 diferentes funcionais. Todas as geometrias foram otimizadas no nível B3LYP/6-31G(d).

Figura 2. Moléculas push-pull de referência usadas na análise inicial do trabalho.

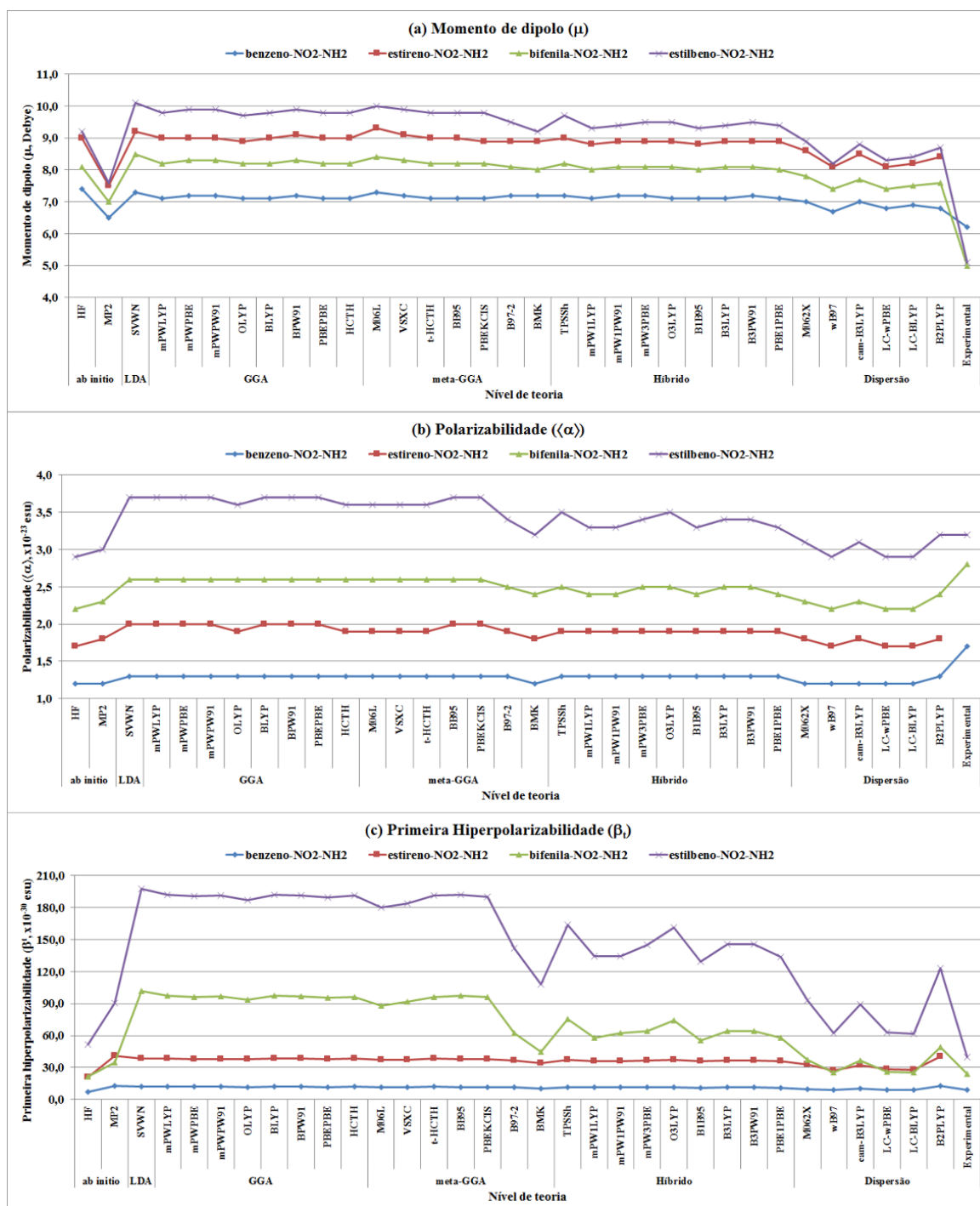


Fonte: ELABORADA PELO PRÓPRIO AUTOR

Os valores absolutos para as propriedades calculadas estão representados na Figura 3 e são dados nas Tabelas S2-S5, em anexo. Como esperado, para o momento de dipolo e para a polarizabilidade os valores são quase constantes dentro da série de funcionais DFT. Em geral, os melhores resultados para o μ foram encontrados no nível MP2, com erro estimado de 5% (PNA), 40% (bifenila) e 49% (estilbeno). É necessário um cuidado quando o erro relativo é

analisado para valores pequenos. Por exemplo, no caso do estilbeno, no nível MP2 o momento de dipolo difere do valor experimental em apenas 2 u.a. e o erro relativo está em torno de 50%.

Figura 3. Valores calculados para (a) momento de dipolo (μ), (b) polarizabilidade ($\langle\alpha\rangle$), (c) primeira hiperpolarizabilidade (β_1) no Nível de Teoria/6-31G(d) para a PNA, 4-amino- β -nitroestireno, 4-amino-4'-nitrobifenila e 4-amino-4'-nitroestilbeno. Valores experimentais obtidos por Cheng e colaboradores^{26,27}.



Fonte: ELABORADA PELO PRÓPRIO AUTOR

No nível DFT os melhores resultados para o μ são aqueles obtidos com os funcionais de dispersão, com erros variando de 8-13% (benzeno), 48-56% (bifenila) e 61-75% (estilbeno). Em geral, depois de olharmos a Figura 3a, notamos que os valores com os funcionais de dispersão tendem aos do nível MP2, que é o melhor nível de teoria para o μ . Em relação à polarizabilidade, o erro foi sempre menor que 30%, independente do nível de teoria e da molécula considerada, atingindo um excelente acordo com o experimento quando o estilbeno é avaliado (0-16%). Como referido anteriormente, os funcionais de dispersão funcionam bem, com a melhor performance dentre os funcionais DFT encontrada para o meta-GGA BMK. Este resultado está em acordo com o estudo anterior de Suponitsky e colaboradores²². Por fim, a Figura 3c apresenta os resultados para a primeira hiperpolarizabilidade total, que está entre as propriedades elétricas aqui calculadas a mais sensível e, portanto, o principal foco do presente estudo. Para o valor pequeno de β_t apresentado pela PNA, os erros são em média de 36% no nível MP2 e somente de 3% no nível DFT com os funcionais de dispersão LC- ω PBE e LC-BLYP obtendo a melhor performance. Para os outros níveis de teoria o erro foi maior que 20%. Quando os derivados da bifenila e do estilbeno são considerados o erro relativo aumenta significativamente. Para o derivado do estilbeno, que apresenta o maior valor de β_t , o menor desvio foi obtido com o funcional LC-BLYP, apoiando a superioridade dos funcionais de dispersão.

A partir da análise anterior, podemos concluir que os funcionais DFT de dispersão apresentam uma melhor performance para as propriedades elétricas abordadas aqui. Portanto, esses são os métodos de escolha para a próxima etapa, que tem como objetivo avaliar o papel da base. Entre os funcionais DFT incluídos na Tabela 1, escolhemos o funcional cam-B3LYP, que mantém a qualidade do funcional B3LYP para as geometrias e propriedades moleculares padrão e melhora significativamente a previsão das propriedades elétricas.

7.3.2 Função de base

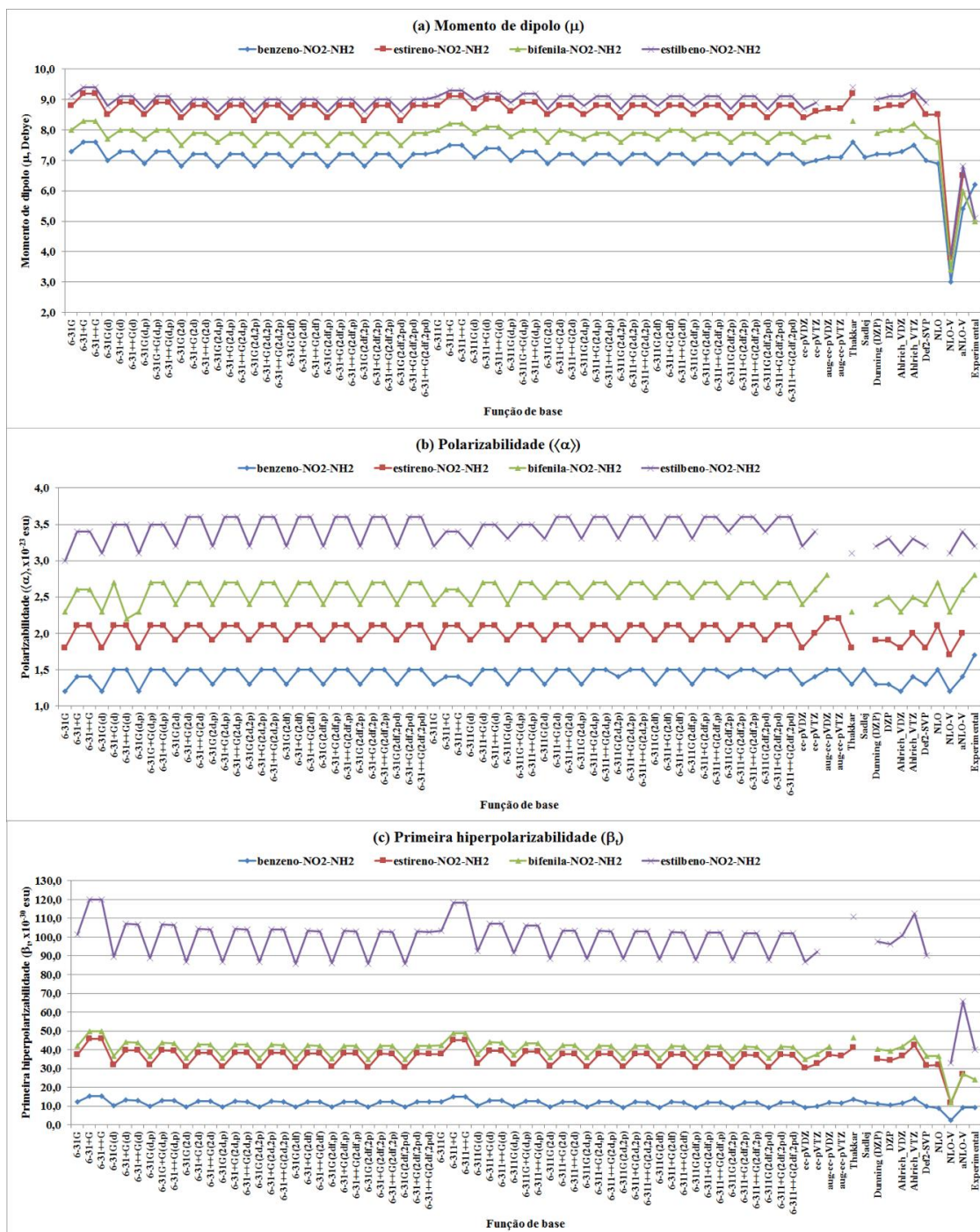
O papel da base na previsão das propriedades elétricas é agora estudado para as mesmas moléculas de referência da Figura 2. Um total de 71 bases padrão encontradas na literatura foram testadas além de nossa base previamente apresentada, NLO²⁴, e das duas novas bases propostas neste trabalho, NLO-V e aNLO-V. Os resultados estão representados na Figura 4 e

nas Tabelas S6-S9, em Anexo. A partir da Figura 4, está claro o comportamento periódico ao longo das bases testadas, com uma variação mais pronunciada para as séries de NLO. Para o momento de dipolo (Figura 4a) notamos que o primeiro e o segundo conjunto de funções de polarização *d* para os átomos pesados desempenham um importante papel, com erros em torno de 18%, 13% e 10% com as bases 6-31G, 6-31G(d) e 6-31G(2d), respectivamente, para a PNA. Para as outras duas moléculas com dados experimentais disponíveis (bifenila e estilbena) o erro relativo no nível 6-31G(2d) foi aproximadamente 60%. A melhora da base pela adição de função de polarização *f* e, ou, funções *p* e *d* para o H não causa mudança significativa no momento de dipolo. Funções difusas e as bases de valência têm um papel menor, aumenta levemente o desvio. Esta mesma tendência também é observada com as bases de correlação consistente (cc) de Dunning (cc-pVDZ e cc-pVTZ) e com as bases de Ahlrichs (VDZ and VTZ). Com a base Def2-SVP os erros encontrados estão na mesma ordem daqueles encontrados com a base 6-31G(d). Nossas bases NLO-V e aNLO-V levam a resultados satisfatórios, com a última apresentando o melhor acordo com o experimento (erro menor que 40%). Para o momento de dipolo a melhor performance entre as bases testadas foi da base aNLO-V seguida da base 6-31G(2d).

Por outro lado, para a polarizabilidade, as funções difusas são importantes, como mostrado na Figura 4b e, em geral, as funções de polarização *d* melhoram o acordo com o experimento quando combinadas com funções difusas. Para o derivado do estilbena, que apresenta o maior valor de $\langle\alpha\rangle$, as funções de polarização são de suma importância. Para esta propriedade nossas bases NLO apresentaram a mesma precisão que as bases padrão.

Por fim, a primeira hiperpolarizabilidade total é discutida. A partir da Figura 4c pode-se notar que as funções difusas aumentam o valor de β_t , com as primeiras e segundas funções de polarização *d* e *f* desempenhando um importante papel na melhora dos resultados. Para a PNA, que apresenta o menor valor de β_t , o erro encontrado foi de 4% com a base 6-31G(2df). As bases NLO apresentaram bons resultados para todas as moléculas, sendo muito superior as bases padrão para o derivado do estilbena (erro de 18%), que apresenta o maior valor de β_t . Para esta molécula, as bases padrão geralmente superestimam o valor experimental. Logo, em resumo, podemos dizer que dentre as bases padrão, as bases 6-31G(d), 6-31G(2d) e Def2-SVP são recomendadas para a previsão das propriedades elétricas de moléculas orgânicas grandes, todavia, os melhores resultados foram encontrados com as bases NLO-V e aNLO-V, propostas neste trabalho.

Figura 4. Valores calculados para (a) momento de dipolo (μ), (b) polarizabilidade ($\langle\alpha\rangle$), (c) primeira hiperpolarizabilidade (β_1), no nível cam-B3LYP/Base para a PNA, 4-amino- β -nitroestireno, 4-amino-4'-nitrobifenila e 4-amino-4'-nitroestilbeno. Valores experimentais obtidos por Cheng e colaboradores^{26,27}.



Por fim, a primeira hiperpolarizabilidade total é discutida. A partir da Figura 4c pode-se notar que as funções difusas aumentam o valor de β_1 , com as primeiras e segundas funções de

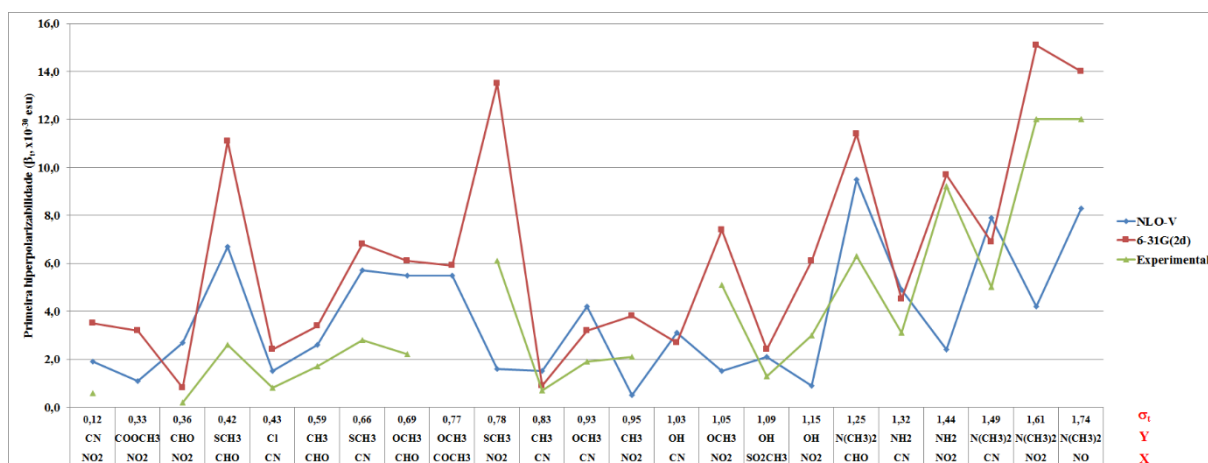
polarização d e f desempenhando um importante papel na melhora dos resultados. Para a PNA, que apresenta o menor valor de β_t , o erro encontrado foi de 4% com a base 6-31G(2df).

As bases NLO apresentaram bons resultados para todas as moléculas, sendo muito superior as bases padrão para o derivado do estilbeno (erro de 18%), que apresenta o maior valor de β_t . Para esta molécula, as bases padrão geralmente superestimam o valor experimental. Logo, em resumo, podemos dizer que dentre as bases padrão, as bases 6-31G(d), 6-31G(2d) e Def2-SVP são as recomendadas para a previsão das propriedades elétricas de moléculas orgânicas grandes, todavia, os melhores resultados foram encontrados com as bases NLO-V e aNLO-V, propostas neste trabalho.

7.3.3 Primeira hiperpolarizabilidade (β) para moléculas orgânicas push-pull

Na última parte deste estudo reunimos as conclusões anteriores e as aplicamos para uma vasta faixa de moléculas push-pull representadas na Tabela 4. As geometrias foram otimizadas no nível B3LYP/6-31G(d) e os valores β_t foram calculados nos níveis cam-B3LYP/6-31G(2d) e cam-B3LYP/NLO-V, que foram os melhores esquemas de cálculo encontrados anteriormente.

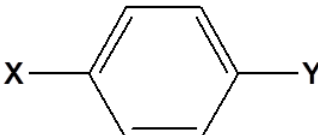
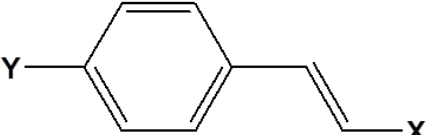
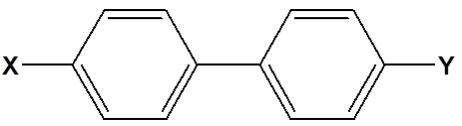
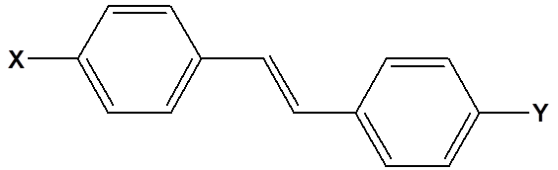
Figura 5. Valores calculados para a primeira hiperpolarizabilidade (β_t) dos derivados do parabenzeno dissustituídos nos níveis cam-B3LYP/NLO-V e cam-B3LYP/6-31G(2d). Valores experimentais obtidos por Cheng e colaboradores^{26,27}.



Fonte: ELABORADA PELO PRÓPRIO AUTOR

Para se analisar o efeito do substituinte a constante eletrônica de Hammett⁷¹ foi usada. Para substituintes doadores de elétrons (grupos doadores), $\sigma_p < 0$ e para substituintes retiradores de elétrons (grupos retiradores), $\sigma_p > 0$. O efeito eletrônico é dado por $\sigma_t = \sigma_p^+ - \sigma_p^-$ (onde σ_p^+ é o parâmetro mais positivo (grupo retirador forte) e σ_p^- é o valor menos positivo (grupo retirador fraco) ou valor negativo (substituinte doador)). Os resultados estão organizados de acordo com o aumento do valor de σ_t .

Tabela 4. Moléculas orgânicas *push-pull* estudadas neste trabalho.

					
para-benzeno dissustituído		4-β-estireno dissustituído			
					
4-4'-bifenila dissustituída		4-4'-estilbeno dissustituído			
X	Y	X	Y	X	Y
NO₂	CN	NO₂	COOCH₃	NO₂	CHO
CHO	SCH₃	CN	Cl	CHO	CH₃
CN	SCH₃	CHO	OCH₃	COCH₃	OCH₃
NO₂	SCH₃	CN	CH₃	CN	OCH₃
NO₂	CH₃	CN	OH	NO₂	OCH₃
SO₂CH₃	OH	NO₂	OH	CHO	N(CH₃)₂
CN	NH₂	NO₂	NH₂	CN	N(CH₃)₂
NO₂	N(CH₃)₂	NO	N(CH₃)₂		

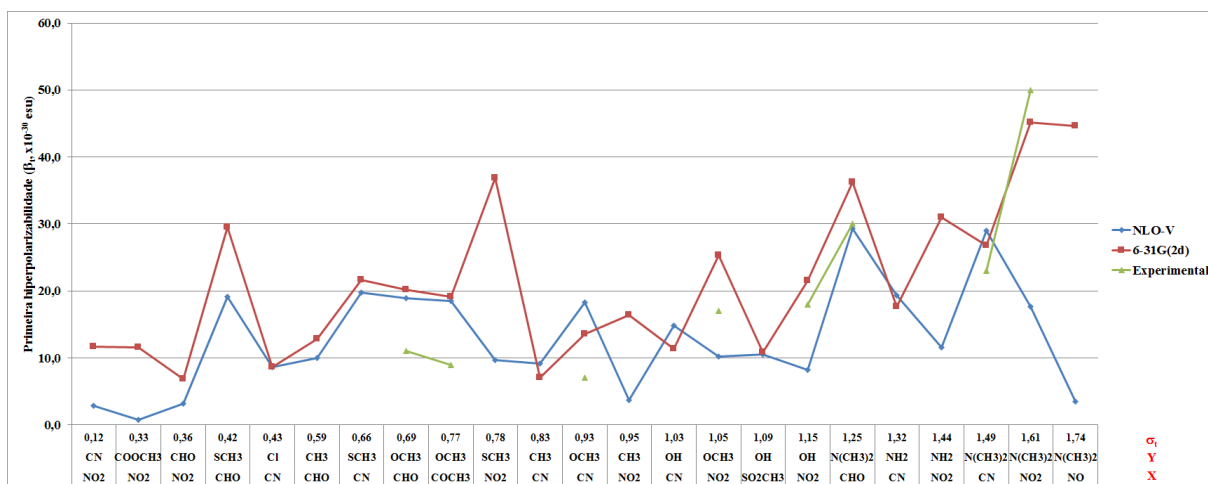
Fonte: ELABORADA PELO PRÓPRIO AUTOR

Os benzenos para-dissustituídos são discutidos inicialmente. Os valores de β_t estão plotados na Figura 5 como uma função de σ_t e também estão dados na Tabela S10, em Anexo. A partir de uma primeira análise notamos que os valores previstos seguem a mesma tendência geral que é observada nos dados experimentais. O desvio absoluto médio (em esu) foi de 3,2 com a base NLO-V e 3,0 com a base 6-31G(2d) que é considerado satisfatório para a faixa de valores experimentais, 0,2-12,0 esu. Para os estirenos 4, β -dissustituídos e para as bifenilas 4-

4'-dissubstituídas (Figuras 6 e 7 e Tabelas S11 e S12) apenas poucos dados experimentais estão disponíveis. Para estas moléculas o desvio absoluto médio foi de 9,4 (estireno) e 11,6 (bifenila) esu com a base NLO-V e de 5,8 (estireno) e 11,6 (bifenila) esu com a base 6-31G(2d). Para estes derivados os valores experimentais variam de 4,9 a 50,0 esu.

Figura 6. Valores calculados para a primeira hiperpolarizabilidade (β_1) dos derivados do estireno 4- β -dissubstituídos nos níveis cam-B3LYP/NLO-V e cam-B3LYP/6-31G(2d).

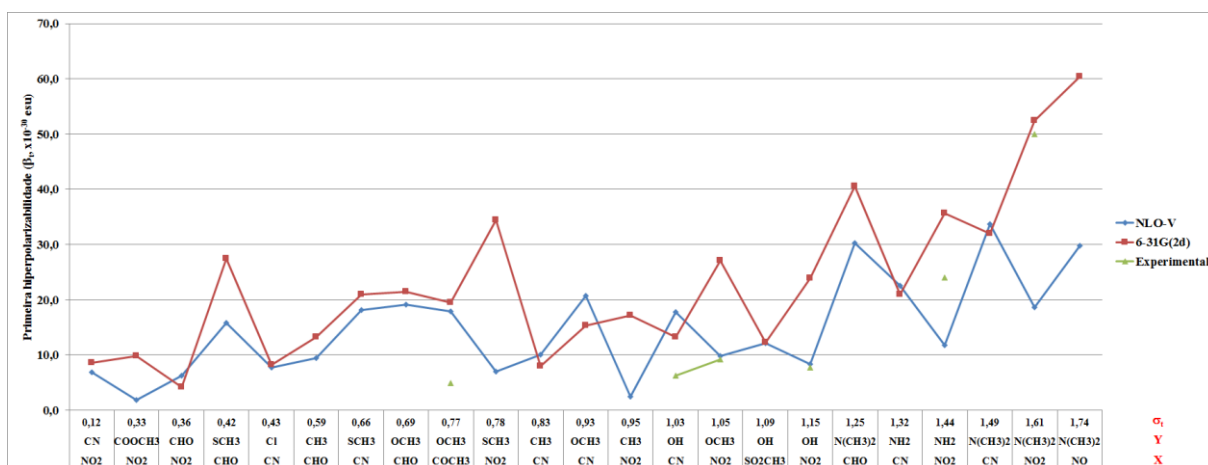
Valores experimentais obtidos por Cheng e colaboradores^{26,27}.



Fonte: ELABORADA PELO PRÓPRIO AUTOR

Figura 7. Valores calculados para a primeira hiperpolarizabilidade (β_1) dos derivados da bifenila 4-4'-dissubstituídas nos níveis cam-B3LYP/NLO-V e cam-B3LYP/6-31G(2d).

Valores experimentais obtidos por Cheng e colaboradores^{26,27}.

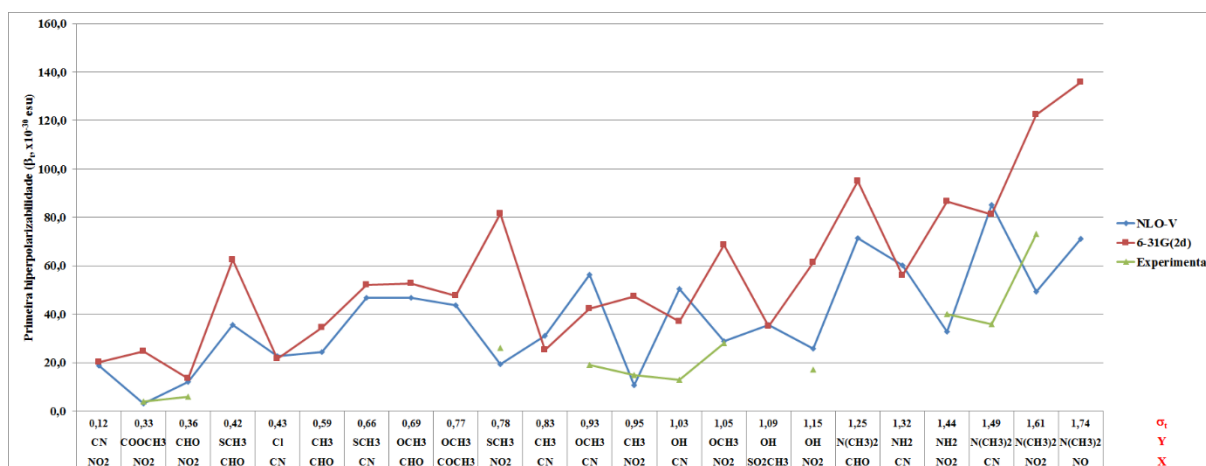


Fonte: ELABORADA PELO PRÓPRIO AUTOR

A Figura 8 e a Tabela S13 mostram os valores calculados de β_t para os estilbenos 4,4'-dissubstituídos. Estas moléculas apresentam o maior valor de β_t entre as moléculas aqui analisadas, variando de 4,0 a 73,0 esu. Observamos que, em geral, o valor de β_t aumenta com o parâmetro σ_t . O desvio absoluto médio relativo aos valores experimentais foi de somente 16,6 com a base NLO-V e 35,4 com a base 6-31G(2d), mostrando a melhor performance da base NLO-V, principalmente para os valores maiores de β_t (ver Figura 8). Resumindo os resultados anteriores, pode-se afirmar que para os valores pequenos e intermediários de β_t as bases NLO-V e 6-31G(2d) têm performance similar, todavia, para os maiores valores de β_t a base NLO-V é superior.

Figura 8. Valores calculados para a primeira hiperpolarizabilidade (β_t) dos derivados do estilbeno 4-4'-dissubstituídos nos níveis cam-B3LYP/NLO-V e cam-B3LYP/6-31G(2d).

Valores experimentais obtidos por Cheng e colaboradores^{26,27}.

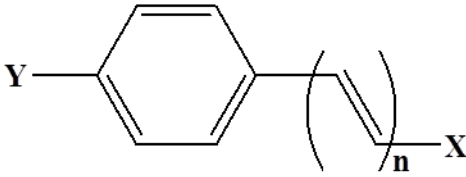
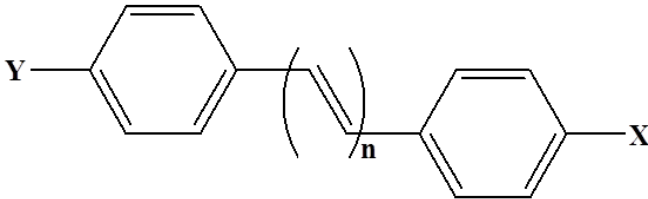


Fonte: ELABORADA PELO PRÓPRIO AUTOR

De forma a se avaliar a performance da base NLO-V, o conjunto de oligômeros mostrados na Tabela 5 foram estudados. Para estas moléculas, os valores experimentais variam de 3,5 a 190,0 esu. Os resultados estão plotados nas Figuras 9 e 10 (e dados nas Tabelas S14 e S15). Para os α -fenilpolienos 4- β -dissubstituídos (Figura 9) os valores calculados com as bases NLO-V, 6-31G(2d) e Def2-SVP estão em bom acordo com os valores experimentais. O desvio absoluto médio foi (em esu) de 13,9 para a base NLO-V, 17,2 para a base 6-31G(2d) e 18,3 para a base Def2-SVP. Contudo, quando consideramos os valores calculados para os α,ω -difenilpolienos dissubstituídos (Figura 10), que apresentam valores maiores que os fenilpolienos, as bases 6-31G(2d) e Def2-SVP apresentam um pior acordo com os valores

experimentais que a base NLO-V. O desvio absoluto (em esu) foi de 42,0 com a base NLO-V, 136,3 com a base 6-31G(2d) e 141,2 com a base Def2-SVP.

Tabela 5. Fenilpolienos e difenilpolieno *push-pull* dissustituídos estudados neste trabalho.

			
α-fenilpolieno 4-β-dissustituído			
$n = 0, 1, 2, 3$			
X	Y	X	Y
CHO	OCH₃	CHC(CN)₂	OCH₃
CHO	N(CH₃)₂	CHC(CN)₂	N(CH₃)₂
			
α,ω-difenipolieno dissustituído			
$n = 1,2,3,4$			
X	Y	X	Y
CN	OCH₃	NO₂	N(CH₃)₂
NO₂	OCH₃		

Fonte: ELABORADA PELO PRÓPRIO AUTOR

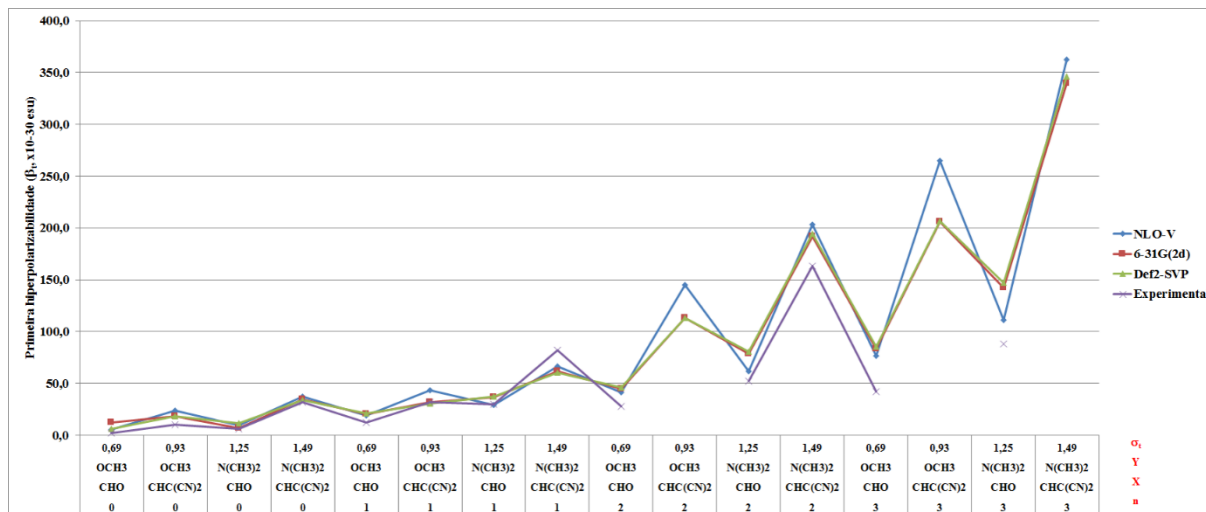
7.4 CONCLUSÕES

O presente trabalho apresentou uma análise profunda do papel do nível de teoria e da função de base para a previsão das propriedades elétricas de moléculas orgânicas *push-pull*. Dentro desta vasta classe de compostos, os principais representantes foram selecionados, derivados do para-benzeno, 4, β -estireno, 4,4'-bifenila e 4,4'-estilbeno. Dentre os esquemas de cálculo testados, a melhor performance foi obtida com os funcionais DFT de dispersão

(M062X, cam-B3LYP, ω B97, LC-BLYP e LC- ω PBE) associados com as novas bases propostas aqui, NLO-V e aNLO-V. Além disso, a base duplo-zeta de valência 6-31G(2d) também levou a resultados satisfatórios para as propriedades ópticas lineares e não-lineares de pequenas moléculas. A superioridade da base NLO-V é evidenciada, principalmente, para moléculas com grandes valores de β_t , tal como os polímeros orgânicos conjugados, que são atualmente de interesse prático na ciência de materiais.

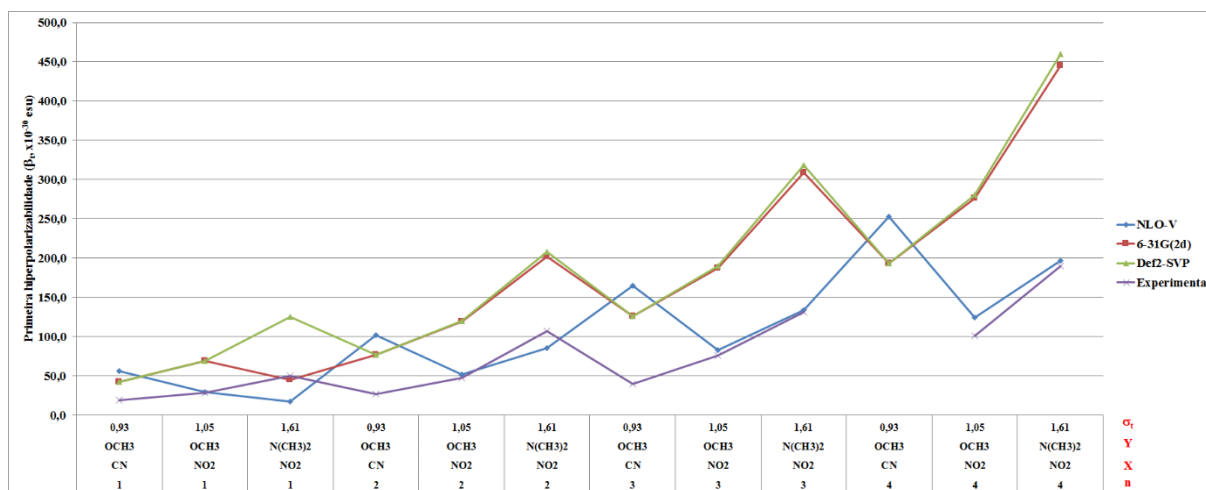
Para a vasta classe de moléculas estudadas neste trabalho, com valores de β_t variando de 0 a 190 esu, os valores calculados com a base NLO-V apresentaram um desvio absoluto médio de 13,2 esu, que é considerado satisfatório para moléculas com valores de β_t em torno de 100 esu ou mais. Somado a isso, o tamanho da base NLO-V permite o cálculo das propriedades para moléculas maiores, tal como pequenos polímeros orgânicos que são normalmente usados como blocos construtores e protótipos para materiais ópticos avançados.

Figura 9. Valores calculados para a primeira hiperpolarizabilidade (β_1) dos derivados do α -fenilpolienos 4- β -dissubstituídos nos níveis cam-B3LYP/NLO-V e cam-B3LYP/6-31G(2d). Valores experimentais obtidos por Cheng e colaboradores^{26,27}.



Fonte: ELABORADA PELO PRÓPRIO AUTOR

Figura 10. Valores calculados para a primeira hiperpolarizabilidade (β_1) dos derivados do α,ω -difenilpolienos dissubstituídos nos níveis cam-B3LYP/NLO-V e cam-B3LYP/6-31G(2d). Valores experimentais obtidos por Cheng e colaboradores^{26,27}.



Fonte: ELABORADA PELO PRÓPRIO AUTOR

7.5 REFERÊNCIAS

- ¹DELAIRE, J. A.; NAKATANI, K. *Chemical Reviews*, v. 100, p. 1817-1845, 2000.
- ²HURST, G. J. B.; DUPUIS, M.; CLEMENTI, E. *The Journal of Chemical Physics*, v. 89, p. 385-395, 1988.
- ³KANIS, D. R.; RATNER, M. A.; MARKS, T. J. *Chemical Reviews*, v. 94, p. 195-242, 1994.
- ⁴MARDER, S. R.; BERATAN, D. N.; CHENG, L. T. *Science*, v. 252, p. 103-106, 1991.
- ⁵MILLER, T. M.; BEDERSON, B. *Advances in Atomic and Molecular Physics*, v. 25, p. 37-60, 1988.
- ⁶WARD, J. F.; MILLER, C. K. *Physical Review A*, v. 19, p. 826-833, 1979.
- ⁷SEKINO, H.; BARTLETT, R. J. *The Journal of Chemical Physics*, v. 98, p. 3022-3037, 1993.
- ⁸SPACKMAN, M. A. *The Journal of Physical Chemistry*, v. 93, p. 7594-7603, 1989.
- ⁹PASCHOAL, D.; COSTA, M. F.; JUNQUEIRA, G. M. A.; DOS SANTOS, H. F. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, v. 913, p. 200-206, 2009.
- ¹⁰MAROULIS, G. *The Journal of Physical Chemistry*, v. 100, p. 13466-13473, 1996.
- ¹¹MAROULIS, G. *The Journal of Chemical Physics*, v. 108, p. 5432-5448, 1998.
- ¹²MAROULIS, G. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, v. 633, p. 177-197, 2003.
- ¹³MAROULIS, G. *The Journal of Chemical Physics*, v. 118, p. 2673-2687, 2003.

- ¹⁴MAROULIS, G. *Chemical Physics Letters*, v. 442, p. 265-269, 2007.
- ¹⁵MAROULIS, G. *International Journal of Quantum Chemistry*, v. 111, p. 807-818, 2010.
- ¹⁶MAROULIS, G.; MAKRIS, C.; XENIDES, D.; KARAMANIS, P. *Molecular Physics*, v. 98, p. 481-491, 2000.
- ¹⁷MAROULIS, G.; MENADAKIS, M. *Chemical Physics Letters*, v. 494, p. 144-149, 2010.
- ¹⁸HASKOPOULOS, A.; MAROULIS, G. *The Journal of Physical Chemistry A*, v. 114, p. 8730-8741, 2010.
- ¹⁹MAROULIS, G. *The Journal of Chemical Physics*, v. 129, p. 044314, 2008.
- ²⁰MAROULIS, G.; KARAMANIS, P.; POUCHAN, C. *The Journal of Chemical Physics*, v. 126, p. 154316, 2007.
- ²¹RAPPOPORT, D.; FURCHE, F. *The Journal of Chemical Physics*, v. 133, p. 134105, 2010.
- ²²SUPONITSKY, K. Y.; TAFUR, S.; MASUNOV, A. E. *The Journal of Chemical Physics*, v. 129, p. 044109, 2008.
- ²³BOESE, A. D.; MARTIN, J. M. L. *The Journal of Chemical Physics*, v. 121, p. 3405-3416, 2004.
- ²⁴PASCHOAL, D.; COSTA, M. F.; JUNQUEIRA, G. M. A.; DOS SANTOS, H. F. *Journal of Computational Methods in Science and Engineering*, v. 10, p. 225-242, 2010.
- ²⁵ALBERT, I. D. L.; MARKS, T. J.; RATNER, M. A. *Journal of the American Chemical Society*, v. 119, p. 6575-6582, 1997.
- ²⁶CHENG, L. T.; TAM, W.; MARDER, S. R.; STIEGMAN, A. E.; RIKKEN, G.; SPANGLER, C. W. *The Journal of Physical Chemistry*, v. 95, p. 10643-10652, 1991.
- ²⁷CHENG, L. T.; TAM, W.; STEVENSON, S.H.; MEREDITH, G.R.; RIKKEN, G.; MARDER, S.R. *The Journal of Physical Chemistry*, v. 95, p. 10631-10642, 1991.
- ²⁸MARDER, S. R.; PERRY, J. W.; BOURHILL, G.; GORMAN, C. B.; TIEMANN, B. G.; MANSOUR, K. *Science*, v. 261, p. 186-189, 1993.
- ²⁹MEYERS, F.; MARDER, S. R.; PIERCE, B. M.; BREDAS, J. L. *Journal of American Chemical Society*, v. 116, p. 10703-10714, 1994.
- ³⁰SIM, F.; CHIN, S.; DUPUIS, M.; RICE, J. E. *The Journal of Physical Chemistry*, v. 97, p. 1158-1163, 1993.
- ³¹ATALAY, Y.; AVCI, D.; BASOGLU, A. *Structural Chemistry*, v. 19, n. 2, p. 239-246, 2008.
- ³²BUCKINGHAM, A. D.; ORR, B. J. *Quarterly Reviews*, v. 21, p. 195-&, 1967.
- ³³McLEAN, A. D.; YOSHIMINE, M. *The Journal of Chemical Physics*, v. 47, p. 1927-&, 1967.
- ³⁴TSUNEKAWA, T.; YAMAGUCHI, K. *The Journal of Physical Chemistry*, v. 96, p. 10268-10275, 1992.

- ³⁵FRISCH, M. J., *et al.* *Gaussian 2009 (Revision B.04)*. Pittsburgh PA : Gaussian Inc., 2009.
- ³⁶FRISCH, M. J.; HEAD-GORDON, M.; POPLE, J. A. *Chemical Physics Letters*, v. 166, p. 275-280, 1990.
- ³⁷FRISCH, M. J.; HEAD-GORDON, M.; POPLE, J. A. *Chemical Physics Letters*, v. 166, p. 281-289, 1990.
- ³⁸HEAD-GORDON, M.; HEAD-GORDON, T. *Chemical Physics Letters*, v. 220, p. 122-128, 1994.
- ³⁹HEAD-GORDON, M.; POPLE, J. A.; FRISCH, M. J. *Chemical Physics Letters*, v. 153, p. 503-506, 1988.
- ⁴⁰SAEBO, S.; ALMLOF, J. *Chemical Physics Letters*, v. 154, p. 83-89, 1989.
- ⁴¹VOSKO, S. H.; WILK, L.; NUSAIR, M. *Canadian Journal of Physics*, v. 58, p. 1200-1211, 1980.
- ⁴²ADAMO, C.; BARONE, V. *The Journal of Chemical Physics*, v. 108, p. 664-675, 1998.
- ⁴³LEE, C. T.; YANG, W. T.; PARR, R. G. *Physical Review B*, v. 37, p. 785-789, 1988.
- ⁴⁴PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. *Physical Review Letters*, v. 77, p. 3865-3868, 1996.
- ⁴⁵PERDEW, J. P.; CHEVARY, J. A.; VOSKO, S. H.; JACKSON, K. A.; PEDERSON, M. R.; SINGH, D. J.; FIOLETTI, C. *Physical Review B*, v. 46, p. 6671-6687, 1992.
- ⁴⁶HANDY, N. C.; COHEN, A. J. *Molecular Physics*, v. 99, p. 403-412, 2001.
- ⁴⁷BECKE, A. D. *Physical Review A*, v. 38, p. 3098-3100, 1988.
- ⁴⁸HAMPRECHT, F. A.; COHEN, A. J.; TOZER, D. J.; HANDY, N. C. *The Journal of Chemical Physics*, v. 109, p. 6264-6271, 1998.
- ⁴⁹ZHAO, Y.; TRUHLAR, D. G. *The Journal of Chemical Physics*, v. 125, p. 194101, 2006.
- ⁵⁰VAN VOORHIS, T.; SCUSERIA, G. E. *The Journal of Chemical Physics*, v. 109, p. 400-410, 1998.
- ⁵¹BOESE, A. D.; HANDY, N. C. *The Journal of Chemical Physics*, v. 116, p. 9559-9569, 2002.
- ⁵²BECKE, A. D. *The Journal of Chemical Physics*, v. 104, p. 1040-1046, 1996.
- ⁵³REY, J.; SAVIN, A. *International Journal of Quantum Chemistry*, v. 69, p. 581-590, 1998.
- ⁵⁴WILSON, P. J.; BRADLEY, T. J.; TOZER, D. J. *The Journal of Chemical Physics*, v. 115, p. 9233-9242, 2001.
- ⁵⁵TAO, J. M.; PERDEW, J. P.; STAROVEROV, V. N.; SCUSERIA, G. E. *Physical Review Letters*, v. 91, p. 1-4, 2003.
- ⁵⁶COHEN, A. J.; HANDY, N. C. *Molecular Physics*, v. 99, p. 607-615, 2001.
- ⁵⁷BECKE, A. D. *The Journal of Chemical Physics*, v. 107, p. 8554-8560, 1997.

- ⁵⁸BECKE, A. D. *The Journal of Chemical Physics*, v. 98, p. 5648-5652, 1993.
- ⁵⁹STEPHENS, P. J.; DEVLIN, F. J.; CHABALOWSKI, C. F.; FRISCH, M. J. *The Journal of Physical Chemistry*, v. 98, p. 11623-11627, 1994.
- ⁶⁰ZHAO, Y.; TRUHLAR, D. G. *Theoretical Chemistry Accounts*, v. 120, p. 215-241, 2008.
- ⁶¹ASAWAROENGCHAI, C.; ROSENBLATT, G. M. *The Journal of Chemical Physics*, v. 72, p. 2664-2669, 1980.
- ⁶²YANAI, T.; TEW, D. P.; HANDY, N. C. *Chemical Physics Letters*, v. 393, p. 51-57, 2004.
- ⁶³VYDROV, O. A.; SCUSERIA, G. E. *The Journal of Chemical Physics*, v. 125, p. 234109, 2006.
- ⁶⁴IIKURA, H.; TSUNEDA, T.; YANAI, T.; HIRAO, K. *The Journal of Chemical Physics*, v. 115, p. 3540-3544, 2001.
- ⁶⁵GRIMME, S. *The Journal of Chemical Physics*, v. 124, p. 034108, 2006.
- ⁶⁶FELLER, D. *Journal of Computational Chemistry*, v. 17, p. 1571-1586, 1996.
- ⁶⁷SCHAFER, A.; HORN, H.; AHLRICHS, R. *The Journal of Chemical Physics*, v. 97, p. 2571-2577, 1992.
- ⁶⁸YOUNG, D. C. *Computational Chemistry - A Practical Guide for Applying Techniques to Real-World Problems*. New York (USA): Wiley-Interscience, 2001.
- ⁶⁹CHAMPAGNE, B. *Chemical Physics Letters*, v. 261, p. 57-65, 1996.
- ⁷⁰BARTKOWIAK, W.; MISIASZEK, T. *Chemical Physics*, v. 261, p. 353-357, 2000.
- ⁷¹HANSCH, C.; LEO, A.; TAFT, R. W. *Chemical Reviews*, v. 91, p. 165-195, 1991.
- ⁷²KOGA, T.; SAITO, M.; HOFFMEYER, R. E.; THAKKAR, A. J. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, v. 306, p. 249-260, 1994.
- ⁷³THAKKAR, A. J.; KOGA, T.; SAITO, M.; HOFFMEYER, R. E. *International Journal of Quantum Chemistry*, v. 48, p. 343-354, 1993.
- ⁷⁴NETO, A. C.; MUNIZ, E. P.; CENTODUCATTE, R.; JORGE, F. E. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, v. 718, p. 219-224, 2005.
- ⁷⁵SADLEJ, A. J. *Collection of Czechoslovak Chemical Communications*, v. 53, p. 1995-2016, 1988.
- ⁷⁶SADLEJ, A. J. *Theoretica Chimica Acta*, v. 79, p. 123-140, 1991.
- ⁷⁷NIST Standard Reference Database Number 101. <http://cccbdb.nist.gov>. Acessado em 13 de Julho de 2011.

7.6 ANEXO

Segue abaixo os dados listados no texto como Anexo. Os mesmos estão dispostos na sequência em que são citados durante as discussões.

Tabela S1. Polarizabilidade (α , em u.a.) para todos os átomos no nível Hartree-Fock.

Átomos	Ahlrich-VDZ	Def2-SVP	NLO-V	aNLO-V	Experimental ^a
H	0,00	0,52	1,41	1,41	4,50
B	18,74	18,73	14,39	17,30	20,45
C	5,79	8,74	7,91	9,73	11,88
N	2,99	4,69	3,71	9,66	7,42
O	1,23	2,07	2,39	3,59	5,41
F	0,70	1,13	0,75	1,39	3,76
Si	16,72	21,72	27,20	38,91	36,31
P	9,57	13,75	13,72	24,62	24,50
S	4,72	8,35	18,13	22,40	19,57
Cl	2,89	5,65	11,85	13,92	14,71

^aValores experimentais encontrados em <http://cccbdb.nist.gov> [77]. Fonte: ELABORADA PELO PRÓPRIO AUTOR

Tabela S2. Valores calculados para o momento de dipolo (μ), polarizabilidade ($\langle\alpha\rangle$) e primeira hiperpolarizabilidade (β_1) no nível Teoria/6-31G(d) para a *para*-nitroanilina.

Nível de Teoria		μ (Debye)	α ($\times 10^{-23}$ esu)	β ($\times 10^{-30}$ esu)
ab initio	HF	7,4	1,2	6,9
	MP2	6,5	1,2	12,5
LDA	SVWN	7,3	1,3	11,9
	mPWLYP	7,1	1,3	11,8
GGA	mPWPBE	7,2	1,3	11,8
	mPWPW91	7,2	1,3	11,8
	OLYP	7,1	1,3	11,7
	BLYP	7,1	1,3	11,8
	BPW91	7,2	1,3	11,8
	PBEPBE	7,1	1,3	11,7
	HCTH	7,1	1,3	11,8
	M06L	7,3	1,3	11,3
meta-GGA	VSXC	7,2	1,3	11,6
	t-HCTH	7,1	1,3	11,8
	BB95	7,1	1,3	11,7
	PBEKCIS	7,1	1,3	11,6
	B97-2	7,2	1,3	11,3
	BMK	7,2	1,2	10,5
	TPSSh	7,2	1,3	11,6
Híbrido	mPW1LYP	7,1	1,3	11,2
	mPW1PW91	7,2	1,3	11,2
	mPW3PBE	7,2	1,3	11,4
	O3LYP	7,1	1,3	11,5
	B1B95	7,1	1,3	11,0
	B3LYP	7,1	1,3	11,4
	B3PW91	7,2	1,3	11,4
	PBE1PBE	7,1	1,3	11,1
	M062X	7,0	1,2	9,9
Dispersão	wB97	6,7	1,2	8,7
	cam-B3LYP	7,0	1,2	10,1
	LC-wPBE	6,8	1,2	8,9
	LC-BLYP	6,9	1,2	8,9
	B2PLYP	6,8	1,3	12,6
	Experimental ^a	6,2	1,7	9,2

^aValores experimentais obtidos por Cheng e colaboradores^{26,27}. Fonte: ELABORADA PELO PRÓPRIO AUTOR

Tabela S3. Valores calculados para o momento de dipolo (μ), polarizabilidade ($\langle\alpha\rangle$) e primeira hiperpolarizabilidade (β_i) no nível Teoria/6-31G(d) para o 4-amino- β -nitroestireno.

Nível de Teoria		μ (Debye)	α ($\times 10^{-23}$ esu)	β ($\times 10^{-30}$ esu)
ab initio	HF	9,0	1,7	20,8
	MP2	7,5	1,8	40,7
LDA	SVWN	9,2	2,0	38,4
GGA	mPWLYP	9,0	2,0	38,2
	mPWPBE	9,0	2,0	38,1
	mPWPW91	9,0	2,0	38,0
	OLYP	8,9	1,9	37,8
	BLYP	9,0	2,0	38,2
	BPW91	9,1	2,0	38,2
	PBEPBE	9,0	2,0	38,0
	HCTH	9,0	1,9	38,2
meta-GGA	M06L	9,3	1,9	37,0
	VSXC	9,1	1,9	37,1
	t-HCTH	9,0	1,9	38,2
	BB95	9,0	2,0	38,1
	PBEKCIS	8,9	2,0	37,7
	B97-2	8,9	1,9	36,3
	BMK	8,9	1,8	33,8
Híbrido	TPSSh	9,0	1,9	37,4
	mPW1LYP	8,8	1,9	35,7
	mPW1PW91	8,9	1,9	35,9
	mPW3PBE	8,9	1,9	36,6
	O3LYP	8,9	1,9	37,3
	B1B95	8,8	1,9	35,7
	B3LYP	8,9	1,9	36,7
	B3PW91	8,9	1,9	36,7
	PBE1PBE	8,9	1,9	35,7
Dispersão	M062X	8,6	1,8	32,6
	wB97	8,1	1,7	27,4
	cam-B3LYP	8,5	1,8	32,0
	LC-wPBE	8,1	1,7	28,1
	LC-BLYP	8,2	1,7	27,6
	B2PLYP	8,4	1,8	40,5
Experimental ^a		-	-	-

^aNenhum dado experimental disponível para esta molécula. Fonte: ELABORADA PELO PRÓPRIO AUTOR

Tabela S4. Valores calculados para o momento de dipolo (μ), polarizabilidade ($\langle\alpha\rangle$) e primeira hiperpolarizabilidade (β_1) no nível Teoria/6-31G(d) para a 4-amino-4'-nitrobifenila.

Nível de Teoria		μ (Debye)	α ($\times 10^{-23}$ esu)	β ($\times 10^{-30}$ esu)
ab initio	HF	8,1	2,2	21,3
	MP2	7,0	2,3	34,9
LDA	SVWN	8,5	2,6	101,5
GGA	mPWLYP	8,2	2,6	97,3
	mPWPBE	8,3	2,6	96,3
	mPWPW91	8,3	2,6	96,6
	OLYP	8,2	2,6	93,8
	BLYP	8,2	2,6	97,3
	BPW91	8,3	2,6	96,8
	PBEPBE	8,2	2,6	95,6
	HCTH	8,2	2,6	96,3
meta-GGA	M06L	8,4	2,6	88,1
	VSXC	8,3	2,6	91,8
	t-HCTH	8,2	2,6	96,3
	BB95	8,2	2,6	97,3
	PBEKCIS	8,2	2,6	96,4
	B97-2	8,1	2,5	62,4
	BMK	8,0	2,4	44,7
	TPSSh	8,2	2,5	75,3
Híbrido	mPW1LYP	8,0	2,4	58,1
	mPW1PW91	8,1	2,4	62,5
	mPW3PBE	8,1	2,5	64,1
	O3LYP	8,1	2,5	74,1
	B1B95	8,0	2,4	55,1
	B3LYP	8,1	2,5	64,3
	B3PW91	8,1	2,5	64,2
	PBE1PBE	8,0	2,4	57,7
Dispersão	M062X	7,8	2,3	37,4
	wB97	7,4	2,2	25,3
	cam-B3LYP	7,7	2,3	36,8
	LC-wPBE	7,4	2,2	25,8
	LC-BLYP	7,5	2,2	25,3
	B2PLYP	7,6	2,4	49,0
Experimental ^a		5,0	2,8	24,0

^aValores experimentais obtidos por Cheng e colaboradores^{26,27}. Fonte: ELABORADA PELO PRÓPRIO AUTOR

Tabela S5. Valores calculados para o momento de dipolo (μ), polarizabilidade ($\langle\alpha\rangle$) e primeira hiperpolarizabilidade (β_1) no nível Teoria/6-31G(d) para o 4-amino-4'-nitroestilbeno.

Nível de Teoria		μ (Debye)	α ($\times 10^{-23}$ esu)	β ($\times 10^{-30}$ esu)
ab initio	HF	9,2	2,9	51,7
	MP2	7,6	3,0	90,7
LDA	SVWN	10,1	3,7	197,4
	mPWLYP	9,8	3,7	191,8
GGA	mPWPBE	9,9	3,7	190,7
	mPWPW91	9,9	3,7	191,2
	OLYP	9,7	3,6	187,3
	BLYP	9,8	3,7	192,0
	BPW91	9,9	3,7	191,4
	PBEPBE	9,8	3,7	189,7
	HCTH	9,8	3,6	191,2
	M06L	10,0	3,6	180,4
meta-GGA	VSXC	9,9	3,6	183,8
	t-HCTH	9,8	3,6	191,2
	BB95	9,8	3,7	192,2
	PBEKCIS	9,8	3,7	190,2
	B97-2	9,5	3,4	141,8
	BMK	9,2	3,2	108,3
	TPSSh	9,7	3,5	163,6
Híbrido	mPW1LYP	9,3	3,3	134,2
	mPW1PW91	9,4	3,3	134,2
	mPW3PBE	9,5	3,4	145,2
	O3LYP	9,5	3,5	161,3
	B1B95	9,3	3,3	129,4
	B3LYP	9,4	3,4	145,5
	B3PW91	9,5	3,4	145,4
	PBE1PBE	9,4	3,3	133,6
	M062X	8,9	3,1	92,8
Dispersão	wB97	8,2	2,9	62,1
	cam-B3LYP	8,8	3,1	89,5
	LC-wPBE	8,3	2,9	62,8
	LC-BLYP	8,4	2,9	61,4
	B2PLYP	8,7	3,2	122,8
	Experimental ^a	5,1	3,2	40,0

^aValores experimentais obtidos por Cheng e colaboradores^{26,27}. Fonte: ELABORADA PELO PRÓPRIO AUTOR

Tabela S6. Valores calculados para o momento de dipolo (μ), polarizabilidade ($\langle\alpha\rangle$) e primeira hiperpolarizabilidade (β_1) no nível cam-B3LYP/Base para a *para*-nitroanilina.

CGTO	Bases	μ (Debye)	α ($\times 10^{-23}$ esu)	β ($\times 10^{-30}$ esu)
102	6-31G	7,3	1,2	12,1
142	6-31+G	7,6	1,4	15,4
148	6-31++G	7,6	1,4	15,3
162	6-31G(d)	7,0	1,2	10,1
202	6-31+G(d)	7,3	1,5	13,1
208	6-31++G(d)	7,3	1,5	13,0
180	6-31G(d,p)	6,9	1,2	10,0
220	6-31G+G(d,p)	7,3	1,5	13,0
226	6-31++G(d,p)	7,3	1,5	12,9
222	6-31G(2d)	6,8	1,3	9,7
262	6-31+G(2d)	7,2	1,5	12,6
268	6-31++G(2d)	7,2	1,5	12,5
240	6-31G(2d,p)	6,8	1,3	9,7
280	6-31+G(2d,p)	7,2	1,5	12,5
286	6-31++G(2d,p)	7,2	1,5	12,4
258	6-31G(2d,2p)	6,8	1,3	9,6
298	6-31+G(2d,2p)	7,2	1,5	12,5
304	6-31++G(2d,2p)	7,2	1,5	12,4
292	6-31G(2df)	6,8	1,3	9,6
332	6-31+G(2df)	7,2	1,5	12,4
338	6-31++G(2df)	7,2	1,5	12,3
310	6-31G(2df,p)	6,8	1,3	9,6
350	6-31+G(2df,p)	7,2	1,5	12,4
356	6-31++G(2df,p)	7,2	1,5	12,3
328	6-31G(2df,2p)	6,8	1,3	9,5
368	6-31+G(2df,2p)	7,2	1,5	12,3
374	6-31++G(2df,2p)	7,2	1,5	12,2
364	6-31G(2df,2pd)	6,8	1,3	9,5
404	6-31+G(2df,2pd)	7,2	1,5	12,3
410	6-31++G(2df,2pd)	7,2	1,5	12,2
148	6-311G	7,3	1,3	12,1
188	6-311+G	7,5	1,4	15,1
194	6-311++G	7,5	1,4	15,0
198	6-311G(d)	7,1	1,3	10,1
338	6-311+G(d)	7,4	1,5	12,9
344	6-311++G(d)	7,4	1,5	12,8

216	6-311G(d,p)	7,0	1,3	9,9
256	6-311G+G(d,p)	7,3	1,5	12,7
262	6-311++G(d,p)	7,3	1,5	12,7
248	6-311G(2d)	6,9	1,3	9,4
288	6-311+G(2d)	7,2	1,5	12,3
294	6-311++G(2d)	7,2	1,5	12,2
266	6-311G(2d,p)	6,9	1,3	9,4
406	6-311+G(2d,p)	7,2	1,5	12,2
412	6-311++G(2d,p)	7,2	1,5	12,1
284	6-311G(2d,2p)	6,9	1,4	9,3
324	6-311+G(2d,2p)	7,2	1,5	12,1
330	6-311++G(2d,2p)	7,2	1,5	12,0
318	6-311G(2df)	6,9	1,3	9,3
358	6-311+G(2df)	7,2	1,5	12,1
364	6-311++G(2df)	7,2	1,5	12,0
336	6-311G(2df,p)	6,9	1,3	9,3
376	6-311+G(2df,p)	7,2	1,5	12,0
384	6-311++G(2df,p)	7,2	1,5	11,9
354	6-311G(2df,2p)	6,9	1,4	9,2
394	6-311+G(2df,2p)	7,2	1,5	11,9
400	6-311++G(2df,2p)	7,2	1,5	11,8
384	6-311G(2df,2pd)	6,9	1,4	9,2
424	6-311+G(2df,2pd)	7,2	1,5	11,9
430	6-311++G(2df,2pd)	7,2	1,5	11,8
170	cc-pVDZ	6,9	1,3	9,2
384	cc-pVTZ	7,0	1,4	9,9
284	aug-cc-pVDZ	7,1	1,5	11,9
598	aug-cc-pVTZ	7,1	1,5	11,6
112	Thakkar	7,6	1,3	13,5
294	Sadlej	7,1	1,5	11,8
180	Dunning (DZP)	7,2	1,3	11,2
180	DZP	7,2	1,3	10,7
102	Ahlrich_VDZ	7,3	1,2	11,7
168	Ahlrich_VTZ	7,5	1,4	13,9
170	Def2-SVP	7,0	1,3	9,8
316	NLO	6,9	1,5	8,8
170	NLO-V	3,0	1,2	2,4
210	aNLO-V	5,4	1,4	9,2
Experimental^a		6,2	1,7	9,2

^aValores experimentais obtidos por Cheng e colaboradores^{26,27}. Fonte: ELABORADA PELO PRÓPRIO AUTOR

Tabela S7. Valores calculados para o momento de dipolo (μ), polarizabilidade ($\langle\alpha\rangle$) e primeira hiperpolarizabilidade (β_1) no nível cam-B3LYP/Base para o 4-amino- β -nitroestireno.

CGTO	Bases	μ (Debye)	α ($\times 10^{-23}$ esu)	β ($\times 10^{-30}$ esu)
124	6-31G	8,8	1,8	37,2
172	6-31+G	9,2	2,1	45,8
180	6-31++G	9,2	2,1	45,7
196	6-31G(d)	8,5	1,8	32,0
244	6-31+G(d)	8,9	2,1	39,8
252	6-31++G(d)	8,9	2,1	39,7
220	6-31G(d,p)	8,5	1,8	32,0
268	6-31G+G(d,p)	8,9	2,1	39,7
276	6-31++G(d,p)	8,9	2,1	39,5
268	6-31G(2d)	8,4	1,9	31,0
316	6-31+G(2d)	8,8	2,1	38,5
324	6-31++G(2d)	8,8	2,1	38,3
292	6-31G(2d,p)	8,4	1,9	31,0
340	6-31+G(2d,p)	8,8	2,1	38,5
348	6-31++G(2d,p)	8,8	2,1	38,3
316	6-31G(2d,2p)	8,3	1,9	30,9
364	6-31+G(2d,2p)	8,8	2,1	38,4
372	6-31++G(2d,2p)	8,8	2,1	38,2
352	6-31G(2df)	8,4	1,9	30,7
400	6-31+G(2df)	8,8	2,1	38,1
408	6-31++G(2df)	8,8	2,1	37,9
376	6-31G(2df,p)	8,4	1,9	30,8
424	6-31+G(2df,p)	8,8	2,1	38,0
432	6-31++G(2df,p)	8,8	2,1	37,9
400	6-31G(2df,2p)	8,3	1,9	30,7
448	6-31+G(2df,2p)	8,8	2,1	37,9
456	6-31++G(2df,2p)	8,8	2,1	37,8
448	6-31G(2df,2pd)	8,3	1,9	30,6
496	6-31+G(2df,2pd)	8,8	2,1	37,9
504	6-31++G(2df,2pd)	8,8	2,1	37,8
180	6-311G	8,8	1,8	37,8
228	6-311+G	9,1	2,1	45,2
236	6-311++G	9,1	2,1	45,2
240	6-311G(d)	8,7	1,9	32,6
288	6-311+G(d)	9,0	2,1	39,4
296	6-311++G(d)	9,0	2,1	39,3

264	6-311G(d,p)	8,6	1,9	32,3
312	6-311G+G(d,p)	8,9	2,1	39,1
320	6-311++G(d,p)	8,9	2,1	39,0
300	6-311G(2d)	8,5	1,9	31,1
348	6-311+G(2d)	8,8	2,1	37,8
356	6-311++G(2d)	8,8	2,1	37,7
324	6-311G(2d,p)	8,5	1,9	31,0
372	6-311+G(2d,p)	8,8	2,1	37,7
380	6-311++G(2d,p)	8,8	2,1	37,6
348	6-311G(2d,2p)	8,4	1,9	30,9
396	6-311+G(2d,2p)	8,8	2,1	37,6
404	6-311++G(2d,2p)	8,8	2,1	37,5
384	6-311G(2df)	8,5	1,9	30,8
432	6-311+G(2df)	8,8	2,1	37,4
440	6-311++G(2df)	8,8	2,1	37,3
408	6-311G(2df,p)	8,5	1,9	30,7
456	6-311+G(2df,p)	8,8	2,1	37,3
464	6-311++G(2df,p)	8,8	2,1	37,2
432	6-311G(2df,2p)	8,4	1,9	30,6
480	6-311+G(2df,2p)	8,8	2,1	37,2
488	6-311++G(2df,2p)	8,8	2,1	37,1
472	6-311G(2df,2pd)	8,4	1,9	30,6
520	6-311+G(2df,2pd)	8,8	2,1	37,2
528	6-311++G(2df,2pd)	8,8	2,1	37,1
208	cc-pVDZ	8,4	1,8	30,2
472	cc-pVTZ	8,6	2,0	32,6
348	aug-cc-pVDZ	8,7	2,2	37,3
736	aug-cc-pVTZ	8,7	2,2	36,7
136	Thakkar	9,2	1,8	41,0
220	Dunning (DZP)	8,7	1,9	35,1
220	DZP	8,8	1,9	34,1
124	Ahlrich_VDZ	8,8	1,8	36,6
204	Ahlrich_VTZ	9,1	2,0	42,4
208	Def2-SVP	8,5	1,8	31,7
392	NLO	8,5	2,1	32,0
208	NLO-V	3,8	1,7	11,6
256	aNLO-V	6,5	2,0	26,8
Experimental ^a		-	-	-

^aNenhum dado experimental está disponível para esta molécula. Fonte: ELABORADA PELO PRÓPRIO AUTOR

Tabela S8. Valores calculados para o momento de dipolo (μ), polarizabilidade ($\langle\alpha\rangle$) e primeira hiperpolarizabilidade (β_1) no nível cam-B3LYP/Base para a 4-amino-4'-nitrobifenila.

CGTO	Bases	μ (Debye)	α ($\times 10^{-23}$ esu)	β ($\times 10^{-30}$ esu)
164	6-31G	8,0	2,3	42,1
228	6-31+G	8,3	2,6	49,9
238	6-31++G	8,3	2,6	49,7
260	6-31G(d)	7,7	2,3	36,8
324	6-31+G(d)	8,0	2,7	44,0
334	6-31++G(d)	8,0	2,2	43,8
290	6-31G(d,p)	7,7	2,3	36,6
354	6-31G+G(d,p)	8,0	2,7	43,7
364	6-31++G(d,p)	8,0	2,7	43,5
356	6-31G(2d)	7,5	2,4	35,6
420	6-31+G(2d)	7,9	2,7	42,8
430	6-31++G(2d)	7,9	2,7	42,6
386	6-31G(2d,p)	7,6	2,4	35,6
450	6-31+G(2d,p)	7,9	2,7	42,8
460	6-31++G(2d,p)	7,9	2,7	42,6
416	6-31G(2d,2p)	7,5	2,4	35,5
480	6-31+G(2d,2p)	7,9	2,7	42,6
490	6-31++G(2d,2p)	7,9	2,7	42,4
468	6-31G(2df)	7,5	2,4	35,2
532	6-31+G(2df)	7,9	2,7	42,3
542	6-31++G(2df)	7,9	2,7	42,1
498	6-31G(2df,p)	7,5	2,4	35,2
562	6-31+G(2df,p)	7,9	2,7	42,2
572	6-31++G(2df,p)	7,9	2,7	42,0
528	6-31G(2df,2p)	7,5	2,4	35,1
592	6-31+G(2df,2p)	7,9	2,7	42,1
602	6-31++G(2df,2p)	7,9	2,7	41,9
588	6-31G(2df,2pd)	7,5	2,4	35,0
652	6-31+G(2df,2pd)	7,9	2,7	42,0
662	6-31++G(2df,2pd)	7,9	2,7	41,9
238	6-311G	8,0	2,4	42,4
302	6-311+G	8,2	2,6	48,9
312	6-311++G	8,2	2,6	48,8
318	6-311G(d)	7,9	2,4	37,7
382	6-311+G(d)	8,1	2,7	44,0
392	6-311++G(d)	8,1	2,7	43,9

348	6-311G(d,p)	7,8	2,4	37,3
412	6-311G+G(d,p)	8,0	2,7	43,4
422	6-311++G(d,p)	8,0	2,7	43,3
398	6-311G(2d)	7,6	2,5	36,0
462	6-311+G(2d)	8,0	2,7	42,4
472	6-311++G(2d)	7,9	2,7	42,3
428	6-311G(2d,p)	7,7	2,5	35,9
492	6-311+G(2d,p)	7,9	2,7	42,2
502	6-311++G(2d,p)	7,9	2,7	42,1
458	6-311G(2d,2p)	7,6	2,5	35,7
522	6-311+G(2d,2p)	7,9	2,7	42,0
532	6-311++G(2d,2p)	7,9	2,7	41,9
510	6-311G(2df)	7,7	2,5	35,6
574	6-311+G(2df)	8,0	2,7	41,9
584	6-311++G(2df)	8,0	2,7	41,8
540	6-311G(2df,p)	7,7	2,5	35,5
604	6-311+G(2df,p)	7,9	2,7	41,8
614	6-311++G(2df,p)	7,9	2,7	41,6
570	6-311G(2df,2p)	7,6	2,5	35,3
634	6-311+G(2df,2p)	7,9	2,7	41,6
344	6-311++G(2df,2p)	7,9	2,7	41,5
620	6-311G(2df,2pd)	7,6	2,5	35,5
684	6-311+G(2df,2pd)	7,9	2,7	41,6
694	6-311++G(2df,2pd)	7,9	2,7	41,5
274	cc-pVDZ	7,6	2,4	35,0
620	cc-pVTZ	7,8	2,6	37,5
458	aug-cc-pVDZ	7,8	2,8	41,6
180	Thakkar	8,3	2,3	46,3
290	Dunning (DZP)	7,9	2,4	40,3
290	DZP	8,0	2,5	39,3
164	Ahlrich_VDZ	8,0	2,3	41,6
270	Ahlrich_VTZ	8,2	2,5	46,4
274	Def2-SVP	7,8	2,4	36,6
516	NLO	7,6	2,7	36,5
274	NLO-V	3,4	2,3	11,8
338	aNLO-V	6,0	2,6	27,1
	Experimental^a	5,0	2,8	24,0

^aValores experimentais obtidos por Cheng e colaboradores^{26,27}. Fonte: ELABORADA PELO PRÓPRIO AUTOR

Tabela S9. Valores calculados para o momento de dipolo (μ), polarizabilidade ($\langle\alpha\rangle$) e primeira hiperpolarizabilidade (β_1) no nível cam-B3LYP/Base para o 4-amino-4'-nitroestilbeno.

CGTO	Bases	μ (Debye)	α ($\times 10^{-23}$ esu)	β ($\times 10^{-30}$ esu)
186	6-31G	9,1	3,0	101,2
258	6-31+G	9,4	3,4	120,1
270	6-31++G	9,4	3,4	119,9
294	6-31G(d)	8,8	3,1	89,5
366	6-31+G(d)	9,1	3,5	107,1
378	6-31++G(d)	9,1	3,5	106,9
330	6-31G(d,p)	8,7	3,1	88,9
402	6-31G+G(d,p)	9,1	3,5	106,6
414	6-31++G(d,p)	9,1	3,5	106,4
402	6-31G(2d)	8,6	3,2	86,6
474	6-31+G(2d)	9,0	3,6	104,3
486	6-31++G(2d)	9,0	3,6	104,1
438	6-31G(2d,p)	8,6	3,2	86,8
510	6-31+G(2d,p)	9,0	3,6	104,4
522	6-31++G(2d,p)	9,0	3,6	104,2
474	6-31G(2d,2p)	8,6	3,2	86,6
546	6-31+G(2d,2p)	9,0	3,6	104,1
558	6-31++G(2d,2p)	9,0	3,6	103,9
528	6-31G(2df)	8,6	3,2	85,9
600	6-31+G(2df)	9,0	3,6	103,2
612	6-31++G(2df)	9,0	3,6	103,0
564	6-31G(2df,p)	8,6	3,2	86,0
636	6-31+G(2df,p)	9,0	3,6	103,2
648	6-31++G(2df,p)	9,0	3,6	103,0
600	6-31G(2df,2p)	8,6	3,2	85,8
672	6-31+G(2df,2p)	9,0	3,6	103,0
682	6-31++G(2df,2p)	9,0	3,6	102,8
672	6-31G(2df,2pd)	8,6	3,2	85,7
744	6-31+G(2df,2pd)	9,0	3,6	102,9
756	6-31++G(2df,2pd)	9,0	3,6	102,7
270	6-311G	9,1	3,2	103,3
342	6-311+G	9,3	3,4	118,2
354	6-311++G	9,3	3,4	118,2
360	6-311G(d)	9,0	3,2	92,4
432	6-311+G(d)	9,2	3,5	107,1
444	6-311++G(d)	9,2	3,5	107,0

396	6-311G(d,p)	8,9	3,3	91,6
468	6-311G+G(d,p)	9,2	3,5	106,1
480	6-311++G(d,p)	9,2	3,5	106,0
450	6-311G(2d)	8,7	3,3	88,5
522	6-311+G(2d)	9,1	3,6	103,5
534	6-311++G(2d)	9,1	3,6	103,4
486	6-311G(2d,p)	8,8	3,3	88,6
558	6-311+G(2d,p)	9,1	3,6	103,3
570	6-311++G(2d,p)	9,1	3,6	103,1
522	6-311G(2d,2p)	8,7	3,3	88,4
594	6-311+G(2d,2p)	9,1	3,6	103,1
606	6-311++G(2d,2p)	9,1	3,6	102,9
576	6-311G(2df)	8,8	3,3	88,0
648	6-311+G(2df)	9,1	3,6	102,6
660	6-311++G(2df)	9,1	3,6	102,4
612	6-311G(2df,p)	8,8	3,3	87,9
684	6-311+G(2df,p)	9,1	3,6	102,3
696	6-311++G(2df,p)	9,1	3,6	102,2
648	6-311G(2df,2p)	8,7	3,4	87,7
720	6-311+G(2df,2p)	9,1	3,6	102,1
732	6-311++G(2df,2p)	9,1	3,6	102,0
708	6-311G(2df,2pd)	8,7	3,4	87,7
780	6-311+G(2df,2pd)	9,1	3,6	102,1
792	6-311++G(2df,2pd)	9,1	3,6	101,9
312	cc-pVDZ	8,7	3,2	86,7
708	cc-pVTZ	8,9	3,4	92,3
204	Thakkar	9,4	3,1	110,8
330	Dunning (DZP)	9,0	3,2	97,6
330	DZP	9,1	3,3	96,2
186	Ahlrich_VDZ	9,1	3,1	101,0
306	Ahlrich_VTZ	9,3	3,3	112,5
312	Def2-SVP	8,9	3,2	90,0
312	NLO-V	3,9	3,1	32,8
384	aNLO-V	6,8	3,4	65,6
Experimental^a		5,1	3,2	40,0

^aValores experimentais obtidos por Cheng e colaboradores^{26,27}. Fonte: ELABORADA PELO PRÓPRIO AUTOR

Tabela S10. Valores calculados para a primeira hiperpolarizabilidade (β_t) para os derivados do benzeno *para*-dissubstituídos nos níveis cam-B3LYP/NLO-V e cam-B3LYP/6-31G(2d).

X	Y	σ_t	NLO-V	6-31G(2d)	Experimental^a
NO₂	CN	0,12	1,9	3,5	0,6
NO₂	COOCH₃	0,33	1,1	3,2	-
NO₂	CHO	0,36	2,7	0,8	0,2
CHO	SCH₃	0,42	6,7	11,1	2,6
CN	Cl	0,43	1,5	2,4	0,8
CHO	CH₃	0,59	2,6	3,4	1,7
CN	SCH₃	0,66	5,7	6,8	2,8
CHO	OCH₃	0,69	5,5	6,1	2,2
COCH₃	OCH₃	0,77	5,5	5,9	-
NO₂	SCH₃	0,78	1,6	13,5	6,1
CN	CH₃	0,83	1,5	0,9	0,7
CN	OCH₃	0,93	4,2	3,2	1,9
NO₂	CH₃	0,95	0,5	3,8	2,1
CN	OH	1,03	3,1	2,7	-
NO₂	OCH₃	1,05	1,5	7,4	5,1
SO₂CH₃	OH	1,09	2,1	2,4	1,3
NO₂	OH	1,15	0,9	6,1	3,0
CHO	N(CH₃)₂	1,25	9,5	11,4	6,3
CN	NH₂	1,32	4,9	4,5	3,1
NO₂	NH₂	1,44	2,4	9,7	9,2
CN	N(CH₃)₂	1,49	7,9	6,9	5,0
NO₂	N(CH₃)₂	1,61	4,2	15,1	12,0
NO	N(CH₃)₂	1,74	8,3	14,0	12,0

^aValores experimentais obtidos por Cheng e colaboradores^{26,27}. Fonte: ELABORADA PELO PRÓPRIO AUTOR

Tabela S11. Valores calculados para a primeira hiperpolarizabilidade (β_t) para os derivados do estireno 4- β -dissubstituídos nos níveis cam-B3LYP/NLO-V e cam-B3LYP/6-31G(2d).

X	Y	σ_t	NLO-V	6-31G(2d)	Experimental^a
NO₂	CN	0,12	2,9	11,7	-
NO₂	COOCH₃	0,33	0,8	11,6	-
NO₂	CHO	0,36	3,2	6,8	-
CHO	SCH₃	0,42	19,1	29,5	-
CN	Cl	0,43	8,6	8,6	-
CHO	CH₃	0,59	10,0	12,8	-
CN	SCH₃	0,66	19,8	21,6	-
CHO	OCH₃	0,69	18,9	20,2	11,0
COCH₃	OCH₃	0,77	18,5	19,1	8,9
NO₂	SCH₃	0,78	9,7	36,9	-
CN	CH₃	0,83	9,2	7,1	-
CN	OCH₃	0,93	18,3	13,6	7,0
NO₂	CH₃	0,95	3,7	16,4	-
CN	OH	1,03	14,8	11,4	-
NO₂	OCH₃	1,05	10,2	25,3	17,0
SO₂CH₃	OH	1,09	10,5	10,8	-
NO₂	OH	1,15	8,2	21,5	18,0
CHO	N(CH₃)₂	1,25	29,3	36,2	30,0
CN	NH₂	1,32	19,3	17,6	-
NO₂	NH₂	1,44	11,6	31,0	-
CN	N(CH₃)₂	1,49	29,0	26,8	23,0
NO₂	N(CH₃)₂	1,61	17,6	45,2	50,0
NO	N(CH₃)₂	1,74	3,5	44,6	-

^aValores experimentais obtidos por Cheng e colaboradores^{26,27}. Fonte: ELABORADA PELO PRÓPRIO AUTOR

Tabela S12. Valores calculados para a primeira hiperpolarizabilidade (β_1) para os derivados da bifenila 4-4'-dissubstituídas nos níveis cam-B3LYP/NLO-V e cam-B3LYP/6-31G(2d).

X	Y	σ_t	NLO-V	6-31G(2d)	Experimental^a
NO₂	CN	0,12	6,9	8,6	-
NO₂	COOCH₃	0,33	1,9	9,8	-
NO₂	CHO	0,36	6,3	4,2	-
CHO	SCH₃	0,42	15,8	27,4	-
CN	Cl	0,43	7,7	8,2	-
CHO	CH₃	0,59	9,5	13,2	-
CN	SCH₃	0,66	18,1	20,9	-
CHO	OCH₃	0,69	19,1	21,5	-
COCH₃	OCH₃	0,77	17,9	19,5	4,9
NO₂	SCH₃	0,78	7,0	34,4	-
CN	CH₃	0,83	10,1	8,0	-
CN	OCH₃	0,93	20,7	15,3	-
NO₂	CH₃	0,95	2,5	17,2	-
CN	OH	1,03	17,8	13,3	6,3
NO₂	OCH₃	1,05	9,8	27,1	9,2
SO₂CH₃	OH	1,09	12,2	12,3	-
NO₂	OH	1,15	8,3	23,9	7,7
CHO	N(CH₃)₂	1,25	30,3	40,6	-
CN	NH₂	1,32	22,6	21,0	-
NO₂	NH₂	1,44	11,8	35,6	24,0
CN	N(CH₃)₂	1,49	33,7	32,0	-
NO₂	N(CH₃)₂	1,61	18,6	52,4	50,0
NO	N(CH₃)₂	1,74	29,8	60,4	-

^aValores experimentais obtidos por Cheng e colaboradores^{26,27}. Fonte: ELABORADA PELO PRÓPRIO AUTOR

Tabela S13. Valores calculados para a primeira hiperpolarizabilidade (β_t) para os derivados do estilbeno 4-4'-disubstituídos nos níveis cam-B3LYP/NLO-V e cam-B3LYP/6-31G(2d).

X	Y	σ_t	NLO-V	6-31G(2d)	Experimental^a
NO₂	CN	0,12	18,9	20,3	-
NO₂	COOCH₃	0,33	3,1	24,6	4,0
NO₂	CHO	0,36	12,0	13,4	6,0
CHO	SCH₃	0,42	35,6	62,4	-
CN	Cl	0,43	22,7	21,6	-
CHO	CH₃	0,59	24,5	34,4	-
CN	SCH₃	0,66	46,8	52,2	-
CHO	OCH₃	0,69	46,9	52,7	-
COCH₃	OCH₃	0,77	43,6	47,6	-
NO₂	SCH₃	0,78	19,3	81,5	26,0
CN	CH₃	0,83	31,1	25,1	-
CN	OCH₃	0,93	56,2	42,3	19,0
NO₂	CH₃	0,95	10,7	47,3	15,0
CN	OH	1,03	50,4	37,1	13,0
NO₂	OCH₃	1,05	29,0	68,6	28,0
SO₂CH₃	OH	1,09	35,5	35,0	-
NO₂	OH	1,15	25,9	61,2	17,0
CHO	N(CH₃)₂	1,25	71,5	94,8	-
CN	NH₂	1,32	60,1	55,9	-
NO₂	NH₂	1,44	32,8	86,6	40,0
CN	N(CH₃)₂	1,49	85,1	81,2	36,0
NO₂	N(CH₃)₂	1,61	49,4	122,3	73,0
NO	N(CH₃)₂	1,74	71,1	135,7	-

^aValores experimentais obtidos por Cheng e colaboradores^{26,27}. Fonte: ELABORADA PELO PRÓPRIO AUTOR

Tabela S14. Valores calculados para a primeira hiperpolarizabilidade (β_t) para os derivados do α -fenilpolieno 4- β -dissubstituído nos níveis cam-B3LYP/NLO-V e cam-B3LYP/6-31G(2d).

n	X	Y	σ_t	NLO-V	6-31G(2d)	Def2-SVP	Experimental^a
0	CHO	OCH₃	0,69	5,5	12,3	6,1	2,2
0	CHC(CN)₂	OCH₃	0,93	23,4	18,4	18,0	9,8
0	CHO	N(CH₃)₂	1,25	9,5	6,7	11,3	6,3
0	CHC(CN)₂	N(CH₃)₂	1,49	37,1	34,8	34,1	32,0
1	CHO	OCH₃	0,69	18,9	20,2	20,8	12,0
1	CHC(CN)₂	OCH₃	0,93	43,5	32,0	30,5	32,0
1	CHO	N(CH₃)₂	1,25	29,3	36,2	37,0	30,0
1	CHC(CN)₂	N(CH₃)₂	1,49	66,1	61,9	60,4	82,0
2	CHO	OCH₃	0,69	41,3	44,6	45,7	28,0
2	CHC(CN)₂	OCH₃	0,93	144,8	112,8	113,2	-
2	CHO	N(CH₃)₂	1,25	61,8	78,2	80,5	52,0
2	CHC(CN)₂	N(CH₃)₂	1,49	203,0	191,5	194,4	163,0
3	CHO	OCH₃	0,69	76,2	83,3	85,1	42,0
3	CHC(CN)₂	OCH₃	0,93	265,0	205,9	206,7	-
3	CHO	N(CH₃)₂	1,25	110,8	142,2	147,3	88,0
3	CHC(CN)₂	N(CH₃)₂	1,49	362,2	339,4	345,9	-

^aValores experimentais obtidos por Cheng e colaboradores^{26,27}. Fonte: ELABORADA PELO PRÓPRIO AUTOR

Tabela S15. Valores calculados para a primeira hiperpolarizabilidade (β_t) para os derivados do α,ω -difetilpolieno dissubstituído nos níveis cam-B3LYP/NLO-V e cam-B3LYP/6-31G(2d).

n	X	Y	σ_t	NLO-V	6-31G(2d)	Def2-SVP	Experimental^a
1	CN	OCH ₃	0,93	56,2	42,3	42,3	19,0
1	NO ₂	OCH ₃	1,05	29,0	68,6	69,3	28,0
1	NO ₂	N(CH ₃) ₂	1,61	17,6	45,2	125,2	50,0
2	CN	OCH ₃	0,93	101,5	76,9	77,0	27,0
2	NO ₂	OCH ₃	1,05	51,9	118,8	120,0	47,0
2	NO ₂	N(CH ₃) ₂	1,61	85,3	201,9	207,8	107,0
3	CN	OCH ₃	0,93	165,0	125,6	126,0	40,0
3	NO ₂	OCH ₃	1,05	83,2	187,2	189,6	76,0
3	NO ₂	N(CH ₃) ₂	1,61	133,7	309,0	318,6	131,0
4	CN	OCH ₃	0,93	252,8	193,1	193,5	-
4	NO ₂	OCH ₃	1,05	124,0	276,2	280,0	101,0
4	NO ₂	N(CH ₃) ₂	1,61	196,4	445,1	460,2	190,0

^aValores experimentais obtidos por Cheng e colaboradores^{26,27}. Fonte: ELABORADA PELO PRÓPRIO AUTOR

8 O PAPEL DO CONJUNTO DE FUNÇÕES DE BASE E DO NÍVEL DE TEORIA NA PREVISÃO DA ESTRUTURA E REATIVIDADE DA CISPLATINA

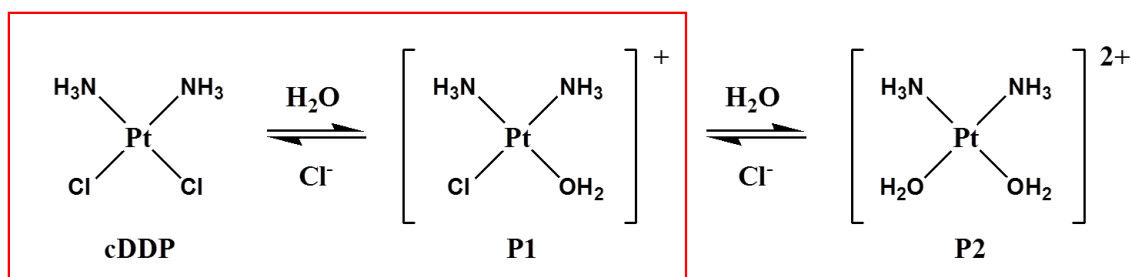
Neste trabalho foi conduzido um extenso estudo *ab initio* a respeito da importância do nível de teoria e do conjunto de funções para a previsão teórica da estrutura e reatividade da cisplatina [*cis*-diaminodicloroplatina(II) (cDDPt)]. Inicialmente, o papel da base para o átomo de Pt foi analisado usando-se 24 diferentes bases, incluindo três bases completas (ABS). Além disso, uma base completa duplo-zeta-polarizada modificada (mDZP) foi proposta pela adição de uma função de polarização *d* na já existente base DZP. A barreira de energia e a constante de velocidade para a primeira reação de troca de ligantes (cloro/água), nomeada reação de hidrólise, foi utilizada como referência uma vez que dados experimentais confiáveis estão disponíveis. No nível B3LYP/mDZP/6-31+G(d) (primeira base para a Pt e a última para todos os átomos ligantes) a barreira de energia foi de 22,8 kcal.mol⁻¹, que está em acordo com o valor experimental médio, 22,9±0,4 kcal.mol⁻¹. Para as outras bases ABS (DZP e ADZP), os valores foram 15,4 e 24,5 kcal.mol⁻¹, respectivamente. As bases ADZP e mDZP são similares, elevando a importância da função difusa *d* para a previsão das propriedades cinéticas da cDDPt. Também analisamos as bases dos ligantes e os efeitos do nível de teoria considerando 36 bases e distintos níveis de teoria, HF, MP2 e vários funcionais DFT. A partir dos dados levantados, recomendamos os níveis mPW1PW91/mDZP/6-31+G(d) ou B3PW91/mDZP/6-31+G(d) para descrever a estrutura e a reatividade da cDDPt e seus derivados. Por outro lado, para moléculas grandes que contêm a cisplatina (por exemplo, o complexo cDDPt-DNA), os níveis mais baixos B3LYP/LANL2DZ/6-31+G(d) e B3LYP/SBKJC-VDZ/6-31+G(d) são sugeridos. Nestes níveis de teoria, a barreira de energia prevista foi de 26,0 e 25,9 kcal.mol⁻¹, respectivamente, que está apenas 13% maior que o valor real.

8.1 INTRODUÇÃO

O interesse em drogas antitumorais à base de platina se originou em 1969, quando Rosenberg¹ relatou as propriedades antitumorais da cisplatina [*cis*-diaminodicloroplatina(II), cDDPt]²⁻⁴ (Esquema 1). Desde então, a cDDPt se tornou uma das três drogas mais utilizadas no tratamento do câncer⁵ e é usada principalmente para câncer no ovário, testículo, pescoço, cabeça

e bexiga^{2,4,6}. Apesar da eficácia da quimioterapia, que salvou milhares de vidas nos últimos 40 anos, a maior parte das respostas biológicas relacionadas com a cDDPt resultam em efeitos colaterais que incluem o surgimento de resistência, baixa solubilidade em água, neurotoxicidade e nefrotoxicidade^{4,7}.

Esquema 1. Cisplatina (cDDPt) e seus produtos após as reações de hidrólise, P1 e P2.



Fonte: ELABORADA PELO PRÓPRIO AUTOR

Vários experimentos demonstraram que a atividade anticâncer da cDDPt resulta de sua capacidade de se ligar covalentemente com o DNA^{2,5}, preferencialmente pelo sítio N7 da guanina ou da adenina⁶. Entretanto, antes de chegar ao alvo final, a cisplatina sofre uma reação de troca de ligantes (cloreto por água)^{2,5-7}, que é comumente chamada de reação de hidrólise (Esquema 1). Esta etapa é necessária para ativar a droga quimicamente. Alguns estudos têm relacionado a velocidade de troca do cloreto com a resposta biológica geral⁸, além disso, as medidas precisas e a previsão de sua constante de velocidade têm uma importância fundamental para o desenvolvimento de novas drogas com potencial antitumoral. Entre os milhares complexos de Pt que têm sido sintetizados e avaliados como potenciais agentes anticâncer, somente poucos obtêm aprovação para uso clínico^{4,7}. Deste modo, a busca por novos análogos da cDDPt que sejam menos tóxicos, oralmente ativos e que não induzem resistência continua sendo um desafio³. Junto a este objetivo, um estudo completo das propriedades e reatividade da cDDPt é uma etapa chave para a busca por novos compostos com atividade melhorada⁹. Logo, as geometrias, estruturas eletrônicas e barreiras de energia para a reação de hidrólise são importantes descritores moleculares a serem avaliados teoricamente para se estabelecer uma relação de estrutura-atividade (SAR).

A presença do átomo de Pt (Z=78) normalmente causa dificuldades técnicas ao se reproduzir teoricamente as propriedades moleculares dos derivados da cDDPt dentro de uma precisão satisfatória. Isto ocorre principalmente por causa da ausência de bases completas para os metais de transição da terceira fila. Muito frequentemente, os cálculos são realizados usando

potências de caroço efetivo (ECP) para a Pt com uma base adequada para a valência⁸⁻¹⁰. Pavankumar e colaboradores⁸ revisaram, em 1999, o papel do nível de teoria para a previsão da estrutura, propriedades eletrônicas e espectro infravermelho (IV) da cDDPt usando dois ECP, SBK e LANL2DZ, e 30 bases para os átomos ligantes, da 3-21G(d) a 6-311++G(3d,3pd) e cc-pVDZ. Os níveis HF (Hartree-Fock) e MPn (Teoria de Perturbação de Møller-Plesset de ordem n) foram empregados; a principal conclusão foi que os níveis HF e MP2 com a base 6-311G(d) para os átomos ligantes é uma boa escolha para o estudo das propriedades moleculares da cDDPt, com o nível HF sendo recomendado para a otimização de geometria de derivados maiores. Xenides e Maroulis¹⁰ calcularam as geometrias moleculares para nitretos lineares de platina usando um ECP modificado e obtiveram bons resultados. Resultados similares foram encontrados por Amado e colaboradores¹¹, estes autores recomendaram o esquema LANL2DZ/6-311G(d) (Pt/ligantes) para a estrutura e o espectro IV da cDDPt, independente do método teórico, HF, MP2 ou DFT. Mais recentemente, Jorge e colaboradores^{12,13} publicaram bases completas para a Pt e testaram para a geometria da cDDPt e da carboplatina, assim como para cálculos de polarizabilidades moleculares. Neste trabalho, três base completas estão disponíveis, DZP (não-relativística), ADZP (aumentada não-relativística) e DZP-DKH (relativística). Usando apenas o funcional DFT mPW1PW, os autores concluíram que as três bases são levemente superiores para se descrever a geometria quando comparadas com os ECP padrão. Eles também mostraram que os efeitos relativísticos na contração da base e no nível de teoria não alteram a geometria e, portanto, os efeitos relativísticos não têm um papel importante na previsão estrutural dos complexos de Pt. O efeito relativístico foi mais pronunciado nas cargas atômicas, principalmente na carga atômica do nitrogênio, que é muito mais negativa quando o Hamiltoniano DKH é usado. Contudo, não existem dados de referência disponíveis para esta propriedade.

Estudos anteriores que envolvem a análise da base se basearam principalmente em propriedades mecânicas da cDDPt (geometria e frequências vibracionais), que não são notavelmente sensíveis a mudanças no nível de teoria e na base. No presente trabalho, relatamos um estudo completo e sistemático do papel dessas mudanças na previsão da geometria e reatividade (barreira de energia e constante de velocidade para a reação de hidrólise) da cDDPt. O nível de teoria (HF, MP2 e vários funcionais DFT), base para a Pt (vários ECP e bases completas – ABS) e bases para os ligantes (LBS – até a aug-cc-pVTZ) são usados em diferentes combinações para se determinar o esquema mais adequado a ser usado na previsão da estrutura e reatividade da cDDPt. Os resultados e conclusões reportados neste estudo são relevantes como um guia para os químicos que querem aplicar cálculos em sua pesquisa. Nossas conclusões são

suportadas por uma gama de resultados que consideraram a maioria das combinações possíveis entre os níveis de teoria e as bases. Além disso, uma visão clara do papel desempenhado pela base do metal e dos ligantes é apresentado separadamente.

8.2 METODOLOGIA TEÓRICA

As geometrias da cDDPt e das espécies intermediárias (incluindo o estado de transição – TS – e produto) envolvidas na reação de hidrólise estão representadas na Figura 1. Todas as geometrias foram totalmente otimizadas e caracterizadas como pontos estacionários na superfície de energia potencial (PES) através de cálculos de frequência harmônica em cada nível de teoria. A barreira de energia (ΔG_g^\ddagger) foi calculada como na Eq. (1):

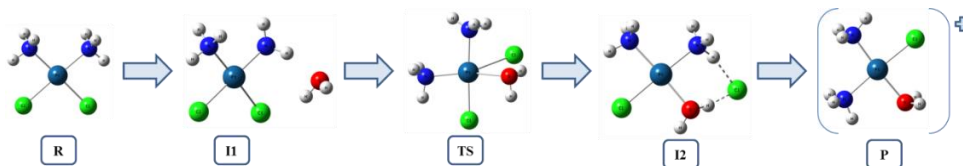
$$\Delta G_g^\ddagger = G_g(TS) - G_g(I1), \quad (1)$$

onde a estrutura I1 structure foi encontrada por cálculo de coordenada intrínseca da reação (IRC)^{14,15}. A constante de velocidade é então calculada como na Eq. (2) em condições padrão de T=298,15 K e $c^0=1 \text{ mol L}^{-1}$ (p = 1 atm.) pela equação de Eyring-Polanyi.

$$k = \frac{k_B T}{h c^0} \exp\left(\frac{\Delta G_g^\ddagger}{RT}\right), \quad (2)$$

com k_B , h and R sendo as constantes de Boltzmann, Planck e do gás ideal.

Figura 1. Cisplatina e sua reação de hidrólise. As estruturas I1 e I2 são os intermediários obtidos a partir dos cálculos de IRC usando a geometria do TS como ponto de partida.



Fonte: ELABORADA PELO PRÓPRIO AUTOR

Os cálculos foram realizados nos níveis HF, MP2¹⁶⁻²⁰ e DFT (com os funcionais SVWN,²¹ mPWLYP,^{22,23} mPWPBE,^{22,24} mPWPW91,^{22,25} OLYP,²⁶ BLYP,^{23,27} BPW91,^{25,27}

PBEPBE,²⁴ VSXC,²⁸ B97-2,²⁹ BMK,³⁰ τ -HCTH,³¹ BB95,^{27,32} mPW1LYP,^{22,23} mPW1PW91,^{22,25} mPW3PBE,^{22,24} O3LYP,³³ B1B95,^{32,34} B3LYP,^{23,35,36} B3PW91,^{25,35} PBE0,^{33,37} cam-B3LYP,³⁸ ω B97,³⁹ LC- ω PBE,⁴⁰ LC-BLYP^{23,27,41} e M06⁴²), Tabela 1. As bases usadas para a Pt estão listadas na Tabela 2 e aquelas usadas para os átomos dos ligantes (H, N, O, Cl) estão listadas na Tabela 3. A partir da Tabela 2, observamos que 21 bases fazem uso de um ECP para tratar os 60 elétrons mais internos da platina (1s-4f) e somente os 18 elétrons de valência (5s-6s) são tratados explicitamente com uma base correspondente. Para algumas bases, o mesmo ECP é usado, diferenciando apenas o tratamento da camada de valência. Além disso, também usamos as bases completas para a Pt: DZP,¹² ADZP,¹³ e UGBS,⁴³⁻⁴⁵ de Jorge e colaboradores, e a base mDZP (DZP modificada) que é proposta neste nosso trabalho. A base mDZP foi ajustada pela inclusão de funções difusas que foram geradas usando o método even-tempered com momento angular s ($\xi_s=0,033010159$), p ($\xi_p=0,017571054$), d ($\xi_d=0,146378432$) e f ($\xi_f=0,233677866$). O papel de cada função difusa adicionada nos cálculos das propriedades moleculares da cDDPt é mostrado na Tabela 4. A função d é de fundamental importância principalmente para a barreira de energia como pode ser visto na Tabela 4. Assim, a base mDZP final é dada por [8s7p5d2f], a qual é similar a base ADZP [9s8p5d3f]¹³. O tamanho e os esquemas de contração das bases para a Pt usadas estão dados na Tabela 2. Para todos os átomos ligantes (Tabela 3), bases segmentadas duplo e triplo-zeta que foram aumentadas com funções difusas e de polarização são usadas. Bases de correlação consistente (cc) até a aug-cc-pVTZ também foram empregadas. Todos os cálculos foram realizados no programa GAUSSIAN09, revisão A.02.⁴⁶

Tabela 1. Métodos ab initio e funcionais DFT usados nos cálculos.

<i>ab initio</i>	LDA	GGA	meta-GGA	Híbridos	Dispersão
HF	SVWN	mPWLYP	VSXC	mPW1LYP	M06
MP2		mPWPBE	BMK	mPW1PW91	ω B97
		mPWPW91	B97-2	mPW3PBE	cam-B3LYP
		OLYP	BB95	O3LYP	LC- ω PBE
		BLYP		B1B95	LC-BLYP
		BPW91		B3LYP	
		PBEPBE		B3PW91	
		τ -HCTH		PBE1PBE	

Fonte: ELABORADA PELO PRÓPRIO AUTOR

Tabela 2. Funções de base Gaussianas usadas para o átomo de Pt.

Base	Esquema de contração	GTO	CGTO
ECP^a			
cc-pVDZ-PP	(22s19p11d1f) → [4s4p3d1f]	141	38
cc-pVTZ-PP	(37s33p22d2f1g) → [5s5p4d2f1g]	269	63
cc-pVQZ-PP	(66s51p37d3f2g1h) → [6s6p5d3f2g1h]	454	99
cc-pwCVDZ-PP	(23s20p12d2f) → [5s5p4d2f]	157	54
cc-pwCVTZ-PP	(38s34p23d3f2g) → [6s6p5d3f2g]	294	88
cc-pwCVQZ-PP	(67s52p38d4f3g2h) → [7s7p6d4f3g2h]	490	135
aug-cc-pVDZ-PP	(23s20p12d2f) → [5s5p4d2f]	157	54
aug-cc-pVTZ-PP	(38s34p23d3f2g) → [6s6p5d3f2g]	294	88
aug-cc-pVQZ-PP	(67s52p38d4f3g2h) → [7s7p6d4f3g2h]	490	135
Def2-SV	(7s6p5d) → [6s3p2d]	50	25
Def2-SVP	(7s6p5d1f) → [6s3p2d1f]	57	32
Def2-TZVP	(8s7p6d1f) → [6s4p3d1f]	66	40
Def2-TZVPP	(8s7p6d2f1g) → [6s4p3d2f1g]	82	56
Def2-QZVP	(10s8p6d3f1g) → [7s5p4d3f1g]	94	72
Def2-QZVPP	(10s8p6d4f2g) → [7s5p4d4f2g]	110	88
LANL2MB	(8s6p3d) → [2s2p1d]	41	13
LANL2DZ	(8s6p3d) → [3s3p2d]	41	22
LANL08	(5s5p3d) → [5s5p3d]	35	35
LANL08(f)	(5s5p3d1f) → [5s5p3d1f]	42	42
SDD	(8s7p6d) → [6s5p3d]	59	36
SBKJC-VDZ	(7s7p5d) → [4s4p3d]	53	31
Bases completas			
DZP ^b	(20s16p9d5f) → [8s7p4d2f]	148	63
ADZP ^c	(21s17p10d6f) → [9s8p5d3f]	164	79
mDZP ^d	(20s16p10d5f) → [8s7p5d2f]	153	68
UGBS ^e	(32s23p18d13f) → [32s23p18d13f]	282	282

^aBases obtidas em <https://bse.pnl.gov/bse/portal>; ^bDZP obtida por de Berrêdo e colaboradores¹²; ^cADZP obtida por de Berrêdo e colaboradores¹³; ^dPresente trabalho; ^eUGBS obtida por Jorge e colaboradores⁴³⁻⁴⁵. Fonte: ELABORADA PELO PRÓPRIO AUTOR

Tabela 3. Funções de base Gaussianas usadas para os átomos dos ligantes (H, N, O e Cl).

Duplo-zeta	Triplo-zeta	Tipo
6-31G	6-311G	
6-31+G	6-311+G	
6-31++G	6-311++G	
6-31G(d)	6-311G(d)	
6-31+G(d)	6-311+G(d)	
6-31++G(d)	6-311++G(d)	
6-31G(d,p)	6-311G(d,p)	
6-31+G(d,p)	6-311+G(d,p)	Pople ^a
6-31++G(d,p)	6-311++G(d,p)	
6-31+G(2d)	6-311+G(2d)	
6-31+G(2d,p)	6-311+G(2d,p)	
6-31+G(2df)	6-311+G(2df)	
6-31+G(2df,p)	6-311+G(2df,p)	
6-31+G(2df,2p)	6-311+G(2df,2p)	
6-31++G(2df,2pd)	6-311++G(2df,2pd)	
-	6-311++G(3df,3pd)	
cc-pVDZ	cc-pVTZ	Dunning ^a
aug-cc-pVDZ	aug-cc-pVTZ	
DZP		Jorge ^b

^aBases encontradas em <https://bse.pnl.gov/bse/portal>;⁴⁸ ^bBases obtidas por Jorge e colaboradores⁴⁹. Fonte:

ELABORADA PELO PRÓPRIO AUTOR

Tabela 4. Parâmetros calculados para a cDDPt. Comprimentos de ligação em Å, ângulos de ligação em graus, barreira de energia (ΔG_g^\ddagger) em kcal mol⁻¹ e constante de velocidade (k) em M⁻¹ s⁻¹. Para o TS, o grau de trigonalidade (τ) é incluído. Apenas dados HF estão listados.

	Pt-N	Pt-Cl	N-Pt-N	Cl-Pt-Cl	N-Pt-Cl	(N-)H...Cl	Pt-O	Pt-Cl	τ	ΔG_g^\ddagger	k
DZP	2,11	2,37	93,8	97,8	84,2	2,53	2,42	2,82	0,42	15,41	3,21x10 ⁻¹
ADZP	2,15	2,37	95,3	95,8	84,4	2,58	2,80	2,43	0,39	24,46	7,64x10 ⁻⁶
DZP + 1s	2,11	2,37	93,7	97,9	84,3	2,54	2,42	2,83	0,43	15,56	2,49x10 ⁻¹
DZP + 1s1p	2,11	2,37	93,8	98,0	84,4	2,56	2,42	2,83	0,42	15,50	2,79x10 ⁻¹
DZP + 1s1d	2,15	2,38	95,6	95,6	84,4	2,58	2,44	2,81	0,41	22,79	1,28x10 ⁻⁴
DZP + 1s1f	2,09	2,37	94,8	97,6	84,4	2,53	2,38	2,81	0,40	15,22	4,44x10 ⁻¹
DZP + 1s1p1d	2,15	2,38	95,6	95,7	84,4	2,57	2,44	2,81	0,41	22,84	1,17x10 ⁻⁴
DZP + 1s1p1f	2,09	2,37	94,8	97,7	84,4	2,54	2,38	2,82	0,40	15,21	4,50x10 ⁻¹
DZP + 1s1d1f	2,15	2,37	95,4	95,7	84,4	2,58	2,44	2,80	0,40	24,23	1,13x10 ⁻⁵
DZP + 1s1p1d1f	2,15	2,37	95,4	95,7	84,4	2,58	2,43	2,80	0,40	24,28	1,02x10 ⁻⁵
DZP + 1p	2,11	2,37	93,7	97,9	84,4	2,55	2,42	2,83	0,42	15,32	3,72x10 ⁻¹
DZP + 1p1d	2,15	2,38	95,6	95,7	84,3	2,57	2,44	2,81	0,41	22,85	1,15x10 ⁻⁴
DZP + 1p1f	2,09	2,37	94,6	96,1	84,1	2,54	2,38	2,82	0,39	15,37	3,46x10 ⁻¹
DZP + 1p1d1f	2,15	2,37	95,4	95,8	84,4	2,58	2,44	2,80	0,40	24,28	1,02x10 ⁻⁵
DZP + 1d (mDZP)	2,15	2,38	95,6	95,7	84,4	2,57	2,44	2,81	0,41	22,80	1,24x10⁻⁴
DZP + 1d1f	2,15	2,37	95,3	95,8	84,4	2,58	2,44	2,80	0,39	24,24	1,10x10 ⁻⁵
DZP + 1f	2,09	2,37	94,7	97,1	84,1	2,51	2,38	2,81	0,39	15,37	3,47x10 ⁻¹
Experimental	2,01	2,33	87,0	91,9	90,3	-	-	-	-	22,94	9,85x10⁻⁵

Fonte: ELABORADA PELO PRÓPRIO AUTOR

8.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

8.3.1 A estrutura da cisplatina

A previsão da estrutura é a primeira e mais importante etapa na química computacional, logo, primeiramente vamos analisar a metodologia para se descrever a geometria da cDDPt para a qual dados experimentais no estado sólido estão disponíveis⁴⁷. É importante ressaltar que esta comparação não é decisiva uma vez que os efeitos da matriz no estado sólido podem alterar a geometria de forma significativa. Assim, os erros encontrados neste estudo correspondem ao limite superior de cada nível de teoria aplicado, e seria menor se as condições experimentais fossem consideradas nos cálculos. A análise das distintas aproximações teóricas pode ser avaliada usando a Eq. (3):

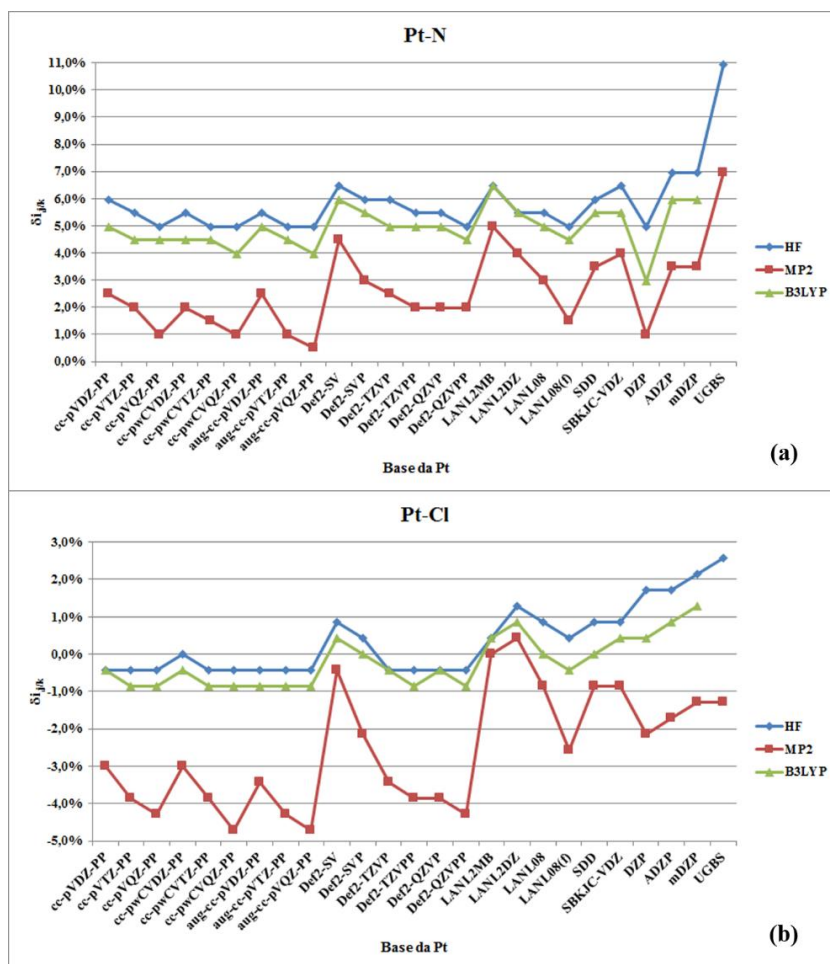
$$\delta_{i,j/k} = \frac{s_i^{expt.} - s_{i,j/k}^{calc.}}{s_i^{expt.}} \times 100, \quad (3)$$

onde s_i é o parâmetro estrutural medido i e $s_{i,j/k}$ é o correspondente valor calculado no nível j usando o esquema de base k . Pelo esquema da base, nos referimos a combinação de bases para o metal e para os átomos ligantes, por exemplo, $\delta_{Pt-N,MP2/DZP/6-31+G(d)}$ é o erro encontrado para distância de ligação Pt-N no nível MP2 usando o esquema de base DZP (para a Pt) e 6-31+G(d) para os átomos ligantes. O erro médio para um método específico j ($\delta_{i,j}$) é também discutido com base nos valores absolutos de $\delta_{i,j/k}$, como na Eq. (4).

$$\delta_{i,j} = \frac{1}{n_k} \sum_{k=1}^{n_k} |\delta_{i,j/k}| \quad (4)$$

Como primeiro pressuposto, a base para H, N, Cl e O (somente para o TS e para o I1) foi a 6-31+G(d), e a base para a Pt foi variada de acordo com a Tabela 2. O desvio $\delta_{i,j/k}$ para os comprimentos de ligação (Pt–N e Pt–Cl) são comparados na Figura 2 e para os ângulos de ligação (N–Pt–N, Cl–Pt–Cl, N–Pt–Cl) na Figura 3. Os valores absolutos dos parâmetros estruturais individualmente estão apresentados nas Tabelas S1-S6, em Anexo.

Figura 2. Desvio relativo calculado ($\delta_{i,j/k}$, Eq. 3) para as ligações Pt-N (a) e Pt-Cl (b). A base 6-31+G(d) foi usada para os átomos ligantes. Os valores absolutos para os parâmetros estruturais são encontrados em Anexo (Tabelas S1-S6).

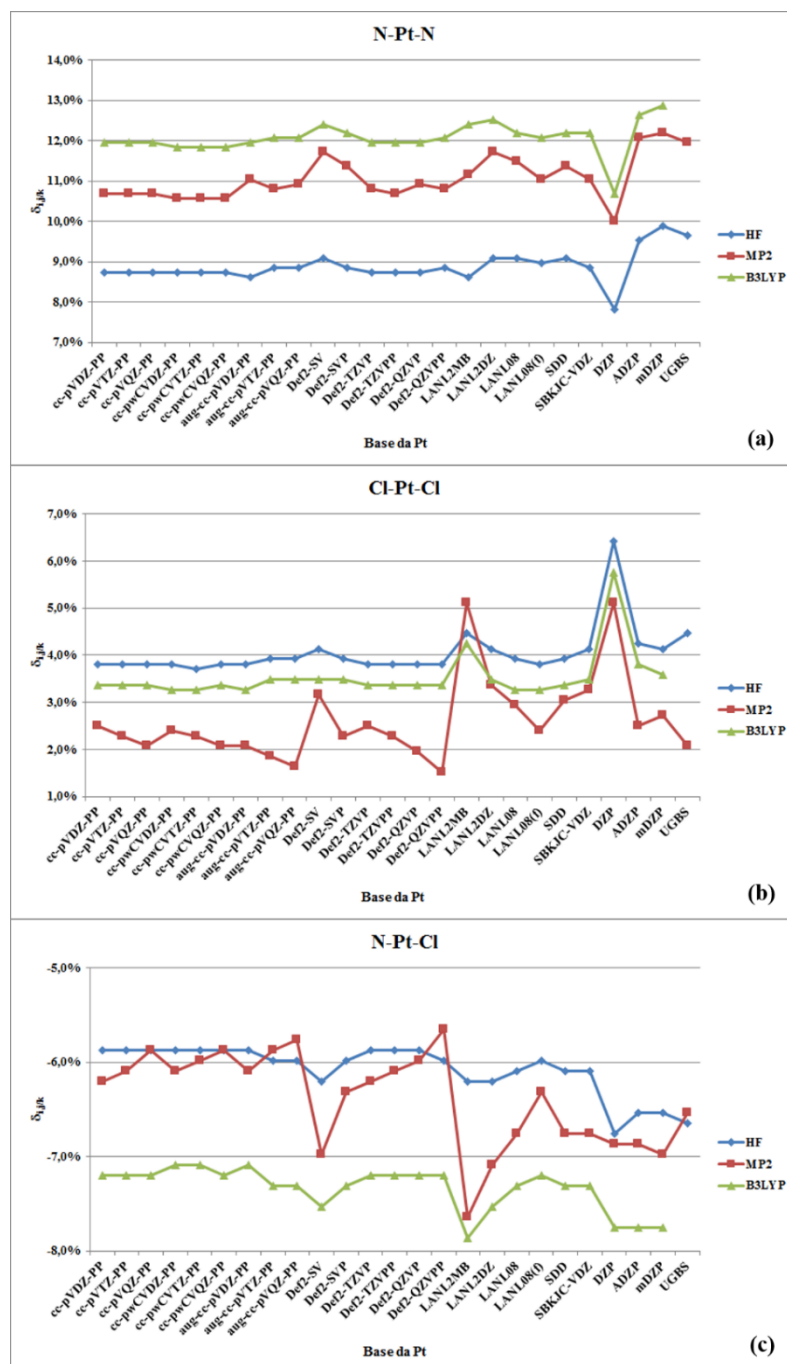


Fonte: ELABORADA PELO PRÓPRIO AUTOR

A distância de ligação Pt-N (Figura 2a) foi sistematicamente superestimada com um $\delta_{i,j}$ médio de 2,6% (MP2), 4,7% (B3LYP) e 5,9% (HF). No nível MP2, o melhor resultado foi obtido com a aug-cc-pVQZ-PP ($\delta_{i,j/k}=0,5\%$), que é uma base grande que contém 135 funções de base CGTO, como mostrado na Tabela 2. A base completa DZP (com somente 63 funções de base CGTO) também funcionou bem para todos os métodos testados, sendo $\delta_{i,j/k}=1,0\%$, $3,0\%$ e $5,0\%$ nos níveis MP2, B3LYP e HF, respectivamente. Da mesma forma, a distância de ligação Pt-Cl foi subestimada pela maioria das bases da Pt, principalmente no nível MP2, para o qual os resultados se mostraram muito sensíveis a base utilizada (observar Figura 2b). Para este parâmetro estrutural, os valores para o $\delta_{i,j}$ médio foram de 0,6% (B3LYP), 0,8% (HF) e 2,6% (MP2). Nos níveis HF e B3LYP, este parâmetro não foi notavelmente sensível a base, contudo, no nível MP2, a superioridade de algumas bases pode ser claramente vista, tal como Def2-SV

(-0,4%), LANL2MB (0,0%) e LANL2DZ (0,4%). Estas três bases são particularmente menores, contendo menos de 25 funções de base CGTO para o átomo de Pt. O resultado também é bastante satisfatório quando a base completa DZP é usada, os valores de $\delta_{i,j/k}$ são iguais a 0,4% (B3LYP), 1,7% (HF) e -2,1% (MP2).

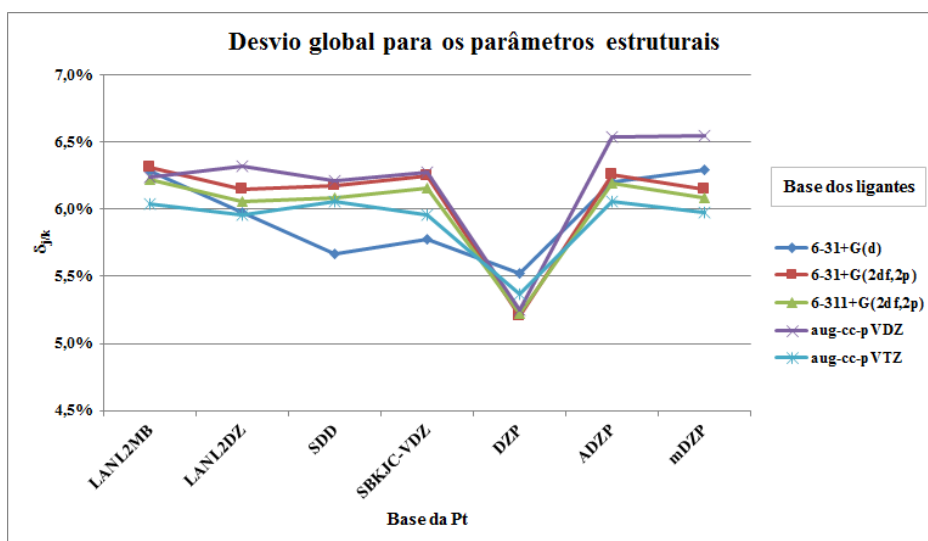
Figura 3. Desvio relativo calculado ($\delta_{i,j/k}$, Eq. 3) para os ângulos N-Pt-N (a), Cl-Pt-Cl (b) e N-Pt-Cl (c). A base 6-31+G(d) foi usada para os átomos ligantes. Os valores absolutos dos parâmetros estruturais são dados em Anexo (Tabela S1-S6).



Fonte: ELABORADA PELO PRÓPRIO AUTOR

A Figura 3 mostra os desvios $\delta_{i,j/k}$ para os ângulos de ligação, N-Pt-N, Cl-Pt-Cl e N-Pt-Cl. Como esperado, os ângulos de ligação são mais sensíveis ao efeito de matriz do estado sólido, logo, os desvios encontrados são maiores que aqueles encontrados para os comprimentos de ligação. A partir da Figura 3, também podemos ver que os ângulos N-Pt-N e Cl-Pt-Cl estão superestimados, enquanto o ângulo N-Pt-Cl está subestimado quando comparados a geometria do estado sólido. Todavia, este resultado é uma consequência direta da ligação de hidrogênio intramolecular N-H...-Cl (Tabela S6, em Anexo), que não é esperada no estado sólido, a qual o ligante amino interage com as moléculas vizinhas. Observando as tendências gerais, notamos que os três métodos mostram o mesmo comportamento qualitativo no que se refere a base da Pt. No nível HF, o desvio foi de 8,9% (N-Pt-N), 4,1% (Cl-Pt-Cl) e 6,1% (N-Pt-Cl). Nos níveis MP2 e B3LYP, os desvios foram similares, 11,1% e 11,5% (N-Pt-N), 2,6% e 3,4% (Cl-Pt-Cl) e 6,4% e 7,0% (N-Pt-Cl), respectivamente. A aparente superioridade do nível HF para N-Pt-N e N-Pt-Cl pode ser visto como um cancelamento de erro por causa da pior descrição da interação N-H...-Cl. Quando a base completa DZP é usada para a Pt, o erro dos ângulos N-Pt-N diminui ($\delta_{i,j/k}=10,7\%$ no nível B3LYP) e Cl-Pt-Cl aumenta ($\delta_{i,j/k}=5,8\%$ no nível B3LYP), deixando o ângulo N-Pt-Cl inalterado.

Figura 4. Desvio absoluto calculado ($\delta_{j/k}$) como média dos $\delta_{i,j/k}$ considerando todos os cinco parâmetros estruturais. O nível B3LYP foi usado e os valores absolutos para os dados estruturais são encontrados em Anexo (Tabelas S7-S11).



Fonte: ELABORADA PELO PRÓPRIO AUTOR

A partir das análises anteriores selecionamos algumas bases da Pt que obtiveram bons valores médios para os parâmetros estruturais com pequenos valores de $\delta_{i,j/k}$. Estas foram as ECP LANL2MB, LANL2DZ, SDD, SBKJC-VDZ e as bases completas DZP, ADZP e mDZP. Além disso, a base para os átomos ligantes foi também melhorada usando-se até bases triplo-zeta de valência e aug-cc-pVXZ (X=D e T) (observar a Figura 4). Somente o nível B3LYP foi usado, os resultados estão plotados na Figura 4 como desvio global ($\delta_{j/k}$), onde o erro para os cinco parâmetros estruturais foi calculado para cada esquema de base que é mostrado. A partir desta figura, notamos que o esquema de base metal/ligante não altera significativamente a estrutura, as variações estão dentro de 2% (Figura 4). Os esquemas com a base DZP para a Pt foram aqueles que geraram os menores desvios entre as combinações testadas, ~5%. Os valores absolutos para os parâmetros estruturais calculados nestes níveis estão apresentados nas Tabelas S6-S10 que se encontram em Anexo.

A partir dos resultados discutidos no último parágrafo, concluímos que apesar da variação observada na Figura 4, os erros relativos não são consideráveis e sempre são encontrados em valores menores que 6,5%, logo, este resultado deve ser tomado como o limite superior de confiança do nível de teoria aplicado para prever a geometria da cisplatina. Vários cálculos extras foram realizados no nível B3LYP, mantendo o conjunto de base completa mDZP para a Pt e utilizando 36 bases distintas para os átomos ligantes. Os resultados estão representados na Figura 5a e os valores absolutos dos comprimentos e ângulos de ligação são dados na Tabela S12. Para os comprimentos de ligação, encontramos que as funções de polarização desempenham um papel fundamental, tanto com relação ao número de funções como com relação ao momento angular. Por exemplo, os comprimentos Pt-N e Pt-Cl mostram valores constantes, 2,15 e 2,41 Å, para as bases 6-31G, 6-31+G e 6-31++G. Estes valores diminuem para 2,13 e 2,36 Å (6-31G(d)), 2,12 e 2,35 Å (6-31+G(2d)) e 2,11 e 2,33 Å (6-31+G(2df)), com o último estando em acordo satisfatório com os dados experimentais (Pt-N=2,01 e Pt-Cl=2,33 Å). O aumento da base de uma duplo-zeta de valência para uma triplo-zeta de valência afeta apenas a ligação Pt-N, quando funções de polarização d não estão incluídas. Estes resultados triplo-zeta estão em melhor acordo com os dados experimentais. A base aug-cc-pVTZ apresentou o melhor resultado global para os comprimentos de ligação, com o erro relativo $\delta_{i,j/k}$ sendo igual a 4% para Pt-N e 0% para Pt-Cl (observar Tabela S11). O efeito no ângulo de ligação não é significativo em termos dos valores médios e considerando todas as 36 bases encontramos $98,7 \pm 0,2$ graus para N-Pt-N, $95,5 \pm 0,2$ graus para Cl-Pt-Cl e $82,9 \pm 0,2$ graus para N-Pt-Cl com um desvio padrão menor que 0,5%.

Como a última análise avaliava a qualidade da metodologia para uma descrição da estrutura, variamos o nível de teoria com os esquemas de base DZP/6-31+G(d), ADZP/6-31+G(d) e mDZP/6-31+G(d). Os níveis HF, MP2 e DFT foram usados (olhar Tabela 1). Os resultados são mostrados na Figura 5b como desvio global ($\delta_{i,j/k}$), e os valores dos parâmetros estão incluídos nas Tabelas S13, S14 e S15. Quando a base DZP é usada para a Pt o erro não é maior que 6,1%, com os funcionais LDA SVWN e GGA BLYP fornecendo resultados ligeiramente melhores. Da mesma forma, o uso das bases ADZP e mDZP leva a um desvio de aproximadamente 6%, exceto com os funcionais mPWLYP, BLYP, VSXC, BMK e BB95, que apresentaram um erro de 7%. Em geral, erros maiores são encontrados quando as bases ADZP e mDZP são usadas, principalmente para as distâncias de ligação Pt-N e Pt-Cl, que são superestimadas, como mostrado nas Tabelas S13, S14 e S15.

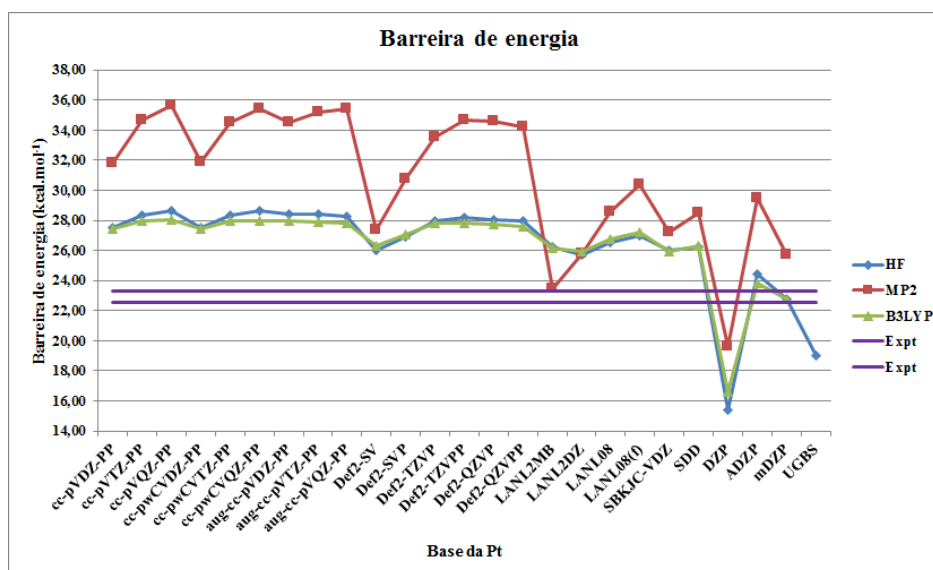
Em suma, antes de apresentarmos a análise cinética, é oportuno resumirmos as principais conclusões a partir das análises anteriores com relação a previsão da geometria da cDDPt: (i) para o esquema ECP/6-31+G(d), as melhores escolhas para ECP são LANL2MB, LANL2DZ, SDD ou SBKJC-VDZ; (ii) quando as bases completas (ABS) são usadas para a Pt, no esquema ABS/6-31+G(d), a melhor escolha para ABS é a base DZP, embora as bases ADZP e mDZP também forneçam bons resultados com um desvio médio menor que 7%; (iii) para o esquema mDZP/LBS, onde LBS se refere a base dos átomos ligantes, recomendamos bases polarizadas: 6-31+G(d), 6-31+G(2d), 6-31+G(2df), 6-311+G(d), 6-311+G(2d) ou 6-311+G(2df), (iv) a aproximação DFT é mais apropriada que os níveis HF e MP2, com os funcionais B3LYP, B97-2, LC-BLYP, LC- ω PBE, mPW1PW91 e PBE0 levando a um melhor acordo com o experimento. Portanto, os esquemas gerais para a otimização de geometria de análogos da cDDPt são DFT/ECP/LBS e DFT/ABS/LBS, dependendo do tamanho da molécula, com os funcionais, ECP, ABS e LBS sugeridos anteriormente. Todavia, é importante reconhecer que, em geral, os parâmetros estruturais não são bons parâmetros para se avaliar a qualidade do nível de teoria por causa de sua baixa sensibilidade. Na próxima seção, o mesmo protocolo de análise utilizado para a geometria é aplicado para o cálculo da barreira de energia e da constante de velocidade da reação de hidrólise da cisplatina.

8.3.2 Propriedades cinéticas da reação de hidrólise da cisplatina

A reação de hidrólise da cDDPt está esquematicamente representada na Figura 1, com a etapa limitante sendo o processo $I1 \rightarrow TS$, que é o foco da discussão atual. Em primeiro lugar, vamos analisar brevemente a geometria do estado de transição (TS) usando o parâmetro topológico global chamado de grau de trigonalidade (τ), que é definido de acordo com: $\tau = (\alpha - \beta)/60^\circ$, onde α e β são os maiores ângulos axial e basal, respectivamente. Os valores de τ variam de 0 (definindo uma geometria pirâmide de base quadrada perfeita – SP) a 1 (que descreve uma geometria de bipirâmide trigonal – TP). Os resultados estão apresentados na Figura S1 (em Anexo) para as diferentes rotinas utilizadas para se avaliar a qualidade da metodologia, ou seja, variando a base da Pt, a base dos ligantes e o nível de teoria. A partir da Figura S1, notamos que a geometria do TS é uma mistura das geometrias SP e TP. Nos níveis HF e B3LYP, a base da Pt não altera significativamente a estrutura molecular, com τ estando entre 0,40 e 0,44, enquanto que no nível MP2, τ varia de 0,36 a 0,45. Para o esquema ECP/6-31+G(d), pode ser notado que existem valores menores de τ com a melhora da base de valência dentro de cada tipo de ECP, principalmente no nível MP2, que é consideravelmente mais sensível a base da Pt. Esta tendência está de acordo com os valores mais baixos de τ previstos usando-se as bases completas, principalmente as bases ADZP e mDZP. Logo, esta tendência sugere que τ deve estar próximo a 0,40, independente do nível de teoria e da base escolhida para o metal de transição (Pt). Quando a base do ligante é alterada (Figura S1b), τ permanece praticamente constante para um esquema específico ECP ou ABS/LBS com nossas maiores bases, mDZP/aug-cc-pVTZ, apresentando um valor de $\tau=0,42$. Este valor está próximo dos valores calculados usando-se bases duplo-zeta, isto é, 6-31+G(2df,2p) e aug-cc-pVDZ. Por último, a Figura S1c mostra o efeito do nível de teoria na geometria do TS principalmente por causa do tipo de funcional, para os esquemas DZP/, ADZP/ e mDZP/6-31+G(d). Nota-se que o funcional DFT desempenha um papel importante, contudo os valores médios também são aproximados, 0,42 (DZP) e 0,40 (ADZP e mDZP), o que não deve alterar o caminho de reação total, com a estrutura do estado de transição estando sempre mais próxima da geometria SP. Deste jeito, podemos dizer com segurança que o nível de teoria dos cálculos aqui utilizados não modificam a geometria do TS, e todos estes cálculos poderiam ser usados como propostas para a descrição estrutural.

Agora, nos voltamos para a análise dos parâmetros mais sensíveis, a barreira de energia (ΔG_g^\ddagger - Eq. 1) e a constante de velocidade (k - Eq. 2) para o processo de hidrólise. Os valores experimentais variam de 22,55 a 23,32 kcal mol⁻¹, obtendo-se um valor médio de 22,9±0,4 kcal mol⁻¹, que é usado aqui como referência para se avaliar os níveis de teoria mais adequados. A Figura 6 e Tabela S16 mostram os valores calculados para a barreira de energia usando-se bases distintas para a Pt e a base 6-31+G(d) para os átomos ligantes. Os valores HF estão próximos aos valores B3LYP com os melhores resultados previstos nos esquemas Def2-SV, LANL2MB, LANL2DZ, SBKJC-VDZ e SDD ECP/6-31+G(d), embora sempre superestimados em aproximadamente 12%. No nível MP2, os valores oscilam muito mais, e resultados satisfatórios são encontrados nos níveis Def2-SV ($\delta_{i,j/k}=19\%$) e LANL2DZ ($\delta_{i,j/k}=12\%$) e, surpreendentemente, a melhor barreira de energia foi prevista no nível MP2/LANL2MB/6-31+G(d), que usa uma base mínima para os orbitais de valência da Pt, que apresentou um erro de apenas 2,1%.

Figura 6. Barreira de energia para a reação de hidrólise da cDDPt. A base 6-31+G(d) foi usada para os átomos ligantes. Os valores calculados se encontram na Tabela S16.



Fonte: ELABORADA PELO PRÓPRIO AUTOR

Quando a base DZP é usada, a barreira de energia cai para 16,6 no nível B3LYP, 15,4 no nível HF e 19,6 kcal mol⁻¹ no nível MP2, que é quase 30% subestimada. Este inconveniente é totalmente corrigido aumentando a base DZP com funções difusas, tal como nas bases ADZP e mDZP, onde a barreira atinge (no nível B3LYP) 23,8 e 22,8 kcal mol⁻¹, respectivamente, mostrando um bom acordo com o valor experimental médio (22,9±0,4 kcal mol⁻¹). O nível HF

também funciona bem com um erro menor que 5%. Os resultados no nível MP2, no entanto, estão quase 30% superestimados, sugerindo assim que as bases DZP e ADZP não estão balanceadas para o nível MP2. É importante mencionar novamente o papel da função de polarização d na barreira de energia para o processo de hidrólise da cDDPt. Como pode ser claramente visto na Tabela 1 (valores no nível HF), somente uma função d é necessária para chegarmos ao valor experimental da barreira de energia, assim, a base ajustada mDZP consiste na base DZP com a adição de uma função de d com o expoente $\xi_d=0,146378432$ (as constantes de velocidade estão fornecidas nas Tabelas S20-S23).

Na Tabela 5 incluímos as barreiras de energia que foram calculadas com alguns ECP e bases completas (apenas no nível B3LYP) selecionados, variando a base dos ligantes, incluindo bases contraídas de forma geral e segmentada com qualidade duplo e triplo-zeta. Quando o ECP é usado, a melhora na base leva a valores superestimados e, portanto, dentro da série de bases testadas, é sugerido o esquema B3LYP/ECP/6-31+G(d) como o mais adequado para a previsão da barreira de energia para o processo de hidrólise. Uma interessante tendência pode ser verificada para a base DZP com o aumento da base dos ligantes (ver Tabela 5). Pode-se notar que a barreira de energia chega ao valor de referência quando a base conhecidamente grande aug-cc-pVTZ é usada para os átomos ligantes, o que de certa forma compensa a deficiência da base da Pt. Este cenário não ocorre quando as bases ADZP e mDZP são aplicadas, onde sempre temos o valor se aproximando do dado experimental, mesmo quando a base relativamente pequena 6-31+G(d) é usada. A barreira nos níveis B3LYP/ADZP/6-31+G(d) e B3LYP/mDZP/6-31+G(d) foram apenas 4% e 1%, respectivamente, diferentes do valor experimental médio. A constante de velocidade calculada foi $2,19 \times 10^{-5}$ (B3LYP/ADZP/6-31+G(d)) e $1,34 \times 10^{-4} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (B3LYP/mDZP/6-31+G(d)), as quais estão dentro da faixa experimental de $5,20 \times 10^{-5}$ a $1,02 \times 10^{-4} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (observar Tabela S21).

A Figura 7a mostra os valores B3LYP para a barreira de energia que foram calculados com diferentes bases para os ligantes, usando a base mDZP para a Pt. Existem várias tendências importantes a serem destacadas. Primeiro, para as bases segmentadas, conforme as bases são aumentadas temos essencialmente os mesmos resultados independente de a base ser de qualidade duplo ou triplo-zeta, com as bases 6-31G e 6-311G dando os piores resultados, barreiras baixas. Notamos também que dentre estes dados, o primeiro conjunto de funções difusas e de polarização (nos átomos ligantes) desempenham um papel importante para os parâmetros cinéticos. Por exemplo, considerando a base triplo-zeta, as barreiras calculadas foram 18,7, 20,5, 22,5 ed 23,1 kcal.mol⁻¹, respectivamente, usando as bases 6-311G, 6-311+G,

6-311+G(d) e 6-311+G(2d). Quando funções f são adicionadas, a barreira é levemente superestimada, exceto quando combinada com funções de polarização p e d para os átomos de hidrogênio. Como uma ilustração, quando a base 6-311++G(3df,3pd) é usada, o valor é 23,1 kcal.mol⁻¹, o qual está em excelente acordo com o experimento. Para as bases cc, as funções difusas também são importantes, como pode ser visto com os valores para as bases aug-cc-pVDZ e aug-cc-pVTZ, que estão em acordo satisfatório com o experimento. Para estas bases de esquema de contração geral, o aumento de uma duplo (cc-pVDZ) para uma triplo-zeta (cc-pVTZ) melhora significativamente os resultados, como mostrado na Figura 7a. Como uma consequência, no que diz respeito a base dos ligantes (no nível B3LYP), podemos dizer que o nível mDZP/6-31+G(d) tem a melhor relação de custo-benefício entre um esquema de base completa que leva a uma barreira para a hidrólise que está em bom acordo com os dados experimentais. Esta opção também pode ser uma boa escolha para se estudar derivados maiores da cDDPt, incluindo os adutos de cisplatina-DNA.

Tabela 5. Valores calculados para a barreira de energia (ΔG_g^\ddagger , kcal.mol⁻¹) para a primeira hidrólise da cDDPt, considerando diferentes bases para a Pt e para os átomos ligantes no nível B3LYP.

	Bases dos ligantes				
	6-31+G(d)	6-31+G(2df,2p)	6-311+G(2df,2p)	aug-cc-pVDZ	aug-cc-pVTZ
ECP					
LANL2MB	26,16	28,27	28,21	27,11	28,76
LANL2DZ	25,97	27,45	27,48	26,68	28,45
SDD	26,34	27,81	27,86	26,79	27,99
SBKJC-VDZ	25,91	27,06	27,04	26,20	27,23
Bases completas					
DZP	16,61	19,67	20,62	21,67	22,97
ADZP	23,83	24,10	24,01	23,49	21,94
mDZP	22,76	24,11	24,00	22,54	22,76
Experimental^a	22,9 ± 0,4				

^aValores encontrados por Bancroft e colaboradores⁵⁰ (22,55 kcal.mol⁻¹) e Hindmarsh e colaboradores⁵¹ (23,32 kcal.mol⁻¹). Fonte: ELABORADA PELO PRÓPRIO AUTOR

Figura 7. Barreira de energia para a reação de hidrólise da cDDPt. (a) Variando a base do ligante no nível B3LYP/mDZP/LBS. (b) Variando o nível de teoria e usando a base 6-31+G(d) para os átomos ligantes. Os valores calculados são dados nas Tabelas S18-S19.



Fonte: ELABORADA PELO PRÓPRIO AUTOR

A conclusão anterior é baseada apenas no resultado B3LYP. Na Figura 7b, os resultados para os níveis HF, MP2 e DFT com 26 funcionais são mostrados usando as bases no esquema ABS/6-31+G(d), com ABS sendo as bases completas DZP, ADZP e mDZP. A partir da Figura 7b, observamos que o esquema DZP/6-31+G(d) subestima a barreira de energia em todos os métodos usados aqui, com o melhor valor sendo encontrado no nível MP2 (19,7 kcal.mol⁻¹). Quando as bases aumentadas ADZP e mDZP são usadas para a Pt, os resultados estão em muito bom acordo com os observados experimentalmente, exceto no nível MP2/ADZP/6-31+G(d), que fornece uma barreira substancialmente superestimada (29,7 kcal.mol⁻¹). Curiosamente, as tendências ao longo dos métodos são exatamente as mesmas, independente da base, com a base ADZP dando as maiores barreiras e a base DZP as menores barreiras. A base mDZP mostra

valores intermediários, o quais estão frequentemente próximos aos obtidos com a base ADZP. Em geral, os funcionais híbridos e de dispersão produzem barreiras de energia que estão em acordo satisfatório com os valores experimentais, que estão usualmente dentro de ± 1 kcal.mol⁻¹ da faixa experimental. A única exceção está no nível O3LYP/DZP/6-31+G(d) para o qual a barreira está ligeiramente mais elevada que o previsto. Para estes conjuntos de funcionais de troca-correlação, os melhores resultados vieram dos níveis mPW1LYP, mPW1PW91, mPW3PBE, B3LYP, B3PW91 e PBE1PBE (híbridos) e LC-BLYP e cam-B3LYP (dispersão). Os funcionais meta-GGA também dão bons resultados, principalmente quando a base mDZP é usada para a Pt (observar os valores VSXC, BMK e B972). Para os funcionais GGA, as barreiras calculadas usando o esquema ADZP/6-31+G(d) estão em melhor acordo com os resultados experimentais, exceto para o funcional OLYP, que também resulta em uma barreira de energia superestimada. Surpreendentemente, o nível HF/mDZP/6-31+G(d) também originou um resultado que está em perfeito acordo com o experimento, podendo ser considerado uma alternativa de baixo custo computacional quando um nível de teoria mais elevado é proibitivo. As correspondentes constantes de velocidade são dadas nas Tabelas S20-S23. A partir da Tabela S20, resultados satisfatórios são previstos somente quando bases completas são aplicadas, principalmente aquelas aumentadas com funções difusas, ADZP e mDZP. A base DZP fornece boas constantes de velocidade apenas para bases grandes para os ligantes, tal como a base aug-cc-pVDZ (observar Tabela S21). O aumento na base dos ligantes (Tabela S22) claramente mostra que ao menos uma função difusa e uma função de polarização d são necessárias para se obter constantes de velocidade dentro da faixa experimental. Por último, a Tabela S23 mostra que a previsão da constante de velocidade para vários funcionais estão aproximadamente entre 10^{-5} - 10^{-4} M⁻¹ s⁻¹, com os funcionais híbridos sendo a melhor escolha.

8.4 CONCLUSÕES

O trabalho apresentou uma análise profunda dos efeitos do nível de teoria e da base na estrutura da cisplatina e na barreira de energia para a hidrólise da cisplatina. Cálculos de mecânica quântica foram realizados usando 28 níveis de teoria (HF, MP2 e 26 funcionais DFT), 25 bases para a Pt (21 ECP e 4 bases completas) e 36 bases para os átomos de H, C, N e O. Estes não são o universo completo de combinações, contudo, para se obter todas as possibilidades, um total de 25.200 esquemas de cálculo, nível de teoria/base da Pt/base dos

ligantes, seria necessário, o que se torna um número muito grande para efeitos práticos. Neste estudo aplicamos uma metodologia sequencial variando primeiro a base para a Pt seguido da base dos ligantes e, finalmente, o nível de teoria. Um total de 230 esquemas foram testados seguindo uma rotina lógica que visava alcançar a metodologia mais adequada para a química da cisplatina.

Os resultados sugerem que o nível DFT é a melhor escolha, com os funcionais híbridos (mPW1LYP, mPW1PW91, mPW3PBE, B3LYP, B3PW91 e PBE1PBE) levando a um excelente acordo com o experimento. Para o átomo de Pt, as bases completas são recomendadas, principalmente aquela aumentada com uma função difusa d (mDZP). Como esperado, o efeito da base da Pt é muito mais pronunciado na barreira de energia e na constante de velocidade. Por exemplo, considerando o nível B3LYP e a base 6-31+G(d) para os átomos ligantes, a barreira de energia foi de 22,8 kcal.mol⁻¹ com a base mDZP e de 25,9 kcal.mol⁻¹ com o ECP LANL2DZ, com o anterior em perfeito acordo com o valor experimental: 22,9±0,4 kcal.mol⁻¹. Quando as bases para os átomos ligantes são consideradas, nossos resultados sugerem a inclusão de ao menos uma função difusa (s,p) e uma função de polarização (d) nos átomos pesados, por exemplo, a base 6-31+G(d). Mostramos que o uso de uma base duplo ou triplo-zeta para os átomos ligantes tem o mesmo efeito nas propriedades da cisplatina, o que é uma interessante conclusão para um estudo de complexos moleculares maiores que a cisplatina. Outra interessante conclusão com relação a base dos ligantes é o efeito na barreira de energia quando a base completa DZP é usada para a Pt. No nível B3LYP/DZP/6-31+G(d), a barreira de energia foi de 16,6 kcal.mol⁻¹ e aumentou significativamente, chegando a 22,9 kcal.mol⁻¹ no nível B3LYP/DZP/aug-cc-pVTZ. Contudo, o uso de uma base grande para um ligante pode tornar os cálculos proibitivos e, assim, é mais produtivo usarmos a base mDZP para a Pt, que é proposta neste trabalho.

8.5 REFERÊNCIAS

- ¹ROSENBERG, B.; VANCAMP, L.; KRIGAS, T. *Nature*, v. 205, p. 698, 1965.
- ²HAXTON, K. J.; BURT, H. M. *Journal of Pharmaceutical Sciences*, v. 98, p. 2299, 2009.
- ³KLEIN, A. V.; HAMBLEY, T. W. *Chemical Reviews*, v.109, p. 4911, 2009.
- ⁴WONG, E.; GIANDOMENICO, C. M. *Chemical Reviews*, v. 99, p. 2451, 1999.

- ⁵KOZELKA, J.; LEGENDRE, F.; REEDER, F.; *et al.* *Coordination Chemistry Reviews*, v. 192, p. 61, 1999.
- ⁶SHERMAN, S. E.; LIPPARD, S. J. *Chemical Reviews*, v. 87, p. 1153, 1987.
- ⁷JUNG, Y. W.; LIPPARD, S. J. *Chemical Reviews*, v. 107, p. 1387, 2007.
- ⁸COSTA, L. A. S.; ROCHA, W. R.; DE ALMEIDA, W. B.; DOS SANTOS, H. F. *Journal of Inorganic Biochemistry*, v. 99, p. 575, 2005.
- ⁹Pavankumar, P. N. V.; Seetharamulu, P.; Yao, S.; Saxe, J. D.; Reddy, D. G.; Hausheer, F. H. *Journal of Computational Chemistry*, v. 20, p. 365, 1999.
- ¹⁰XENIDES, D.; MAROULIS, G. *Journal of Computational Methods in Science and Engineering*, v. 6, p. 201, 2006.
- ¹¹Amado, A. M.; Fiuza, S. M.; Marques, M. P. M.; de Carvalho, L. A. E. B. *Journal of Chemical Physics*, v. 127, p. 185104, 2007.
- ¹²de Berredo, R. C.; Jorge, F. E. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, v. 961, p. 107, 2010.
- ¹³DE BERREDO, R. C.; JORGE, F. E.; JORGE, S. S.; CENTODUCATTE, R. *Computational and Theoretical Chemistry*, v. 965, p. 236, 2011.
- ¹⁴GONZALEZ, C.; SCHLEGEL, H. B. *The Journal of Chemical Physics*, v. 90, p. 2154, 1989.
- ¹⁵GONZALEZ, C.; SCHLEGEL, H. B. *The Journal of Physical Chemistry*, v. 94, p. 5523, 1990.
- ¹⁶FRISCH, M. J.; HEAD-GORDON, M.; POPLE, J. A. *Chemical Physics Letters*, v. 166, p. 275-280, 1990.
- ¹⁷FRISCH, M. J.; HEAD-GORDON, M.; POPLE, J. A. *Chemical Physics Letters*, v. 166, p. 281-289, 1990.
- ¹⁸HEAD-GORDON, M.; HEAD-GORDON, T. *Chemical Physics Letters*, v. 220, p. 122-128, 1994.
- ¹⁹HEAD-GORDON, M.; POPLE, J. A.; FRISCH, M. J. *Chemical Physics Letters*, v. 153, p. 503-506, 1988.
- ²⁰SAEBO, S.; ALMLOF, J. *Chemical Physics Letters*, v. 154, p. 83-89, 1989.
- ²¹VOSKO, S. H.; WILK, L.; NUSAIR, M. *Canadian Journal of Physics*, v. 58, p. 1200-1211, 1980.
- ²²ADAMO, C.; BARONE, V. *The Journal of Chemical Physics*, v. 108, p. 664-675, 1998.
- ²³LEE, C. T.; YANG, W. T.; PARR, R. G. *Physical Review B*, v. 37, p. 785-789, 1988.
- ²⁴PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. *Physical Review Letters*, v. 77, p. 3865-3868, 1996.

- ²⁵PERDEW, J. P.; CHEVARY, J. A.; VOSKO, S. H.; JACKSON, K. A.; PEDERSON, M. R.; SINGH, D. J.; FIOLETTI, C. *Physical Review B*, v. 46, p. 6671-6687, 1992.
- ²⁶HANDY, N. C.; COHEN, A. J. *Molecular Physics*, v. 99, p. 403-412, 2001.
- ²⁷BECKE, A. D. *Physical Review A*, v. 38, p. 3098-3100, 1988.
- ²⁸VAN VOORHIS, T.; SCUSERIA, G. E. *The Journal of Chemical Physics*, v. 109, p. 400-410, 1998.
- ²⁹WILSON, P. J.; BRADLEY, T. J.; TOZER, D. J. *The Journal of Chemical Physics*, v. 115, p. 9233-9242, 2001.
- ³⁰BOESE, A. D.; MARTIN, J. M. L. *The Journal of Chemical Physics*, v. 121, p. 3405, 2004.
- ³¹BOESE, A. D.; HANDY, N. C. *The Journal of Chemical Physics*, v. 116, p. 9559-9569, 2002.
- ³²BECKE, A. D. *The Journal of Chemical Physics*, v. 104, p. 1040-1046, 1996.
- ³³COHEN, A. J.; HANDY, N. C. *Molecular Physics*, v. 99, p. 607-615, 2001.
- ³⁴BECKE, A. D. *The Journal of Chemical Physics*, v. 107, p. 8554-8560, 1997.
- ³⁵BECKE, A. D. *The Journal of Chemical Physics*, v. 98, p. 5648-5652, 1993.
- ³⁶STEPHENS, P. J.; DEVLIN, F. J.; CHABALOWSKI, C. F.; FRISCH, M. J. *The Journal of Physical Chemistry*, v. 98, p. 11623-11627, 1994.
- ³⁷REY, J.; SAVIN, A. *International Journal of Quantum Chemistry*, v. 69, p. 581-590, 1998.
- ³⁸YANAI, T.; TEW, D. P.; HANDY, N. C. *Chemical Physics Letters*, v. 393, p. 51-57, 2004.
- ³⁹CHAI, J. D.; HEAD-GORDON, M. *The Journal of Chemical Physics*, v. 128, p. 84106, 2008.
- ⁴⁰VYDROV, O. A.; SCUSERIA, G. E. *The Journal of Chemical Physics*, v. 125, p. 234109, 2006.
- ⁴¹IIKURA, H.; TSUNEDA, T.; YANAI, T.; HIRAO, K. *The Journal of Chemical Physics*, v. 115, p. 3540-3544, 2001.
- ⁴²ZHAO, Y.; TRUHLAR, D. G. *Theoretical Chemistry Accounts*, v. 120, p. 215-241, 2008.
- ⁴³DE CASTRO, E. V. R.; JORGE, F. E. *The Journal of Chemical Physics*, v. 108, p. 5225, 1998.
- ⁴⁴JORGE, F. E.; DE CASTRO, E. V. R.; DA SILVA, A. B. F. *Journal of Computational Chemistry*, v. 18, p. 1565, 1997.
- ⁴⁵JORGE, F. E.; DE CASTRO, E. V. R.; DA SILVA, A. B. F. *Chemical Physics*, v. 216, p. 317, 1997.
- ⁴⁶FRISCH, M. J., *et al.* *Gaussian 2009 (Revision B.04)*. Pittsburgh PA : Gaussian Inc., 2009.
- ⁴⁷MILBURN, G. H. W.; TRUTER, M. R. *Journal of the Chemical Society A – Inorganic, Physical, Theoretical*, v. 11, p. 1609, 1966.
- ⁴⁸FELLER, D. *Journal of Computational Chemistry*, v. 17, p. 1571, 1996.

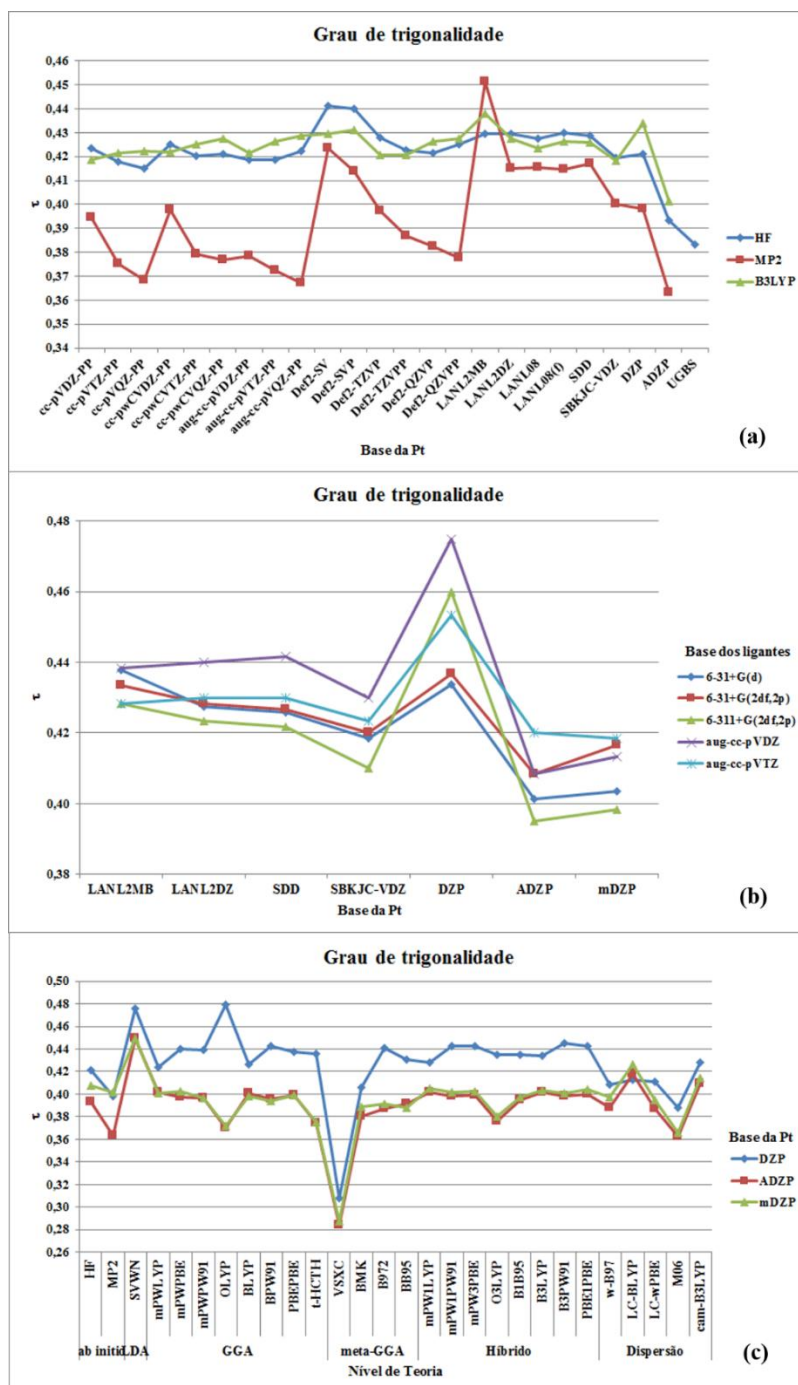
⁴⁹NETO, A. C.; MUNIZ, E. P.; CENTODUCATTE, R.; JORGE, F. E. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, v. 718, p. 219, 2005.

⁵⁰BANCROFT, D. P.; LEPRE, C. A.; LIPPARD, S. J. *Journal of the American Chemical Society*, v. 112, p. 6860, 1990.

⁵¹HINDMARSH, K.; HOUSE, D. A.; TURNBULL, M. M. *Inorganica Chimica Acta*, v. 257, p. 11, 1997.

8.6 ANEXO

Figura S1. Grau de trigonalidade (τ) calculado para a estrutura do TS usando esquemas de base distintos. (a) Variando a base da Pt e usando a base 6-31+G(d) para os átomos ligantes. (b) Variando a base para a Pt e para os ligantes no nível B3LYP. (c) Usando níveis de teoria distintos com a base 6-31+G(d) para os átomos ligantes.



Fonte: ELABORADA PELO PRÓPRIO AUTOR

Tabela S1. Valores calculados para distância de ligação Pt-N (em Å) na cDDPt, considerando diferentes bases para a Pt nos níveis HF, MP2 e B3LYP. O desvio relativo ($\delta_{i,j/k}$) também é dado.

Bases	HF		MP2		B3LYP	
ECP^a						
cc-pVDZ-PP	2,13	6,0%	2,06	2,5%	2,11	5,0%
cc-pVTZ-PP	2,12	5,5%	2,05	2,0%	2,10	4,5%
cc-pVQZ-PP	2,11	5,0%	2,03	1,0%	2,10	4,5%
cc-pwCVDZ-PP	2,12	5,5%	2,05	2,0%	2,10	4,5%
cc-pwCVTZ-PP	2,11	5,0%	2,04	1,5%	2,10	4,5%
cc-pwCVQZ-PP	2,11	5,0%	2,03	1,0%	2,09	4,0%
aug-cc-pVDZ-PP	2,12	5,5%	2,06	2,5%	2,11	5,0%
aug-cc-pVTZ-PP	2,11	5,0%	2,03	1,0%	2,10	4,5%
aug-cc-pVQZ-PP	2,11	5,0%	2,02	0,5%	2,09	4,0%
Def2-SV	2,14	6,5%	2,10	4,5%	2,13	6,0%
Def2-SVP	2,13	6,0%	2,07	3,0%	2,12	5,5%
Def2-TZVP	2,13	6,0%	2,06	2,5%	2,11	5,0%
Def2-TZVPP	2,12	5,5%	2,05	2,0%	2,11	5,0%
Def2-QZVP	2,12	5,5%	2,05	2,0%	2,11	5,0%
Def2-QZVPP	2,11	5,0%	2,05	2,0%	2,10	4,5%
LANL2MB	2,14	6,5%	2,11	5,0%	2,14	6,5%
LANL2DZ	2,12	5,5%	2,09	4,0%	2,12	5,5%
LANL08	2,12	5,5%	2,07	3,0%	2,11	5,0%
LANL08(f)	2,11	5,0%	2,04	1,5%	2,10	4,5%
SDD	2,13	6,0%	2,08	3,5%	2,12	5,5%
SBKJC-VDZ	2,14	6,5%	2,09	4,0%	2,12	5,5%
Bases completas						
DZP ^b	2,11	5,0%	2,03	1,0%	2,07	3,0%
ADZP ^c	2,15	7,0%	2,08	3,5%	2,13	6,0%
mDZP ^d	2,15	7,0%	2,08	3,5%	2,13	6,0%
UGBS ^e	2,23	10,9%	2,15	7,0%	-	-

Experimental^f

2.01

^aBases encontradas em <https://bse.pnl.gov/bse/portal>; ^bBase DZP obtida por de Berrêdo e colaboradores¹²; ^cBase ADZP obtida por de Berrêdo e colaboradores¹³; ^dPresente trabalho; ^eBase UGBS obtida por Jorge e colaboradores⁴³⁻⁴⁵; ^fValor experimental obtido por Milburn e Truter⁴⁷. Fonte: ELABORADA PELO PRÓPRIO AUTOR

Tabela S2. Valores calculados para distância de ligação Pt-Cl (em Å) na cDDPt, considerando diferentes bases para a Pt nos níveis HF, MP2 e B3LYP. O desvio relativo ($\delta_{i,j/k}$) também é dado.

Bases	HF		MP2		B3LYP	
ECP^a						
cc-pVDZ-PP	2,32	-0,4%	2,26	-3,0%	2,32	-0,4%
cc-pVTZ-PP	2,32	-0,4%	2,24	-3,9%	2,31	-0,9%
cc-pVQZ-PP	2,32	-0,4%	2,23	-4,3%	2,31	-0,9%
cc-pwCVDZ-PP	2,33	0,0%	2,26	-3,0%	2,32	-0,4%
cc-pwCVTZ-PP	2,32	-0,4%	2,24	-3,9%	2,31	-0,9%
cc-pwCVQZ-PP	2,32	-0,4%	2,22	-4,7%	2,31	-0,9%
aug-cc-pVDZ-PP	2,32	-0,4%	2,25	-3,4%	2,31	-0,9%
aug-cc-pVTZ-PP	2,32	-0,4%	2,23	-4,3%	2,31	-0,9%
aug-cc-pVQZ-PP	2,32	-0,4%	2,22	-4,7%	2,31	-0,9%
Def2-SV	2,35	0,9%	2,32	-0,4%	2,34	0,4%
Def2-SVP	2,34	0,4%	2,28	-2,1%	2,33	0,0%
Def2-TZVP	2,32	-0,4%	2,25	-3,4%	2,32	-0,4%
Def2-TZVPP	2,32	-0,4%	2,24	-3,9%	2,31	-0,9%
Def2-QZVP	2,32	-0,4%	2,24	-3,9%	2,32	-0,4%
Def2-QZVPP	2,32	-0,4%	2,23	-4,3%	2,31	-0,9%
LANL2MB	2,34	0,4%	2,33	0,0%	2,34	0,4%
LANL2DZ	2,36	1,3%	2,34	0,4%	2,35	0,9%
LANL08	2,35	0,9%	2,31	-0,9%	2,33	0,0%
LANL08(f)	2,34	0,4%	2,27	-2,6%	2,32	-0,4%
SDD	2,35	0,9%	2,31	-0,9%	2,33	0,0%
SBKJC-VDZ	2,35	0,9%	2,31	-0,9%	2,34	0,4%
Bases completas						
DZP ^b	2,37	5,0%	2,28	1,0%	2,34	3,0%
ADZP ^c	2,37	7,0%	2,29	3,5%	2,35	6,0%
mDZP ^d	2,38	7,0%	2,30	3,5%	2,36	6,0%
UGBS ^e	2,39	10,9%	2,30	7,0%	-	-
Experimental^f	2,33					

^aBases encontradas em <https://bse.pnl.gov/bse/portal>; ⁴⁸ ^bBase DZP obtida por de Berrêdo e colaboradores¹²; ^cBase ADZP obtida por de Berrêdo e colaboradores¹³; ^dPresente trabalho; ^eBase UGBS obtida por Jorge e colaboradores⁴³⁻⁴⁵; ^fValor experimental obtido por Milburn e Truter⁴⁷. Fonte: ELABORADA PELO PRÓPRIO AUTOR

Tabela S3. Valores calculados para o ângulo de ligação N-Pt-N em graus na cDDPt, considerando diferentes bases para a Pt nos níveis HF, MP2 e B3LYP. O desvio relativo ($\delta_{i,j/k}$) também é dado.

Bases	HF		MP2		B3LYP	
ECP^a						
cc-pVDZ-PP	94,6	8,7%	96,3	10,7%	97,4	12,0%
cc-pVTZ-PP	94,6	8,7%	96,3	10,7%	97,4	12,0%
cc-pVQZ-PP	94,6	8,7%	96,3	10,7%	97,4	12,0%
cc-pwCVDZ-PP	94,6	8,7%	96,2	10,6%	97,3	11,8%
cc-pwCVTZ-PP	94,6	8,7%	96,2	10,6%	97,3	11,8%
cc-pwCVQZ-PP	94,6	8,7%	96,2	10,6%	97,3	11,8%
aug-cc-pVDZ-PP	94,5	8,6%	96,6	11,0%	97,4	12,0%
aug-cc-pVTZ-PP	94,7	8,9%	96,4	10,8%	97,5	12,1%
aug-cc-pVQZ-PP	94,7	8,9%	96,5	10,9%	97,5	12,1%
Def2-SV	94,9	9,1%	97,2	11,7%	97,8	12,4%
Def2-SVP	94,7	8,9%	96,9	11,4%	97,6	12,2%
Def2-TZVP	94,6	8,7%	96,4	10,8%	97,4	12,0%
Def2-TZVPP	94,6	8,7%	96,3	10,7%	97,4	12,0%
Def2-QZVP	94,6	8,7%	96,5	10,9%	97,4	12,0%
Def2-QZVPP	94,7	8,9%	96,4	10,8%	97,5	12,1%
LANL2MB	94,5	8,6%	96,7	11,1%	97,8	12,4%
LANL2DZ	94,9	9,1%	97,2	11,7%	97,9	12,5%
LANL08	94,9	9,1%	97,0	11,5%	97,6	12,2%
LANL08(f)	94,8	9,0%	96,6	11,0%	97,5	12,1%
SDD	94,9	9,1%	96,9	11,4%	97,6	12,2%
SBKJC-VDZ	94,7	8,9%	96,6	11,0%	97,6	12,2%
Bases completas						
DZP	93,8	7,8%	95,7	10,0%	96,3	10,7%
ADZP	95,3	9,5%	97,5	12,1%	98,0	12,6%
mDZP	95,6	9,9%	97,6	12,2%	98,2	12,9%
UGBS	95,4	9,7%	97,4	12,0%	-	-
Experimental^f	87,0					

^aBases encontradas em <https://bse.pnl.gov/bse/portal>; ^bBase DZP obtida por de Berrêdo e colaboradores¹²; ^cBase ADZP obtida por de Berrêdo e colaboradores¹³; ^dPresente trabalho; ^eBase UGBS obtida por Jorge e colaboradores⁴³⁻⁴⁵; ^fValor experimental obtido por Milburn e Truter⁴⁷. Fonte: ELABORADA PELO PRÓPRIO AUTOR

Tabela S4. Valores calculados para o ângulo de ligação Cl-Pt-Cl em graus na cDDPt, considerando diferentes bases para a Pt nos níveis HF, MP2 e B3LYP. O desvio relativo ($\delta_{i,j/k}$) também é dado.

Bases	HF		MP2		B3LYP	
ECP^a						
cc-pVDZ-PP	95,4	3,8%	94,2	2,5%	95,0	3,4%
cc-pVTZ-PP	95,4	3,8%	94,0	2,3%	95,0	3,4%
cc-pVQZ-PP	95,4	3,8%	93,8	2,1%	95,0	3,4%
cc-pwCVDZ-PP	95,4	3,8%	94,1	2,4%	94,9	3,3%
cc-pwCVTZ-PP	95,3	3,7%	94,0	2,3%	94,9	3,3%
cc-pwCVQZ-PP	95,4	3,8%	93,8	2,1%	95,0	3,4%
aug-cc-pVDZ-PP	95,4	3,8%	93,8	2,1%	94,9	3,3%
aug-cc-pVTZ-PP	95,5	3,9%	93,6	1,8%	95,1	3,5%
aug-cc-pVQZ-PP	95,5	3,9%	93,4	1,6%	95,1	3,5%
Def2-SV	95,7	4,1%	94,8	3,2%	95,1	3,5%
Def2-SVP	95,5	3,9%	94,0	2,3%	95,1	3,5%
Def2-TZVP	95,4	3,8%	94,2	2,5%	95,0	3,4%
Def2-TZVPP	95,4	3,8%	94,0	2,3%	95,0	3,4%
Def2-QZVP	95,4	3,8%	93,7	2,0%	95,0	3,4%
Def2-QZVPP	95,4	3,8%	93,3	1,5%	95,0	3,4%
LANL2MB	96,0	4,5%	96,6	5,1%	95,8	4,2%
LANL2DZ	95,7	4,1%	95,0	3,4%	95,1	3,5%
LANL08	95,5	3,9%	94,6	2,9%	94,9	3,3%
LANL08(f)	95,4	3,8%	94,1	2,4%	94,9	3,3%
SDD	95,5	3,9%	94,7	3,0%	95,0	3,4%
SBKJC-VDZ	95,7	4,1%	94,9	3,3%	95,1	3,5%
Bases completas						
DZP ^b	97,8	6,4%	96,6	5,1%	97,2	5,8%
ADZP ^c	95,8	4,2%	94,2	2,5%	95,4	3,8%
mDZP ^d	95,7	4,1%	94,4	2,7%	95,2	3,6%
UGBS ^e	96,0	4,5%	93,8	2,1%	-	-
Experimental^f	91,9					

^aBases encontradas em <https://bse.pnl.gov/bse/portal>; ^bBase DZP obtida por de Berrêdo e colaboradores¹²; ^cBase ADZP obtida por de Berrêdo e colaboradores¹³; ^dPresente trabalho; ^eBase UGBS obtida por Jorge e colaboradores⁴³⁻⁴⁵; ^fValor experimental obtido por Milburn e Truter⁴⁷. Fonte: ELABORADA PELO PRÓPRIO AUTOR

Tabela S5. Valores calculados para o ângulo de ligação N-Pt-Cl em graus na cDDPt, considerando diferentes bases para a Pt nos níveis HF, MP2 e B3LYP. O desvio relativo ($\delta_{i,j/k}$) também é dado.

Bases	HF		MP2		B3LYP	
ECP^a						
cc-pVDZ-PP	85,0	-5,9%	84,7	-6,2%	83,8	-7,2%
cc-pVTZ-PP	85,0	-5,9%	84,8	-6,1%	83,8	-7,2%
cc-pVQZ-PP	85,0	-5,9%	85,0	-5,9%	83,8	-7,2%
cc-pwCVDZ-PP	85,0	-5,9%	84,8	-6,1%	83,9	-7,1%
cc-pwCVTZ-PP	85,0	-5,9%	84,9	-6,0%	83,9	-7,1%
cc-pwCVQZ-PP	85,0	-5,9%	85,0	-5,9%	83,8	-7,2%
aug-cc-pVDZ-PP	85,0	-5,9%	84,8	-6,1%	83,9	-7,1%
aug-cc-pVTZ-PP	84,9	-6,0%	85,0	-5,9%	83,7	-7,3%
aug-cc-pVQZ-PP	84,9	-6,0%	85,1	-5,8%	83,7	-7,3%
Def2-SV	84,7	-6,2%	84,0	-7,0%	83,5	-7,5%
Def2-SVP	84,9	-6,0%	84,6	-6,3%	83,7	-7,3%
Def2-TZVP	85,0	-5,9%	84,7	-6,2%	83,8	-7,2%
Def2-TZVPP	85,0	-5,9%	84,8	-6,1%	83,8	-7,2%
Def2-QZVP	85,0	-5,9%	84,9	-6,0%	83,8	-7,2%
Def2-QZVPP	84,9	-6,0%	85,2	-5,6%	83,8	-7,2%
LANL2MB	84,7	-6,2%	83,4	-7,6%	83,2	-7,9%
LANL2DZ	84,7	-6,2%	83,9	-7,1%	83,5	-7,5%
LANL08	84,8	-6,1%	84,2	-6,8%	83,7	-7,3%
LANL08(f)	84,9	-6,0%	84,6	-6,3%	83,8	-7,2%
SDD	84,8	-6,1%	84,2	-6,8%	83,7	-7,3%
SBKJC-VDZ	84,8	-6,1%	84,2	-6,8%	83,7	-7,3%
Bases completas						
DZP ^b	84,2	-6,8%	84,1	-6,9%	83,3	-7,8%
ADZP ^c	84,4	-6,5%	84,1	-6,9%	83,3	-7,8%
mDZP ^d	84,4	-6,5%	84,0	-7,0%	83,3	-7,8%
UGBS ^e	84,3	-6,6%	84,4	-6,5%	-	-
Experimental^f	90,3					

^aBases encontradas em <https://bse.pnl.gov/bse/portal>; ^bBase DZP obtida por de Berrêdo e colaboradores¹²; ^cBase ADZP obtida por de Berrêdo e colaboradores¹³; ^dPresente trabalho; ^eBase UGBS obtida por Jorge e colaboradores⁴³⁻⁴⁵; ^fValor experimental obtido por Milburn e Truter⁴⁷. Fonte: ELABORADA PELO PRÓPRIO AUTOR

Tabela S6. Valores calculados para a ligação de hidrogênio intramolecular N-H...Cl (em Å) na cDDPt, considerando diferentes bases para a Pt nos níveis HF, MP2 e B3LYP. O desvio relativo ($\delta_{i,j/k}$) também é dado.

Bases	HF	MP2	B3LYP
ECP^a			
cc-pVDZ-PP	2,55	2,45	2,47
cc-pVTZ-PP	2,55	2,44	2,46
cc-pVQZ-PP	2,54	2,43	2,46
cc-pwCVDZ-PP	2,55	2,45	2,47
cc-pwCVTZ-PP	2,55	2,44	2,46
cc-pwCVQZ-PP	2,54	2,42	2,46
aug-cc-pVDZ-PP	2,55	2,45	2,47
aug-cc-pVTZ-PP	2,54	2,43	2,45
aug-cc-pVQZ-PP	2,54	2,43	2,45
Def2-SV	2,57	2,48	2,49
Def2-SVP	2,56	2,47	2,48
Def2-TZVP	2,56	2,46	2,47
Def2-TZVPP	2,55	2,45	2,47
Def2-QZVP	2,55	2,44	2,47
Def2-QZVPP	2,55	2,45	2,47
LANL2MB	2,56	2,46	2,47
LANL2DZ	2,55	2,47	2,47
LANL08	2,55	2,46	2,47
LANL08(f)	2,54	2,44	2,47
SDD	2,56	2,46	2,47
SBKJC-VDZ	2,56	2,48	2,48
Bases completas			
DZP ^b	2,53	2,45	2,45
ADZP ^c	2,58	2,45	2,48
mDZP ^d	2,61	2,51	-
UGBS ^e	2,57	2,46	2,49

^aBases encontradas em <https://bse.pnl.gov/bse/portal>; ^bBase DZP obtida por de Berrêdo e colaboradores¹²; ^cBase ADZP obtida por de Berrêdo e colaboradores¹³; ^dPresente trabalho; ^eBase UGBS obtida por Jorge e colaboradores⁴³⁻⁴⁵. Fonte: ELABORADA PELO PRÓPRIO AUTOR

Tabela S7. Valores calculados para distância de ligação Pt–N (em Å) para a cDDPt, usando distintos esquemas de bases (metal/ligante). Apenas o nível B3LYP foi usado.

	Base dos ligantes				
	6-31+G(d)	6-31+G(2df,2p)	6-311+G(2df,2p)	aug-cc-pVDZ	aug-cc-pVTZ
ECP^a					
LANL2MB	2,14 (6,5%)	2,12 (5,5%)	2,12 (5,5%)	2,11 (5,0%)	2,10 (4,5%)
LANL2DZ	2,12 (5,5%)	2,11 (5,0%)	2,11 (5,0%)	2,11 (5,0%)	2,10 (5,0%)
SDD	2,12(5,5%)	2,12 (5,5%)	2,12 (5,5%)	2,11 (5,0%)	2,11 (5,0%)
SBKJC-VDZ	2,12(5,5%)	2,12 (5,5%)	2,12 (5,5%)	2,11(5,0%)	2,10 (4,5%)
Bases completas					
DZP ^b	2,07 (3,0%)	2,06 (2,5%)	2,06 (2,5%)	2,07 (3,0%)	2,07 (3,0%)
ADZP ^c	2,13 (6,0%)	2,11 (5,0%)	2,11 (5,0%)	2,11 (5,0%)	2,09 (4,0%)
mDZP ^d	2,13 (6,0%)	2,11 (5,0%)	2,11 (5,0%)	2,11(5,0%)	2,09 (4,0%)
Experimental^e	2,01				

^aBases encontradas em <https://bse.pnl.gov/bse/portal>; ⁴⁸ ^bBase DZP obtida por de Berrêdo e colaboradores¹²; ^cBase ADZP obtida por de Berrêdo e colaboradores¹³; ^dPresente trabalho; ^eValores experimentais obtidos por Milburn e Truter⁴⁷. Fonte: ELABORADA PELO PRÓPRIO AUTOR

Tabela S8. Valores calculados para a distância de ligação Pt–Cl (em Å) para a cDDPt, usando distintos esquemas de bases (metal/ligante). Apenas o nível B3LYP foi usado.

	Base dos ligantes				
	6-31+G(d)	6-31+G(2df,2p)	6-311+G(2df,2p)	aug-cc-pVDZ	aug-cc-pVTZ
ECP^a					
LANL2MB	2,34 (0,4%)	2,31 (-0,9%)	2,31 (-0,9%)	2,33 (0,0%)	2,31 (-0,9%)
LANL2DZ	2,35 (0,9%)	2,32 (-0,4%)	2,32 (-0,4%)	2,34 (0,4%)	2,32 (-0,4%)
SDD	2,33 (0,0%)	2,32 (-0,4%)	2,32 (-0,4%)	2,34 (0,4%)	2,32 (-0,4%)
SBKJC-VDZ	2,34 (0,4%)	2,32 (-0,4%)	2,32 (-0,4%)	2,34 (0,4%)	2,32 (-0,4%)
Bases completas					
DZP ^b	2,34 (0,4%)	2,29 (-1,7%)	2,29 (-1,7%)	2,33 (0,0%)	2,32 (-0,4%)
ADZP ^c	2,35 (0,9%)	2,34 (0,4%)	2,34 (0,4%)	2,36 (1,3%)	2,34 (0,4%)
mDZP ^d	2,36 (1,3%)	2,33 (0,0%)	2,33 (0,0%)	2,35 (0,9%)	2,33 (0,0%)
Experimental^e	2,33				

^aBases encontradas em <https://bse.pnl.gov/bse/portal>; ⁴⁸ ^bBase DZP obtida por de Berrêdo e colaboradores¹²; ^cBase ADZP obtida por de Berrêdo e colaboradores¹³; ^dPresente trabalho; ^eValores experimentais obtidos por Milburn e Truter⁴⁷. Fonte: ELABORADA PELO PRÓPRIO AUTOR

Tabela S9. Valores calculados para o ângulo de ligação N–Pt–N (em graus) para a cDDPt, usando distintos esquemas de bases (metal/ligante). Apenas o nível B3LYP foi usado.

	Base dos ligantes				
	6-31+G(d)	6-31+G(2df,2p)	6-311+G(2df,2p)	aug-cc-pVDZ	aug-cc-pVTZ
ECP^a					
LANL2MB	97,8 (12,4%)	98,4 (13,1%)	98,3 (13,0%)	98,6 (13,3%)	98,3 (13,0%)
LANL2DZ	97,9 (12,5%)	98,5 (13,2%)	98,4 (13,1%)	98,6 (13,3%)	98,2 (12,9%)
SDD	97,6 (12,2%)	98,3 (13,0%)	98,2 (12,9%)	98,4 (13,1%)	98,3 (13,0%)
SBKJC-VDZ	97,6 (12,2%)	98,4 (13,1%)	98,2 (12,9%)	98,5 (13,2%)	98,2 (12,9%)
Bases completas					
DZP ^b	96,3 (10,7%)	96,3 (10,7%)	96,6 (11,0%)	97,1 (11,6%)	97,6 (12,2%)
ADZP ^c	98,0 (12,6%)	98,7 (13,4%)	98,7 (13,4%)	98,8 (13,6%)	98,9 (13,7%)
mDZP ^d	98,2 (12,9%)	98,7 (13,4%)	98,6 (13,3%)	99,0 (13,8%)	98,8 (13,6%)
Experimental^e	87.0				

^aBases encontradas em <https://bse.pnl.gov/bse/portal>; ⁴⁸ ^bBase DZP obtida por de Berrêdo e colaboradores¹²; ^cBase ADZP obtida por de Berrêdo e colaboradores¹³; ^dPresente trabalho; ^eValores experimentais obtidos por Milburn e Truter⁴⁷. Fonte: ELABORADA PELO PRÓPRIO AUTOR

Tabela S10. Valores calculados para o ângulo de ligação Cl–Pt–Cl (em graus) para a cDDPt, usando distintos esquemas de bases (metal/ligante). Apenas o nível B3LYP foi usado.

	Base dos ligantes				
	6-31+G(d)	6-31+G(2df,2p)	6-311+G(2df,2p)	aug-cc-pVDZ	aug-cc-pVTZ
ECP^a					
LANL2MB	95,8 (4,2%)	95,6 (4,0%)	95,4 (3,8%)	96,0 (4,5%)	95,5 (3,9%)
LANL2DZ	95,1 (3,5%)	95,6 (4,0%)	95,4 (3,8%)	96,0 (4,5%)	95,6 (4,0%)
SDD	95,0 (3,4%)	95,6 (4,0%)	95,4 (3,8%)	95,9 (4,4%)	95,5 (3,9%)
SBKJC-VDZ	95,1 (3,5%)	95,7 (4,1%)	95,6 (4,0%)	96,0 (4,5%)	95,6 (4,0%)
Bases completas					
DZP ^b	97,2 (5,8%)	95,7 (4,1%)	95,5 (3,9%)	95,8 (4,2%)	95,3 (3,7%)
ADZP ^c	95,4 (3,8%)	95,7 (4,1%)	95,5 (3,9%)	95,9 (4,4%)	95,5 (3,9%)
mDZP ^d	95,2 (3,6%)	95,6 (4,0%)	95,5 (3,9%)	96,0 (4,5%)	95,6 (4,0%)
Experimental^e	91,9				

^aBases encontradas em <https://bse.pnl.gov/bse/portal>; ⁴⁸ ^bBase DZP obtida por de Berrêdo e colaboradores¹²; ^cBase ADZP obtida por de Berrêdo e colaboradores¹³; ^dPresente trabalho; ^eValores experimentais obtidos por Milburn e Truter⁴⁷. Fonte: ELABORADA PELO PRÓPRIO AUTOR

Tabela S11. Valores calculados para o ângulo de ligação N–Pt–Cl (em graus) para a cDDPt, usando distintos esquemas de bases (metal/ligante). Apenas o nível B3LYP foi usado.

	Base dos ligantes				
	6-31+G(d)	6-31+G(2df,2p)	6-311+G(2df,2p)	aug-cc-pVDZ	aug-cc-pVTZ
ECP^a					
LANL2MB	83,2 (-7,9%)	83,0 (-8,1%)	83,1 (-8,0%)	82,7 (-8,4%)	83,1 (-8,0%)
LANL2DZ	83,5 (-7,5%)	83,0 (-8,1%)	83,1 (-8,0%)	82,7 (-8,4%)	83,1 (-8,0%)
SDD	83,7 (-7,3%)	83,1 (-8,0%)	83,2 (-7,9%)	82,9 (-8,2%)	83,1 (-8,0%)
SBKJC-VDZ	83,7 (-7,3%)	83,0 (-8,1%)	83,1 (-8,0%)	82,8 (-8,3%)	83,1 (-8,0%)
Bases completas					
DZP ^b	83,3 (-7,8%)	84,0 (-7,0%)	84,0 (-7,0%)	83,6 (-7,4%)	83,5 (-7,5%)
ADZP ^c	83,3 (-7,8%)	82,8 (-8,3%)	82,9 (-8,2%)	82,6 (-8,5%)	82,8 (-8,3%)
mDZP ^d	83,3 (-7,8%)	82,8 (-8,3%)	82,9 (-8,2%)	82,5 (-8,6%)	82,8 (-8,3%)
Experimental^e	90,3				

^aBases encontradas em <https://bse.pnl.gov/bse/portal>; ^bBase DZP obtida por de Berrêdo e colaboradores¹²; ^cBase ADZP obtida por de Berrêdo e colaboradores¹³; ^dPresente trabalho; ^eValores experimentais obtidos por Milburn e Truter⁴⁷. Fonte: ELABORADA PELO PRÓPRIO AUTOR

Tabela S12. Valores calculados para os parâmetros estruturais da cDDPt (comprimentos de ligação em Å e ângulos em graus), considerando diferentes bases para os ligantes e a base mDZP para a Pt no nível B3LYP. Os valores de $\delta_{i,j/k}$ são dados em parênteses.

	Pt-N	Pt-Cl	N-Pt-N	Cl-Pt-Cl	N-Pt-Cl
6-31G	2,15 (7,0%)	2,41 (3,4%)	99,1 (13,9%)	96,1 (4,6%)	82,4 (-8,7%)
6-31+G	2,15 (7,0%)	2,41 (3,4%)	98,9 (13,7%)	95,8 (4,2%)	82,7 (-8,4%)
6-31++G	2,15 (7,0%)	2,41 (3,4%)	98,9 (13,7%)	95,9 (4,4%)	82,6 (-8,5%)
6-31G(d)	2,13 (6,0%)	2,36 (1,3%)	98,5 (13,2%)	95,5 (3,9%)	83,0 (-8,1%)
6-31+G(d)	2,13 (6,0%)	2,36 (1,3%)	98,2 (12,9%)	95,2 (3,6%)	83,3 (-7,8%)
6-31++G(d)	2,13 (6,0%)	2,36 (1,3%)	98,3 (13,0%)	95,2 (3,6%)	83,2 (-7,9%)
6-31G(d,p)	2,13 (6,0%)	2,36 (1,3%)	98,8 (13,6%)	95,7 (4,1%)	82,8 (-8,3%)
6-31+G(d,p)	2,13 (6,0%)	2,36 (1,3%)	98,6 (13,3%)	95,4 (3,8%)	83,0 (-8,1%)
6-31++G(d,p)	2,13 (6,0%)	2,36 (1,3%)	98,7 (13,4%)	95,4 (3,8%)	82,9 (-8,2%)
6-31+G(2d)	2,12 (5,5%)	2,35 (0,9%)	98,5 (13,2%)	95,7 (4,1%)	82,9 (-8,2%)
6-31+G(2d,p)	2,12 (5,5%)	2,35 (0,9%)	98,8 (13,6%)	95,9 (4,4%)	82,7 (-8,4%)
6-31+G(2df)	2,11 (5,0%)	2,33 (0,0%)	98,4 (13,1%)	95,4 (3,8%)	83,1 (-8,0%)
6-31+G(2df,p)	2,11 (5,0%)	2,33 (0,0%)	98,6 (13,3%)	95,6 (4,0%)	82,9 (-8,2%)
6-31+G(2df,2p)	2,11 (4,5%)	2,33 (0,0%)	98,7 (13,4%)	95,6 (4,0%)	82,8 (-8,3%)
6-31++G(2df,2pd)	2,10 (4,5%)	2,33 (0,0%)	98,8 (13,6%)	95,7 (4,1%)	82,8 (-8,3%)
6-311G	2,14 (6,5%)	2,42 (3,9%)	98,3 (13,0%)	95,7 (4,1%)	83,0 (-8,1%)
6-311+G	2,14 (6,5%)	2,41 (3,4%)	98,8 (13,6%)	95,7 (4,1%)	82,7 (-8,4%)
6-311++G	2,14 (6,5%)	2,41 (3,4%)	98,9 (13,7%)	95,8 (4,2%)	82,7 (-8,4%)
6-311G(d)	2,13 (6,0%)	2,36 (1,3%)	97,9 (12,5%)	95,0 (3,4%)	83,6 (-7,4%)
6-311+G(d)	2,13 (6,0%)	2,36 (1,3%)	98,3 (13,0%)	95,0 (3,4%)	83,3 (-7,8%)
6-311++G(d)	2,13 (6,0%)	2,36 (1,3%)	98,3 (13,0%)	95,1 (3,5%)	83,3 (-7,8%)
6-311G(d,p)	2,13 (6,0%)	2,36 (1,3%)	98,3 (13,0%)	95,3 (3,7%)	83,2 (-7,9%)
6-311+G(d,p)	2,14 (6,5%)	2,36 (1,3%)	98,7 (13,4%)	95,4 (3,8%)	82,9 (-8,2%)
6-311++G(d,p)	2,13 (6,0%)	2,36 (1,3%)	98,8 (13,6%)	95,4 (3,8%)	82,9 (-8,2%)
6-311+G(2d)	2,12 (5,5%)	2,35 (0,9%)	98,4 (13,1%)	95,4 (3,8%)	83,1 (-8,0%)
6-311+G(2d,p)	2,12 (5,5%)	2,35 (0,9%)	99,0 (13,8%)	95,7 (4,1%)	82,7 (-8,4%)
6-311+G(2df)	2,11 (5,0%)	2,33 (0,0%)	98,3 (13,0%)	95,2 (3,6%)	83,3 (-7,8%)
6-311+G(2df,p)	2,11 (5,0%)	2,33 (0,0%)	98,7 (13,4%)	95,4 (3,8%)	83,0 (-8,1%)
6-311+G(2df,2p)	2,11 (5,0%)	2,33 (0,0%)	98,6 (13,3%)	95,5 (3,9%)	82,9 (-8,2%)
6-311++G(2df,2pd)	2,11 (5,0%)	2,33 (0,0%)	98,7 (13,4%)	95,5 (3,9%)	82,9 (-8,2%)
6-311++G(3df,3pd)	2,11 (5,0%)	2,34 (0,4%)	99,0 (13,8%)	95,7 (4,1%)	82,6 (-8,5%)
cc-pVDZ	2,13 (6,0%)	2,35 (0,9%)	99,2 (14,0%)	95,9 (4,4%)	82,5 (-8,6%)
cc-pVTZ	2,11 (5,0%)	2,33 (0,0%)	98,8 (13,6%)	95,6 (4,0%)	82,8 (-8,3%)
aug-cc-pVDZ	2,11 (5,0%)	2,35 (0,9%)	99,0 (13,8%)	96,0 (4,5%)	82,5 (-8,6%)
aug-cc-pVTZ	2,09 (4,0%)	2,33 (0,0%)	98,8 (13,6%)	95,6 (4,0%)	82,8 (-8,3%)
DZP	2,13 (6,0%)	2,35 (0,9%)	98,9 (13,7%)	95,6 (4,0%)	82,7 (-8,4%)
Experimental^a	2,01	2,33	87,0	91,9	90,3

^aValorex experimentais obtidos por Milburn e Truter⁴⁷. Fonte: ELABORADA PELO PRÓPRIO AUTOR

Tabela S13. Valores calculados para os comperimentos de ligação Pt–N e Pt–Cl (em Å) para a cDDPt usando as bases DZP, ADZP e mDZP para a Pt e a base 6-31+G(d) para os ligantes.

	Pt-N (Å)			Pt-Cl (Å)		
	DZP	ADZP	mDZP	DZP	ADZP	mDZP
HF	2,11 (5,0%)	2,15 (7,0%)	2,15 (7,0%)	2,37 (1,7%)	2,37 (1,7%)	2,38 (2,1%)
MP2	2,03 (1,0%)	2,08 (3,5%)	2,08 (3,5%)	2,28 (-2,1%)	2,29 (-1,7%)	2,30 (-1,3%)
SVWN	2,00 (-0,5%)	2,06 (2,5%)	2,06 (2,5%)	2,27 (-2,6%)	2,29 (-1,7%)	2,30 (-1,3%)
mPWLYP	2,08 (3,5%)	2,15 (7,0%)	2,15 (7,0%)	2,35 (0,9%)	2,37 (1,7%)	2,38 (2,1%)
mPWPBE	2,05 (2,0%)	2,12 (5,5%)	2,12 (5,5%)	2,33 (0,0%)	2,34 (0,4%)	2,35 (0,9%)
mPWPW91	2,06 (2,5%)	2,12 (5,5%)	2,12 (5,5%)	2,33 (0,0%)	2,34 (0,4%)	2,35 (0,9%)
OLYP	2,07 (3,0%)	2,13 (6,0%)	2,13 (6,0%)	2,33 (0,0%)	2,34 (0,4%)	2,35 (0,9%)
BLYP	2,08 (3,5%)	2,15 (7,0%)	2,15 (7,0%)	2,36 (1,3%)	2,37 (1,7%)	2,38 (2,1%)
BPW91	2,06 (2,5%)	2,12 (5,5%)	2,12 (5,5%)	2,33 (0,0%)	2,35 (0,9%)	2,35 (0,9%)
PBEPBE	2,05 (2,0%)	2,12 (5,5%)	2,12 (5,5%)	2,33 (0,0%)	2,34 (0,4%)	2,35 (0,9%)
τ -HCTH	2,06 (2,5%)	2,12 (5,5%)	2,12 (5,5%)	2,33 (0,0%)	2,34 (0,4%)	2,34 (0,4%)
VSXC	2,09 (4,0%)	2,16 (7,5%)	2,16 (7,5%)	2,35 (0,9%)	2,36 (1,3%)	2,37 (1,7%)
BMK	2,05 (2,0%)	2,15 (7,0%)	2,15 (7,0%)	2,35 (0,9%)	2,36 (1,3%)	2,38 (2,1%)
B97-2	2,06 (2,5%)	2,11 (5,0%)	2,11 (5,0%)	2,32 (-0,4%)	2,33 (0,0%)	2,34 (0,4%)
BB95	2,06 (2,5%)	2,13 (6,0%)	2,13 (6,0%)	2,33 (0,0%)	2,35 (0,9%)	2,35 (0,9%)
mPW1LYP	2,07 (3,0%)	2,13 (6,0%)	2,13 (6,0%)	2,34 (0,4%)	2,35 (0,9%)	2,36 (1,3%)
mPW1PW91	2,05 (2,0%)	2,11 (5,0%)	2,11 (5,0%)	2,31 (-0,9%)	2,33 (0,0%)	2,33 (0,0%)
mPW3PBE	2,05 (2,0%)	2,11 (5,0%)	2,11 (5,0%)	2,31 (-0,9%)	2,33 (0,0%)	2,34 (0,4%)
O3LYP	2,06 (2,5%)	2,12 (5,5%)	2,12 (5,5%)	2,33 (0,0%)	2,34 (0,4%)	2,34 (0,4%)
B1B95	2,05 (2,0%)	2,11 (5,0%)	2,11 (5,0%)	2,31 (-0,9%)	2,33 (0,0%)	2,33 (0,0%)
B3LYP	2,07 (3,0%)	2,13 (6,0%)	2,13 (6,0%)	2,34 (0,4%)	2,35 (0,9%)	2,36 (1,3%)
B3PW91	2,05 (2,0%)	2,11 (5,0%)	2,11 (5,0%)	2,32 (-0,4%)	2,33 (0,0%)	2,34 (0,4%)
PBE1PBE	2,05 (2,0%)	2,10 (4,5%)	2,10 (4,5%)	2,31 (-0,9%)	2,33 (0,0%)	2,33 (0,0%)
ω B97	2,07 (3,0%)	2,13 (6,0%)	2,13 (6,0%)	2,31 (-0,9%)	2,33 (0,0%)	2,34 (0,4%)
LC-BLYP	2,04 (1,5%)	2,09 (4,0%)	2,09 (4,0%)	2,29 (-1,7%)	2,31 (-0,9%)	2,32 (-0,4%)
LC- ω PBE	2,05 (2,0%)	2,10 (4,5%)	2,10 (4,5%)	2,30 (-1,3%)	2,32 (-0,4%)	2,32 (-0,4%)
M06	2,08 (3,5%)	2,14 (6,5%)	2,14 (6,5%)	2,33 (0,0%)	2,35 (0,9%)	2,36 (1,3%)
cam-B3LYP	2,06 (2,5%)	2,11 (5,0%)	2,11 (5,0%)	2,32 (-0,4%)	2,34 (0,4%)	2,34 (0,4%)
Experimental^a	2,01			2,33		

^aValores experimentais obtidos por Milburn e Truter⁴⁷. Fonte: ELABORADA PELO PRÓPRIO AUTOR

Tabela S14. Valores calculados para os ângulos de ligação N–Pt–N e Cl–Pt–Cl (em graus) para a cDDPt usando as bases DZP e mDZP para a Pt e a base 6-31+G(d) para os ligantes.

	N-Pt-N			Cl-Pt-Cl		
	DZP	ADZP	mDZP	DZP	ADZP	mDZP
HF	93,8 (7,8%)	95,3 (9,5%)	95,6 (9,9%)	97,8 (6,4%)	95,8 (4,2%)	95,7 (4,1%)
MP2	95,5 (9,8%)	97,5 (12,1%)	97,6 (12,2%)	96,6 (5,1%)	94,2 (2,5%)	93,8 (2,1%)
SVWN	97,3 (11,8%)	99,6 (14,5%)	99,8 (14,7%)	98,3 (7,0%)	96,0 (4,5%)	95,7 (4,1%)
mPWLYP	97,0 (11,5%)	98,7 (13,4%)	98,9 (13,7%)	97,9 (6,5%)	95,6 (4,0%)	95,4 (3,8%)
mPWPBE	97,0 (11,5%)	98,8 (13,6%)	98,9 (13,7%)	97,8 (6,4%)	95,5 (3,9%)	95,2 (3,6%)
mPWPW91	97,0 (11,5%)	98,8 (13,6%)	99,0 (13,8%)	97,8 (6,4%)	95,5 (3,9%)	95,2 (3,6%)
OLYP	96,3 (10,7%)	97,6 (12,2%)	97,7 (12,3%)	97,3 (5,9%)	95,1 (3,5%)	94,9 (3,3%)
BLYP	96,9 (11,4%)	98,7 (13,4%)	98,8 (13,6%)	97,9 (6,5%)	95,6 (4,0%)	95,4 (3,8%)
BPW91	97,0 (11,5%)	98,8 (13,6%)	98,9 (13,7%)	97,8 (6,4%)	95,5 (3,9%)	95,2 (3,6%)
PBEPBE	97,0 (11,5%)	98,9 (13,7%)	99,0 (13,8%)	97,8 (6,4%)	95,5 (3,9%)	95,3 (3,7%)
τ -HCTH	96,2 (10,6%)	97,5 (12,1%)	97,6 (12,2%)	97,0 (5,5%)	95,0 (3,4%)	94,8 (3,2%)
VSXC	96,5 (10,9%)	100,0 (14,9%)	99,9 (14,8%)	95,8 (4,2%)	95,0 (3,4%)	95,0 (3,4%)
BMK	95,5 (9,8%)	98,0 (12,6%)	98,4 (13,1%)	97,9 (6,5%)	96,0 (4,5%)	95,8 (4,2%)
B97-2	96,2 (10,6%)	97,7 (12,3%)	97,9 (12,5%)	97,1 (5,7%)	95,1 (3,5%)	94,9 (3,3%)
BB95	97,2 (11,7%)	99,3 (14,1%)	99,4 (14,3%)	98,0 (6,6%)	95,7 (4,1%)	95,5 (3,9%)
mPW1LYP	96,2 (10,6%)	97,9 (12,5%)	98,1 (12,8%)	97,5 (6,1%)	95,5 (3,9%)	95,2 (3,6%)
mPW1PW91	96,3 (10,7%)	98,0 (12,6%)	98,2 (12,9%)	97,4 (6,0%)	95,3 (3,7%)	95,0 (3,4%)
mPW3PBE	96,5 (10,9%)	98,2 (12,9%)	98,3 (13,0%)	97,4 (6,0%)	95,3 (3,7%)	95,1 (3,5%)
O3LYP	96,2 (10,6%)	97,5 (12,1%)	97,6 (12,2%)	97,2 (5,8%)	95,1 (3,5%)	94,9 (3,3%)
B1B95	96,5 (10,9%)	98,4 (13,1%)	98,6 (13,3%)	97,6 (6,2%)	95,5 (3,9%)	95,3 (3,7%)
B3LYP	96,3 (10,7%)	98,0 (12,6%)	98,2 (12,9%)	97,2 (5,8%)	95,4 (3,8%)	95,2 (3,6%)
B3PW91	96,4 (10,8%)	98,2 (12,9%)	98,3 (13,0%)	97,4 (6,0%)	95,3 (3,7%)	95,1 (3,5%)
PBE1PBE	96,3 (10,7%)	98,1 (12,8%)	98,2 (12,9%)	97,4 (6,0%)	95,3 (3,7%)	95,1 (3,5%)
ω -B97	95,6 (9,9%)	97,7 (12,3%)	97,9 (12,5%)	97,2 (5,8%)	95,4 (3,8%)	95,2 (3,6%)
LC-BLYP	95,4 (9,7%)	97,3 (11,8%)	97,6 (12,2%)	97,3 (5,9%)	95,4 (3,8%)	95,1 (3,5%)
LC- ω PBE	95,7 (10,0%)	97,5 (12,1%)	97,7 (12,3%)	97,2 (5,8%)	95,1 (3,5%)	94,9 (3,3%)
M06	95,9 (10,2%)	98,0 (12,6%)	98,2 (12,9%)	96,9 (5,4%)	95,3 (3,7%)	95,0 (3,4%)
cam-B3LYP	96,0 (10,3%)	97,8 (12,4%)	98,0 (12,6%)	97,4 (6,0%)	95,4 (3,8%)	95,2 (3,6%)
Experimental		87,0			91,9	

^aValores experimentais obtidos por Milburn e Truter⁴⁷. Fonte: ELABORADA PELO PRÓPRIO AUTOR

Tabela S15. Valores calculados para o ângulo de ligação N–Pt–Cl (em graus) para a cDDPt usando as bases DZP e mDZP para a Pt e a base 6-31+G(d) para os ligantes.

	N-Pt-Cl		
	DZP	ADZP	mDZP
HF	84,2 (-6,8%)	84,4 (-6,5%)	84,4 (-6,5%)
MP2	84,1 (-6,9%)	84,1 (-6,9%)	84,4 (-6,5%)
SVWN	82,5 (-8,6%)	82,2 (-9,0%)	82,3 (-8,9%)
mPWLYP	83,2 (-7,9%)	82,8 (-8,3%)	82,8 (-8,3%)
mPWPBE	83,0 (-8,1%)	82,8 (-8,3%)	82,9 (-8,2%)
mPWPW91	83,1 (-8,0%)	82,8 (-8,3%)	82,9 (-8,2%)
OLYP	83,6 (-7,4%)	83,6 (-7,4%)	83,7 (-7,3%)
BLYP	83,2 (-7,9%)	82,9 (-8,2%)	82,9 (-8,2%)
BPW91	83,1 (-8,0%)	82,9 (-8,2%)	82,9 (-8,2%)
PBEPBE	83,0 (-8,1%)	82,8 (-8,3%)	82,8 (-8,3%)
τ -HCTH	83,7 (-7,3%)	83,8 (-7,2%)	83,8 (-7,2%)
VSXC	83,2 (-7,9%)	82,5 (-8,6%)	82,5 (-8,6%)
BMK	83,6 (-7,4%)	83,0 (-8,1%)	82,9 (-8,2%)
B97-2	83,6 (-7,4%)	83,6 (-7,4%)	83,6 (-7,4%)
BB95	82,8 (-8,3%)	82,5 (-8,6%)	82,6 (-8,5%)
mPW1LYP	83,5 (-7,5%)	83,3 (-7,8%)	83,4 (-7,6%)
mPW1PW91	83,4 (-7,6%)	83,3 (-7,8%)	83,4 (-7,6%)
mPW3PBE	83,3 (-7,8%)	83,3 (-7,8%)	83,3 (-7,8%)
O3LYP	83,6 (-7,4%)	83,7 (-7,3%)	83,7 (-7,3%)
B1B95	83,2 (-7,9%)	83,0 (-8,1%)	83,1 (-8,0%)
B3LYP	83,3 (-7,8%)	83,3 (-7,8%)	83,3 (-7,8%)
B3PW91	83,4 (-7,6%)	83,3 (-7,8%)	83,3 (-7,8%)
PBE1PBE	83,3 (-7,8%)	83,3 (-7,8%)	83,3 (-7,8%)
ω -B97	83,9 (-7,1%)	83,5 (-7,5%)	83,5 (-7,5%)
LC-BLYP	83,9 (-7,1%)	83,6 (-7,4%)	83,7 (-7,3%)
LC- ω PBE	83,8 (-7,2%)	83,7 (-7,3%)	83,7 (-7,3%)
M06	83,9 (-7,1%)	83,3 (-7,8%)	83,4 (-7,6%)
cam-B3LYP	83,6 (-7,4%)	83,4 (-7,6%)	83,4 (-7,6%)
Experimental		90,3	

^aValores experimentais obtidos por Milburn e Truter⁴⁷. Fonte: ELABORADA PELO PRÓPRIO AUTOR

Tabela S16. Valores calculados para a barreira de energia (kcal.mol⁻¹) para o processo de hidrólise da cDDPt, considerando diferentes bases para a Pt nos níveis HF, MP2 e B3LYP.

Bases	HF	MP2	B3LYP
ECP^a			
cc-pVDZ-PP	27,52	31,77	27,46
cc-pVTZ-PP	28,31	34,70	27,97
cc-pVQZ-PP	28,63	35,65	28,01
cc-pwCVDZ-PP	27,53	31,87	27,45
cc-pwCVTZ-PP	28,37	34,54	27,93
cc-pwCVQZ-PP	28,65	35,43	27,98
aug-cc-pVDZ-PP	28,41	34,52	27,96
aug-cc-pVTZ-PP	28,45	35,22	27,89
aug-cc-pVQZ-PP	28,28	35,43	27,83
Def2-SV	26,02	27,37	26,32
Def2-SVP	26,91	30,78	27,08
Def2-TZVP	28,00	33,56	27,79
Def2-TZVPP	28,16	34,63	27,85
Def2-QZVP	28,06	34,56	27,76
Def2-QZVPP	27,93	34,23	27,57
LANL2MB	26,23	23,43	26,16
LANL2DZ	25,68	25,76	25,97
LANL08	26,53	28,54	26,76
LANL08(f)	26,97	30,35	27,20
SDD	26,04	27,21	25,91
SBKJC-VDZ	26,26	28,47	26,34
Bases completas			
DZP ^b	15,41	19,61	16,61
ADZP ^c	24,46	29,48	23,83
mDZP ^d	22,80	25,72	22,76
UGBS ^e	19,00		
Experimental^f		22,55-23,32	

^aBases encontradas em <https://bse.pnl.gov/bse/portal>; ^bBase DZP obtida por de Berrêdo e colaboradores¹²; ^cBase ADZP obtida por de Berrêdo e colaboradores¹³; ^dPresente trabalho; ^eBase UGBS obtida por Jorge e colaboradores⁴³⁻⁴⁵; ^fValores experimentais obtidos por Hindmarsh e colaboradores⁵¹ e por Bancroft e colaboradores⁵⁰, respectivamente. Fonte: ELABORADA PELO PRÓPRIO AUTOR

Tabela S17. Valores calculados para a barreira de energia (kcal.mol^{-1}) para o processo de hidrólise da cDDPt, usando diferentes esquemas de bases (metal/ligante). Apenas o nível B3LYP foi usado.

	Base dos ligantes				
	6-31+G(d)	6-31+G(2df,2p)	6-311+G(2df,2p)	aug-cc-pVDZ	aug-cc-pVTZ
ECP^a					
LANL2MB	26,16	28,27	28,21	27,11	28,76
LANL2DZ	25,97	27,45	27,48	26,68	28,45
SDD	26,34	27,81	27,86	26,79	27,99
SBKJC-VDZ	25,91	27,06	27,04	26,20	27,23
Bases completas					
DZP ^b	16,61	19,67	20,62	21,67	22,97
ADZP ^c	23,83	24,10	24,01	23,49	21,94
mDZP ^d	22,76	24,11	24,00	22,54	22,76
Experimental^e	22,55-23,32				

^aBases encontradas em <https://bse.pnl.gov/bse/portal>⁴⁸; ^bBase DZP obtida por de Berrêdo e colaboradores¹²; ^cBase ADZP obtida por de Berrêdo e colaboradores¹³; ^dPresente trabalho; ^eValores experimentais obtidos por Hindmarsh e colaboradores⁵¹ e por Bancroft e colaboradores⁵⁰, respectivamente. Fonte: ELABORADA PELO PRÓPRIO AUTOR

Tabela S18. Valores calculados para a barreira de energia (kcal.mol^{-1}) para o processo de hidrólise da cDDPt, considerando diferentes bases para os ligantes e a base mDZP para a Pt no nível B3LYP.

	Barreira de Energia
6-31G	19,15
6-31+G	20,65
6-31++G	20,61
6-31G(d)	21,74
6-31+G(d)	22,76
6-31++G(d)	22,75
6-31G(d,p)	21,56
6-31+G(d,p)	22,92
6-31++G(d,p)	22,93
6-31+G(2d)	23,23
6-31+G(2d,p)	23,16
6-31+G(2df)	24,44
6-31+G(2df,p)	24,29
6-31+G(2df,2p)	24,11
6-31++G(2df,2pd)	24,04
6-311G	18,68
6-311+G	20,47
6-311++G	20,74
6-311G(d)	21,23
6-311+G(d)	22,50
6-311++G(d)	22,51
6-311G(d,p)	21,48
6-311+G(d,p)	22,93
6-311++G(d,p)	22,95
6-311+G(2d)	23,09
6-311+G(2d,p)	23,16
6-311+G(2df)	24,30
6-311+G(2df,p)	24,29
6-311+G(2df,2p)	24,00
6-311++G(2df,2pd)	23,86
6-311++G(3df,3pd)	23,05
cc-pVDZ	21,54
cc-pVTZ	23,48
aug-cc-pVDZ	22,54
aug-cc-pVTZ	22,76
DZP	22,22
Experimental^a	22,55-23,32

^aValores experimentais obtidos por Hindmarsh e colaboradores⁵¹ e por Bancroft e colaboradores⁵⁰, respectivamente. Fonte:

ELABORADA PELO PRÓPRIO AUTOR

Tabela S19. Valores calculados para a barreira de energia (kcal.mol⁻¹) para o processo de hidrólise da cDDPt, usando as base DZP, ADZP e mDZP para a Pt e a base 6-31+G(d) para os ligantes.

	Barreira de Energia		
	DZP	ADZP	mDZP
HF	15,41	24,46	22,80
MP2	19,61	29,48	25,72
SVWN	15,36	20,88	20,06
mPWLYP	15,18	22,31	21,32
mPWPBE	15,91	22,50	21,41
mPWPW91	15,88	22,52	21,45
OLYP	17,88	25,28	23,95
BLYP	15,40	22,56	21,58
BPW91	16,10	22,78	21,70
PBEPBE	15,59	22,19	21,11
τ -HCTH	13,09	20,29	19,24
VSXC	17,75	24,90	23,64
BMK	16,28	23,44	22,18
B97-2	17,68	24,56	23,36
BB95	15,56	21,26	20,28
mPW1LYP	16,44	23,81	22,71
mPW1PW91	17,19	24,01	22,83
mPW3PBE	17,04	23,79	22,66
O3LYP	18,22	25,53	24,21
B1B95	16,75	22,82	21,67
B3LYP	16,61	23,83	22,76
B3PW91	17,19	24,01	22,88
PBE1PBE	17,00	23,77	22,59
ω -B97	15,33	22,70	21,48
LC-BLYP	16,46	23,53	22,57
LC- ω PBE	16,49	23,35	22,17
M06	15,54	21,95	21,50
cam-B3LYP	16,47	23,72	22,67
Experimental	22,55-23,32		

^aValores experimentais obtidos por Hindmarsh e colaboradores⁵¹ e por Bancroft e colaboradores⁵⁰, respectivamente. Fonte:

ELABORADA PELO PRÓPRIO AUTOR

Tabela S20. Valores calculados para a constante de velocidade (k , $M^{-1}.s^{-1}$) para o processo de hidrólise da cDDPt, considerando diferentes bases para a Pt nos níveis HF, MP2 e B3LYP.

Bases	HF	MP2	B3LYP
ECP^a			
cc-pVDZ-PP	4,36x10 ⁻⁸	3,36x10 ⁻¹¹	4,86x10 ⁻⁸
cc-pVTZ-PP	1,15x10 ⁻⁸	2,41x10 ⁻¹³	2,05x10 ⁻⁸
cc-pVQZ-PP	6,68x10 ⁻⁹	4,82x10 ⁻¹⁴	1,91x10 ⁻⁸
cc-pwCVDZ-PP	4,26x10 ⁻⁸	2,86x10 ⁻¹¹	4,91x10 ⁻⁸
cc-pwCVTZ-PP	1,03x10 ⁻⁸	3,14x10 ⁻¹³	2,20x10 ⁻⁸
cc-pwCVQZ-PP	6,43x10 ⁻⁹	7,03x10 ⁻¹⁴	1,99x10 ⁻⁸
aug-cc-pVDZ-PP	9,75x10 ⁻⁹	3,24x10 ⁻¹³	2,08x10 ⁻⁸
aug-cc-pVTZ-PP	9,10x10 ⁻⁹	9,92x10 ⁻¹⁴	2,32x10 ⁻⁸
aug-cc-pVQZ-PP	1,21x10 ⁻⁸	6,96x10 ⁻¹⁴	2,58x10 ⁻⁸
Def2-SV	5,45x10 ⁻⁷	5,58x10 ⁻⁸	3,29x10 ⁻⁷
Def2-SVP	1,21x10 ⁻⁷	1,78x10 ⁻¹⁰	9,15x10 ⁻⁸
Def2-TZVP	1,93x10 ⁻⁸	1,65x10 ⁻¹²	2,78x10 ⁻⁸
Def2-TZVPP	1,47x10 ⁻⁸	2,70x10 ⁻¹³	2,50x10 ⁻⁸
Def2-QZVP	1,76x10 ⁻⁸	3,07x10 ⁻¹³	2,90x10 ⁻⁸
Def2-QZVPP	2,19x10 ⁻⁸	5,29x10 ⁻¹³	3,98x10 ⁻⁸
LANL2MB	3,82x10 ⁻⁷	4,30x10 ⁻⁵	4,34x10 ⁻⁷
LANL2DZ	9,62x10 ⁻⁷	8,43x10 ⁻⁷	5,98x10 ⁻⁷
LANL08	2,31x10 ⁻⁷	7,74x10 ⁻⁹	1,58x10 ⁻⁷
LANL08(f)	1,11x10 ⁻⁷	3,72x10 ⁻¹⁰	7,41x10 ⁻⁸
SDD	3,63x10 ⁻⁷	8,79x10 ⁻⁹	3,18x10 ⁻⁷
SBKJC-VDZ	5,30x10 ⁻⁷	7,32x10 ⁻⁸	6,61x10 ⁻⁷
Bases completas			
DZP ^b	3,21x10 ⁻¹	2,69x10 ⁻²	4,26x10 ⁰
ADZP ^c	7,64x10 ⁻⁶	1,60x10 ⁻⁹	2,19x10 ⁻⁵
mDZP ^d	1,24x10 ⁻⁴	9,09x10 ⁻⁷	1,34x10 ⁻⁴
UGBS ^e	7,57x10 ⁻²	-	-
Experimental^f	5,20x10⁻⁵ – 1,02x10⁻⁴		

^aBases encontradas em <https://bse.pnl.gov/bse/portal>; ⁴⁸ ^bBase DZP obtida por de Berrêdo e colaboradores¹²; ^cBase ADZP obtida por de Berrêdo e colaboradores¹³; ^dPresente trabalho; ^eBase UGBS obtida por Jorge e colaboradores⁴³⁻⁴⁵; ^fValores experimentais obtidos por Hindmarsh e colaboradores⁵¹ e por Bancroft e colaboradores⁵⁰, respectivamente. Fonte: ELABORADA PELO PRÓPRIO AUTOR

Tabela S21. Valores calculados para a constante de velocidade (k , $M^{-1}.s^{-1}$) para o processo de hidrólise da cDDPt, usando diferentes esquemas de bases (metal/ligante). Apenas o nível B3LYP foi usado.

	Base dos ligantes				
	6-31+G(d)	6-31+G(2df,2p)	6-311+G(2df,2p)	aug-cc-pVDZ	aug-cc-pVTZ
ECP^a					
LANL2MB	$5,98 \times 10^{-7}$	$4,89 \times 10^{-8}$	$4,63 \times 10^{-8}$	$1,80 \times 10^{-7}$	$9,01 \times 10^{-9}$
LANL2DZ	$3,18 \times 10^{-7}$	$2,68 \times 10^{-8}$	$2,44 \times 10^{-8}$	$1,48 \times 10^{-7}$	$1,99 \times 10^{-8}$
SDD	$6,61 \times 10^{-7}$	$9,48 \times 10^{-8}$	$9,86 \times 10^{-8}$	$4,02 \times 10^{-7}$	$7,05 \times 10^{-8}$
SBKJC-VDZ	$4,34 \times 10^{-7}$	$1,23 \times 10^{-8}$	$1,36 \times 10^{-8}$	$8,74 \times 10^{-8}$	$5,43 \times 10^{-9}$
Bases completas					
DZP ^b	$4,26 \times 10^0$	$2,45 \times 10^{-2}$	$4,90 \times 10^{-3}$	$8,38 \times 10^{-4}$	$9,44 \times 10^{-5}$
ADZP ^c	$2,19 \times 10^{-5}$	$1,39 \times 10^{-5}$	$1,61 \times 10^{-5}$	$3,91 \times 10^{-5}$	$5,35 \times 10^{-4}$
mDZP ^d	$1,34 \times 10^{-4}$	$1,36 \times 10^{-5}$	$1,65 \times 10^{-5}$	$1,93 \times 10^{-4}$	$1,34 \times 10^{-4}$
Experimental^e	$5,20 \times 10^{-5} - 1,02 \times 10^{-4}$				

^aBases encontradas em <https://bse.pnl.gov/bse/portal>⁴⁸; ^bBase DZP obtida por de Berrêdo e colaboradores¹²; ^cBase ADZP obtida por de Berrêdo e colaboradores¹³; ^dPresente trabalho; ^eValores experimentais obtidos por Hindmarsh e colaboradores⁵¹ e por Bancroft e colaboradores⁵⁰, respectivamente. Fonte: ELABORADA PELO PRÓPRIO AUTOR

Tabela S22. Valores calculados para a constante de velocidade (k , $M^{-1}.s^{-1}$) para o processo de hidrólise da cDDPt, considerando diferentes bases para os ligantes e a base mDZP para a Pt no nível B3LYP.

	k
6-31G	$5,88 \times 10^{-2}$
6-31+G	$4,66 \times 10^{-3}$
6-31++G	$4,99 \times 10^{-3}$
6-31G(d)	$7,42 \times 10^{-4}$
6-31+G(d)	$1,34 \times 10^{-4}$
6-31++G(d)	$1,35 \times 10^{-4}$
6-31G(d,p)	$1,02 \times 10^{-3}$
6-31+G(d,p)	$1,03 \times 10^{-4}$
6-31++G(d,p)	$1,01 \times 10^{-4}$
6-31+G(2d)	$6,08 \times 10^{-5}$
6-31+G(2d,p)	$6,84 \times 10^{-5}$
6-31+G(2df)	$7,79 \times 10^{-6}$
6-31+G(2df,p)	$1,02 \times 10^{-5}$
6-31+G(2df,2p)	$1,36 \times 10^{-5}$
6-31++G(2df,2pd)	$1,54 \times 10^{-5}$
6-311G	$1,29 \times 10^{-1}$
6-311+G	$6,33 \times 10^{-3}$
6-311++G	$4,00 \times 10^{-3}$
6-311G(d)	$1,76 \times 10^{-3}$
6-311+G(d)	$2,08 \times 10^{-4}$
6-311++G(d)	$2,04 \times 10^{-4}$
6-311G(d,p)	$1,15 \times 10^{-3}$
6-311+G(d,p)	$1,01 \times 10^{-4}$
6-311++G(d,p)	$9,76 \times 10^{-5}$
6-311+G(2d)	$7,70 \times 10^{-5}$
6-311+G(2d,p)	$6,78 \times 10^{-5}$
6-311+G(2df)	$9,95 \times 10^{-6}$
6-311+G(2df,p)	$1,01 \times 10^{-5}$
6-311+G(2df,2p)	$1,65 \times 10^{-5}$
6-311++G(2df,2pd)	$2,09 \times 10^{-5}$
6-311++G(3df,3pd)	$8,16 \times 10^{-5}$
cc-pVDZ	$1,05 \times 10^{-3}$
cc-pVTZ	$3,99 \times 10^{-5}$
aug-cc-pVDZ	$1,93 \times 10^{-4}$
aug-cc-pVTZ	$1,34 \times 10^{-4}$
DZP	$3,30 \times 10^{-4}$

Experimental^a

$5,20 \times 10^{-5} - 1,02 \times 10^{-4}$

^aValores experimentais obtidos por Hindmarsh e colaboradores⁵¹ e por Bancroft e colaboradores⁵⁰, respectivamente. Fonte:

ELABORADA PELO PRÓPRIO AUTOR

Tabela S23. Valores calculados para a constante de velocidade (k , $M^{-1}.s^{-1}$) para o processo de hidrólise da cDDPt, usando as base DZP, ADZP e mDZP para a Pt e a base 6-31+G(d) para os ligantes.

	k		
	DZP	ADZP	mDZP
HF	$3,21 \times 10^1$	$7,64 \times 10^{-6}$	$1,24 \times 10^{-4}$
MP2	$2,69 \times 10^{-2}$	$1,60 \times 10^{-9}$	$9,09 \times 10^{-7}$
SVWN	$3,52 \times 10^1$	$3,20 \times 10^{-3}$	$1,26 \times 10^{-2}$
mPWLYP	$4,78 \times 10^1$	$2,87 \times 10^{-4}$	$1,52 \times 10^{-3}$
mPWPBE	$1,37 \times 10^1$	$2,07 \times 10^{-4}$	$1,31 \times 10^{-3}$
mPWPW91	$1,46 \times 10^1$	$2,01 \times 10^{-4}$	$1,20 \times 10^{-3}$
OLYP	$5,02 \times 10^{-1}$	$1,91 \times 10^{-6}$	$1,80 \times 10^{-5}$
BLYP	$3,27 \times 10^1$	$1,87 \times 10^{-4}$	$9,78 \times 10^{-4}$
BPW91	$1,01 \times 10^1$	$1,28 \times 10^{-4}$	$7,92 \times 10^{-4}$
PBEPBE	$2,36 \times 10^1$	$3,52 \times 10^{-4}$	$2,15 \times 10^{-3}$
τ -HCTH	$1,62 \times 10^3$	$8,59 \times 10^{-3}$	$5,07 \times 10^{-2}$
VSXC	$6,26 \times 10^{-1}$	$3,63 \times 10^{-6}$	$3,03 \times 10^{-5}$
BMK	$7,42 \times 10^0$	$4,22 \times 10^{-5}$	$3,58 \times 10^{-4}$
B97-2	$6,96 \times 10^{-1}$	$6,36 \times 10^{-6}$	$4,82 \times 10^{-5}$
BB95	$2,49 \times 10^1$	$1,68 \times 10^{-3}$	$8,78 \times 10^{-3}$
mPW1LYP	$5,71 \times 10^0$	$2,28 \times 10^{-5}$	$1,44 \times 10^{-4}$
mPW1PW91	$1,61 \times 10^0$	$1,63 \times 10^{-5}$	$1,18 \times 10^{-4}$
mPW3PBE	$2,06 \times 10^0$	$2,33 \times 10^{-5}$	$1,57 \times 10^{-4}$
O3LYP	$2,83 \times 10^{-1}$	$1,25 \times 10^{-6}$	$1,15 \times 10^{-5}$
B1B95	$3,34 \times 10^0$	$1,20 \times 10^{-4}$	$8,42 \times 10^{-4}$
B3LYP	$4,26 \times 10^0$	$2,19 \times 10^{-5}$	$1,34 \times 10^{-4}$
B3PW91	$1,60 \times 10^0$	$1,63 \times 10^{-5}$	$1,08 \times 10^{-4}$
PBE1PBE	$2,22 \times 10^0$	$2,43 \times 10^{-5}$	$1,78 \times 10^{-4}$
ω -B97	$3,69 \times 10^1$	$1,47 \times 10^{-4}$	$1,16 \times 10^{-3}$
LC-BLYP	$5,45 \times 10^0$	$3,63 \times 10^{-5}$	$1,83 \times 10^{-4}$
LC- ω PBE	$5,21 \times 10^0$	$4,93 \times 10^{-5}$	$3,60 \times 10^{-4}$
M06	$2,57 \times 10^1$	$5,19 \times 10^{-4}$	$1,12 \times 10^{-3}$
cam-B3LYP	$5,42 \times 10^0$	$2,63 \times 10^{-5}$	$1,55 \times 10^{-4}$
Experimental	$5,20 \times 10^{-5} - 1,02 \times 10^{-4}$		

^aValores experimentais obtidos por Hindmarsh e colaboradores⁵¹ e por Bancroft e colaboradores⁵⁰, respectivamente. Fonte:

ELABORADA PELO PRÓPRIO AUTOR

9 O PAPEL DO CONJUNTO DE FUNÇÕES DE BASE E DO NÍVEL DE TEORIA NA PREVISÃO DA ESTRUTURA E REATIVIDADE DO CISPALÁDIO

Neste trabalho um sistemático estudo *ab initio* a respeito da importância do nível de teoria e do conjunto de funções de base para a previsão teórica da estrutura e reatividade do cispaládio [*cis*-diaminodichloropaládio(II), cDDPd] é realizado. Avaliamos o papel do conjunto de funções de base para o átomo de Pd usando-se 28 diferentes bases, sendo 6 bases completas (ABS). Além disso, duas bases foram propostas neste trabalho: uma base modificada (mDZP) a partir da base DZP já existente e uma base construída que apresenta um caráter ADZP e foi nomeada como kPd-ADZP. Ambas as bases propostas apresentaram um bom acordo para os parâmetros estruturais, com um erro médio no nível B3LYP/mDZP/6-31+G(d) de 5,7% e no nível B3LYP/kPd-ADZP/6-31+G(d) de 4,0%. A barreira de energia e a constante de velocidade para a primeira reação de troca de ligantes (cloro/água) também foram estudadas. Nos níveis B3LYP/mDZP/6-31+G(d) e B3LYP/kPd-ADZP/6-31+G(d), encontramos valores para a barreira de energia de 17,11 kcal.mol⁻¹ e 16,94 kcal.mol⁻¹, respectivamente, que estão excelente acordo com o valor esperado de 16,34 kcal.mol⁻¹. A partir dos dados analisados sugerimos o nível B3LYP/kPd-ADZP/6-31+G(d) para ser utilizado em estudos cinéticos de complexos de paládio.

9.1 INTRODUÇÃO

A partir da descoberta da atividade antitumoral da cisplatina (Rosenberg e colaboradores¹) o interesse em novos quimioterápicos baseados em metais aumentou consideravelmente². Desde então milhares de complexos de platina têm sido sintetizados e avaliados por sua atividade anticâncer. No entanto, a cisplatina e seus análogos têm mostrado alta susceptibilidade ao surgimento de resistência uma vez que seus mecanismos de ação são similares³. Existe uma similaridade muito grande entre os compostos de coordenação de platina(II) e paládio (II), deste modo, vários estudos têm sido conduzidos para se avaliar o potencial dos complexos de paládio como drogas antitumorais³ e, ao longo dos anos um grande número de complexos de paládio com atividade citotóxica têm aparecido⁴⁻⁶. No entanto, os complexos de platina(II) exibem uma maior atividade antitumoral que seus análogos de

paládio(II). Um fator que pode explicar essa maior atividade dos complexos de platina(II) é a velocidade da reação de hidrólise para cada tipo de complexo metálico. Estudos têm mostrado que complexos de paládio (II) são mais reativos que os respectivos complexos de platina (II). Nestes estudos, têm-se observado uma intensa atividade dos complexos de paládio(II)². No entanto, essas reações com paládio(II) são muito mais rápidas que as que ocorrem com os complexos de platina(II). Tem-se estabelecido que cinética da hidrólise dos complexos de paládio é de 10^4 - 10^5 vezes mais rápida que para os complexos de platina^{7,8}.

De forma que possamos obter o desenvolvimentos de novos complexos de Pd(II) com potencial antitumoral é extremamente importante entendermos as propriedades destes complexos assim como estabelecermos uma relação da estrutura com a atividade (SAR) destes complexos^{3,6}. Dentro deste contexto, os métodos de química quântica se tornam uma ferramenta poderosa no estudo destes complexos, auxiliando na previsão e caracterização estrutural destes compostos assim como nos estudos de cinética de reação.

Encontramos na literatura alguns estudos teóricos a respeito da estrutura e reatividade de complexos de Pd(II). Zeizinger e colaboradores⁹ fazem uma exploração *ab initio* da hidrólise de alguns complexos de Pd(II) usando níveis de teoria elevados e fazem uma comparação com análogos de platina. Além disso eles testam a precisão de alguns níveis computacionais. Um estudo *ab initio* da hidrólise da *cis*- e da *trans*platina e dos seus análogos de paládio foi conduzido por Burda e colaboradores⁷. Eles realizaram cálculos nos níveis MP2 e CCSD e encontraram barreiras de energia para a primeira hidrólise do cispaládio na ordem de 18,56 kcal.mol⁻¹ no nível CCSD. Fiuza e colaboradores¹⁰ fizeram um estudo do *cis*-diaminodicloropaládio(II) (cispaládio, cDDPd) em diferentes níveis de teoria HF, DFT e MP2, usando distintos conjuntos de funções de base para os átomos ligantes. Eles encontraram que o nível mPW1PW/LANL2DZ(Pd)/6-31+G(2d)(Ligantes) resulta na melhor combinação de cálculo para se obter a estrutura e análise vibracional do complexo com uma boa precisão e com um baixo custo computacional.

Os estudos anteriores eram focados em análises pontuais ou no papel do nível de teoria e da base dos ligantes em propriedades mecânicas (estrutura e frequências vibracionais). Todavia, trabalhos focados na base do paládio são escassos. Neste sentido, este trabalho se norteia no papel do nível de teoria e do conjunto de funções de base para o metal na previsão da estrutura e reatividade (barreira de energia e constante de velocidade para a reação de hidrólise) do cispaládio. Foram realizados cálculos nos níveis HF, MP2 e DFT B3LYP. Além disso, a base do Pd (vários ECP e bases completas) foi também avaliada. Somado a isso, apresentamos o ajuste e desenvolvimento de duas novas bases para o átomo de Pd e as testamos

para a previsão das propriedades de interesse. As conclusões do trabalho são apoiadas por uma série de resultados que consideram distintos esquemas de cálculo combinando nível de teoria, base do metal e base dos ligantes.

9.2 METODOLOGIA TEÓRICA

As geometrias da cDDPd e das espécies intermediárias (incluindo o estado de transição – TS – e produto) envolvidas na reação de hidrólise estão representadas na Figura 1. Todas as geometrias foram totalmente otimizadas e caracterizadas como pontos estacionários na superfície de energia potencial (PES) através de cálculos de frequência harmônica em cada nível de teoria. A barreira de energia (ΔG_g^\ddagger) foi calculada como na Eq. (1):

$$\Delta G_g^\ddagger = G_g(TS) - G_g(I1), \quad (1)$$

onde a estrutura I1 foi encontrada por cálculo de coordenada intrínseca da reação (IRC)^{11,12}. A constante de velocidade é então calculada como na Eq. (2) em condições padrão de T=298,15 K e c^o=1 mol L⁻¹ (p = 1 atm.) pela equação de Eyring-Polanyi.

$$k = \frac{k_B T}{h c^o} \exp\left(\frac{\Delta G_g^\ddagger}{RT}\right), \quad (2)$$

com k_B, h and R sendo as constantes de Boltzmann, Planck e do gás ideal.

Os cálculos foram realizados nos níveis HF, MP2¹³⁻¹⁷ e DFT (B3LYP¹⁸⁻²⁰). As bases usadas para o Pd estão listadas na Tabela 1. A partir da Tabela 1, observamos que 22 bases fazem uso de um ECP para tratar os 28 elétrons mais internos do paládio e somente os 18 elétrons de valência são tratados explicitamente com uma base correspondente. Para algumas bases, o mesmo ECP é usado, diferenciando apenas o tratamento da camada de valência. Além disso, também usamos as bases completas para o Pd: DZP²¹, ADZP²² e UGBS²³⁻²⁵ de Jorge e colaboradores, e as base mDZP (DZP modificada) e kPd-ADZP que são propostas neste nosso trabalho. Todos os cálculos foram realizados no programa GAUSSIAN09, revisão A.02²⁶.

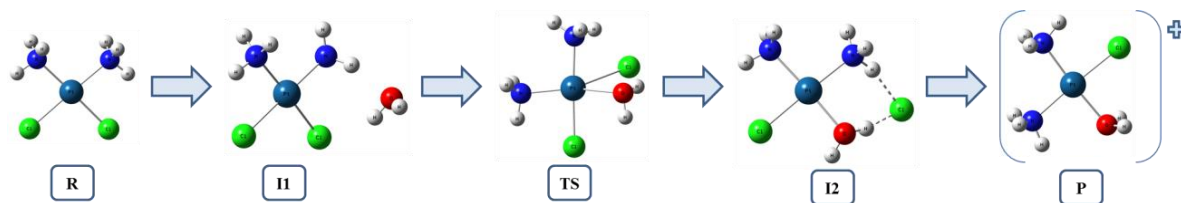
Tabela 1. Funções de base Gaussianas usadas para o átomo de Pd.

Base	Esquema de contração	GTO	CGTO
ECP^a			
cc-pVDZ-PP	(22s19p11d1f) → [4s4p3d1f]	141	38
cc-pVTZ-PP	(37s33p22d2f1g) → [5s5p4d2f1g]	269	63
cc-pVQZ-PP	(66s51p37d3f2g1h) → [6s6p5d3f2g1h]	454	99
cc-pwCVDZ-PP	(23s20p12d2f) → [5s5p4d2f]	157	54
cc-pwCVTZ-PP	(38s34p23d3f2g) → [6s6p5d3f2g]	294	88
cc-pwCVQZ-PP	(67s52p38d4f3g2h) → [7s7p6d4f3g2h]	490	135
aug-cc-pVDZ-PP	(23s20p12d2f) → [5s5p4d2f]	157	54
aug-cc-pVTZ-PP	(38s34p23d3f2g) → [6s6p5d3f2g]	294	88
aug-cc-pVQZ-PP	(67s52p38d4f3g2h) → [7s7p6d4f3g2h]	490	135
Def2-SV	(7s6p5d) → [6s3p2d]	50	25
Def2-SVP	(7s6p5d1f) → [6s3p2d1f]	57	32
Def2-TZVP	(8s7p6d1f) → [6s4p3d1f]	66	40
Def2-TZVPP	(8s7p6d2f1g) → [6s4p3d2f1g]	82	56
Def2-QZVP	(10s8p6d3f1g) → [7s5p4d3f1g]	94	72
Def2-QZVPP	(10s8p6d4f2g) → [7s5p4d4f2g]	110	88
LANL2MB	(8s6p4d) → [2s2p1d]	46	13
LANL2DZ	(8s6p4d) → [3s3p2d]	46	19
LANL08	(5s5p4d) → [5s5p4d]	40	40
LANL08(f)	(5s5p4d1f) → [5s5p4d1f]	47	47
SDD	(8s7p6d) → [6s5p3d]	59	36
SBKJC-VDZ	(8s8p5d) → [4s4p3d]	52	31
DZQ	(8s8p6d4f) → [4s4p4d3f]	90	57
Bases completas			
3-21G ^a	(15s12p6d) → [6s5p3d]	81	36
DZP ^b	(19s15p8d1f) → [8s6p3d1f]	111	48
ADZP ^c	(20s16p9d2f) → [9s7p4d2f]	127	64
mDZP ^d	(19s15p9d3f) → [8s6p4d2f]	130	60
kPd-ADZP ^d	(21s14p9d1f) → [9s7p3d1f]	115	52
UGBS ^e	(29s22p18d) → [29s22p18d]	185	185

^aBases obtidas em <https://bse.pnl.gov/bse/portal>; ²⁷ ^bBase DZP obtida por Barros e colaboradores²¹; ^cBase ADZP obtida por de Oliveira e colaboradores²²; ^dPresente trabalho; ^eUGBS obtida por Jorge e colaboradores²³⁻²⁵. Fonte:

ELABORADA PELO PRÓPRIO AUTOR

Figura 1. Cispaládio e sua reação de hidrólise. As estruturas I1 e I2 são os intermediários obtidos a partir dos cálculos de IRC usando a geometria do TS como ponto de partida.



Fonte: ELABORADA PELO PRÓPRIO AUTOR

9.2.1 Ajuste e desenvolvimento das bases

a) base mDZP

A base mDZP foi ajustada pela inclusão de uma função d e duas funções f a base DZP de Jorge e colaboradores²¹. Os expoentes das novas funções foram gerados de forma a se minimizar a energia atômica no nível HF. Os seguintes expoentes foram acrescentados: d ($\xi_d=2,86576$), f ($\xi_f=0,20906$) e f ($\xi_f=0,07919$).

Após a adição das novas funções, a base passou a ter três funções do tipo f. Todavia, duas dessas funções foram contraídas com coeficientes de contração gerados a partir dos coeficientes dos orbitais HF. Assim, após a modificação, a base foi nomeada como mDZP e é dada por [8s6p4d2f]. O tamanho e o esquema de contração da base mDZP é dado na Tabela 6.

b) base kPd-ADZP

O procedimento adotado para a construção da base segue o mesmo protocolo usado por Neese e colaboradores²⁸⁻³⁰ com algumas modificações propostas. Abaixo, o procedimento completo para o desenvolvimento da base é esquematicamente apresentado:

1. Primeiramente, os expoentes máximos por momento angular α_l ($l = s, p, d, f$) foram determinados de acordo com a equação (3):

$$\alpha_l = k_l \frac{2f_l^2}{\pi \langle r_l \rangle^2} \quad (3)$$

onde f_l tem os valores 1, 4/3, 8/5 e 64/35, e k_l tem os valores 1000, 100, 33 e 10 para as funções s, p, d, e f, respectivamente. $\langle r_l \rangle$ ($l = s, p, d, f$) são os valores radiais esperados,

obtidos a partir de cálculos numéricos, usando o método MCDF no limite não-relativístico, para os átomos no estado fundamental (Tabela 2). Estes cálculos foram realizados usando o programa GRASP90³¹. Os valores radiais esperados são apresentados na Tabela 3 e os expoentes máximos por momento angular são apresentando na Tabela 4.

2. Depois de determinados os expoentes máximos, séries descendentes de primitivas foram gerados de acordo com a equação (4):

$$\xi_i = \alpha_i \chi^{-i} \quad (\text{onde } i \text{ é um positivo inteiro}) \quad (4)$$

Os valores de χ são determinados para cada momento angular (s, p, d ou f) para cada período da tabela periódica como visto na Tabela 5.

Tabela 2. Configuração eletrônica do estado fundamental para o átomo de paládio.

Átomo	Configuração	Estado
⁴⁶ Pd	[Kr]4d ¹⁰	¹ S ₀

Fonte: ELABORADA PELO PRÓPRIO AUTOR

Tabela 3. Valores radiais esperados ($\langle r_l \rangle$, em Bohr) determinados a partir de cálculos numéricos MCDF usando o programa GRASP90.

Átomo	$\langle r_s \rangle$	$\langle r_p \rangle$	$\langle r_d \rangle$
Pd	0,033099612	0,122980960	0,35613853

Fonte: ELABORADA PELO PRÓPRIO AUTOR

Tabela 4. Expoentes máximos por momento angular (α_l , em Bohr⁻²) usados no desenvolvimento da base kPd-ADZP.

Átomo	α_s	α_p	α_d
Pd	581101,93166119	7483,0976870208	424,02893674208

Fonte: ELABORADA PELO PRÓPRIO AUTOR

3. A base foi contraída como uma base de caráter duplo-zeta. A base foi contraída de forma que o esquema de contração escolhido apresentasse a menor energia atômica HF dentre os possíveis esquemas de contração. Primeiramente foram contraídas as funções s e daí em diante as funções p e d. Estes cálculos foram realizados no programa GAUSSIAN 09, revisão A.02²⁶.

Tabela 5. Valores de χ determinados para cada momento angular (s, p, d ou f) dentro de cada período da tabela periódica.

Período	χ_s	χ_p	χ_d
Pd	2,25	2,50	2,75

Fonte: ELABORADA PELO PRÓPRIO AUTOR

4. Após a contração, a base foi balanceada com a adição de um conjunto de função de polarização. O expoente da função de polarização foi ajustado manualmente para minimizar a energia atômica no nível HF. Um conjunto de função difusa (usando o método even-tempered) para cada momento angular também foi adicionado.

Assim, a nova base tem um caráter duplo-zeta polarizada e aumentada e foi nomeada como kPd-ADZP. O esquema de contração da base kPd-ADZP é mostrado na Tabela 6, incluindo o número de funções primitivas (GTO) e contraídas (CTGO).

Tabela 6. Bases Gaussianas atômicas mDZP e kPd-ADZP desenvolvidas neste trabalho.

Bases	Esquema de contração	GTO	CGTO
mDZP (19s15p9d3f) → [8s6p4d2f]	9,2,1,2,1,2,1,1(s)	130	60
	7,1,2,3,1,1(p)		
	6,1,1,1(d); 2,1(f)		
kPd-ADZP (21s14p9d1f) → [9s7p3d1f]	4,3,3,3,2,2,2,1,1(s)	115	52
	4,2,2,2,2,1,1(p)		
	4,4(d); 1(f)		

Fonte: ELABORADA PELO PRÓPRIO AUTOR

9.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

9.3.1 A estrutura do cispládio

A previsão da estrutura é a primeira e mais importante etapa na química computacional, logo, primeiramente vamos analisar a metodologia para se descrever a geometria da cDDPd

para a qual dados experimentais no estado sólido estão disponíveis¹⁰. É importante ressaltar que esta comparação não é decisiva uma vez que os efeitos da matriz no estado sólido podem alterar a geometria de forma significativa. Assim, os erros encontrados neste estudo correspondem ao limite superior de cada nível de teoria aplicado, e seria menor se as condições experimentais fossem consideradas nos cálculos. A análise das distintas aproximações teóricas pode ser avaliada usando a Eq. (5):

$$\delta_{i,j/k} = \frac{s_i^{expt.} - s_{i,j/k}^{calc.}}{s_i^{expt.}} \times 100, \quad (5)$$

onde s_i é o parâmetro estrutural medido i e $s_{i,j/k}$ é o correspondente valor calculado no nível j usando o esquema de base k . Pelo esquema da base, nos referimos a combinação de bases para o metal e para os átomos ligantes, por exemplo, $\delta_{Pd-N,MP2/DZP/6-31+G(d)}$ é o erro encontrado para distância de ligação Pd-N no nível MP2 usando o esquema de base DZP (para a Pd) e 6-31+G(d) para os átomos ligantes. O erro médio para um método específico j ($\delta_{i,j}$) é também discutido com base nos valores absolutos de $\delta_{i,j/k}$, como na Eq. (6).

$$\delta_{i,j} = \frac{1}{n_k} \sum_{k=1}^{n_k} |\delta_{i,j/k}| \quad (6)$$

Como primeiro pressuposto, a base para H, N, Cl e O (somente para o TS e para o I1) foi a 6-31+G(d), e a base para o Pd foi variada de acordo com a Tabela 1. O desvio $\delta_{i,j/k}$ para os comprimentos de ligação (Pd-N e Pd-Cl) são comparados nas Figura 2 e para os ângulos de ligação (N-Pd-N, Cl-Pd-Cl, N-Pd-Cl) na Figura 3. Os valores absolutos dos parâmetros estruturais individualmente estão apresentados nas Tabelas S1-S6, em Anexo.

A distância de ligação Pd-N (Figura 2a) foi, em geral, superestimada com um $\delta_{i,j}$ médio de 1,6% (MP2), 3,0% (B3LYP) e 3,8% (HF). No nível MP2, os melhores resultados foram obtidos com as bases cc-pVDZ-PP (38 CGTO), cc-pwCVDZ-PP (54 CGTO), aug-cc-pVDZ-PP (54 CGTO), Def2-TZVPP (40 CGTO) e LANL08(f) (47 CGTO) ($\delta_{i,j/k}=0,0\%$) As bases propostas neste trabalho mDZP (60 CGTO) e kPd-ADZP (52 CGTO) funcionaram bem para todos os métodos testados, sendo $\delta_{i,j/k} = 3,9\%$ (HF), 0,0% (MP2) e 3,4% (B3LYP) e 0,0% (HF), -3,9% (MP2) e -0,5% (B3LYP), respectivamente. Da mesma forma, a distância de ligação Pd-Cl foi, em geral, superestimada nos níveis HF e B3LYP e subestimada pela maioria das bases no nível MP2 (observar Figura 2b). Para este parâmetro estrutural, os valores para o $\delta_{i,j}$ médio

foram de 1,2% (B3LYP), 1,9% (MP2) e 2,1% (HF). Os resultados com as bases propostas são muito satisfatórios, com valores de $\delta_{i,j/k}$ iguais a 3,1% (HF), 0,9% (MP2) e 2,6% (B3LYP) e 0,4% (HF), 2,2% (MP2) e 0,0% (B3LYP) para as bases mDZP e kPd-ADZP, respectivamente.

Figura 2. Desvio relativo calculado ($\delta_{i,j/k}$, Eq. 5) para as ligações Pd-N (a) e Pd-Cl (b). A base 6-31+G(d) foi usada para os átomos ligantes. Os valores absolutos para os parâmetros estruturais são encontrados em Anexo (Tabelas S1-S6).

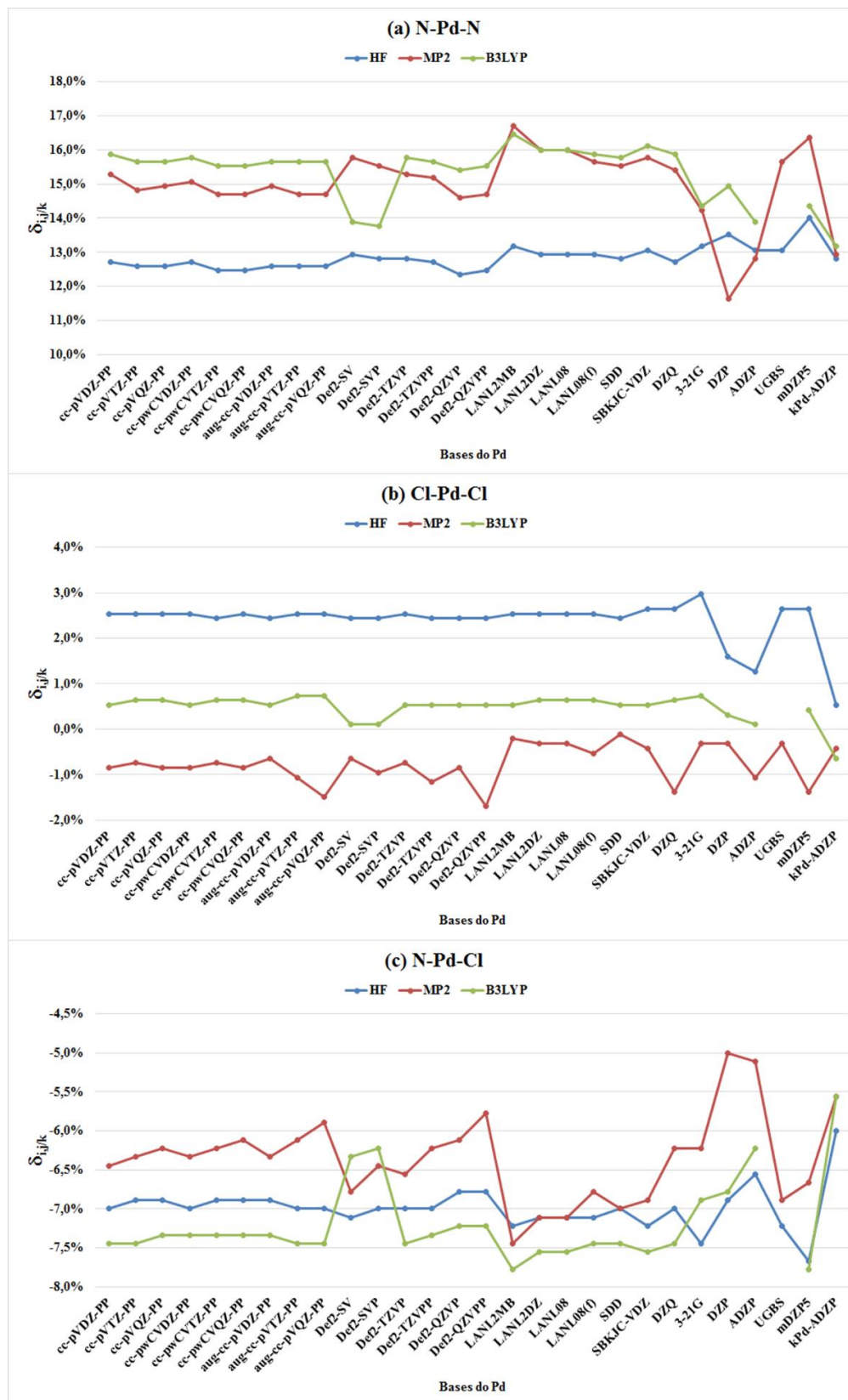


Fonte: ELABORADA PELO PRÓPRIO AUTOR

A Figura 3 mostra os desvios $\delta_{i,j/k}$ para os ângulos de ligação, N-Pd-N, Cl-Pd-Cl e N-Pd-Cl. Como esperado, os ângulos de ligação são mais sensíveis ao efeito de matriz do estado sólido, logo, os desvios encontrados são maiores que aqueles encontrados para os comprimentos de ligação. A partir da Figura 3, também podemos ver que o ângulo N-Pd-N está superestimado e o ângulo N-Pd-Cl está subestimado. O ângulo Cl-Pd-Cl, em geral, está apresentando um excelente acordo com o experimento, com os valores nos níveis HF e B3LYP levemente superestimados e os valores no nível MP2 levemente subestimados. Estes resultados podem ser explicados como uma consequência direta da ligação de hidrogênio intramolecular N-H...-Cl (Tabela S6, em Anexo), que não é esperada no estado sólido, a qual o ligante amino interage com as moléculas vizinhas. No nível HF, o desvio foi de 12,8% (N-Pd-N), 2,4% (Cl-Pd-Cl) e 7,0% (N-Pd-Cl). Nos níveis MP2 e B3LYP, os desvios foram similares, 15,0% e 15,3% (N-Pd-N), 0,8% e 0,5% (Cl-Pd-Cl) e 6,4% e 7,2% (N-Pd-Cl), respectivamente. Quando as bases propostas são usadas para o Pd, os erros ficam levemente superiores, os erros $\delta_{i,j/k}$ dos ângulos são 14,0% e 12,8% (HF), 16,4% e 12,9% (MP2) e 14,4% e 13,2% para N-Pd-N, 2,6% e 0,5% (HF), -1,4% e -0,4% (MP2) e 0,4% e -0,6% (B3LYP) para Cl-Pd-Cl e -7,7% e -6,0% (HF), -6,7% e -5,6% (MP2) e -7,8% e -5,6% (B3LYP) para N-Pd-Cl, para as bases mDZP e kPd-ADZP, respectivamente.

Assim, podemos concluir que, no geral, a base do Pd não influenciou de forma significativa na previsão estrutural do cDDPd. Independente da base e do nível de teoria utilizado o erro médio considerando todos os parâmetros estruturais ficou em torno 5,6% (HF), 5,1% (MP2) e 5,4% (B3LYP). As duas bases propostas apresentaram resultados muito satisfatórios. A base kPD-ADZP foi a que apresentou o menor erro médio, 4,0% nos níveis HF e B3LYP. Já a base mDZP para estes mesmos níveis apresentou um erro médio de 6,3% e 5,7%, respectivamente, o que também está em bom acordo com os demais resultados. Todavia, é importante reconhecer que, em geral, os parâmetros estruturais não são bons parâmetros para se avaliar a qualidade do nível de teoria por causa de sua baixa sensibilidade. Na próxima seção, o mesmo protocolo de análise utilizado para a geometria é aplicado para o cálculo da barreira de energia e da constante de velocidade da reação de hidrólise do cispaládio.

Figura 3. Desvio relativo calculado ($\delta_{i,j/k}$, Eq. 5) para os ângulos N-Pd-N (a), Cl-Pd-Cl (b) e N-Pd-Cl (c). A base 6-31+G(d) foi usada para os átomos ligantes. Os valores absolutos dos parâmetros estruturais são dados em Anexo (Tabela S1-S6).



Fonte: ELABORADA PELO PRÓPRIO AUTOR

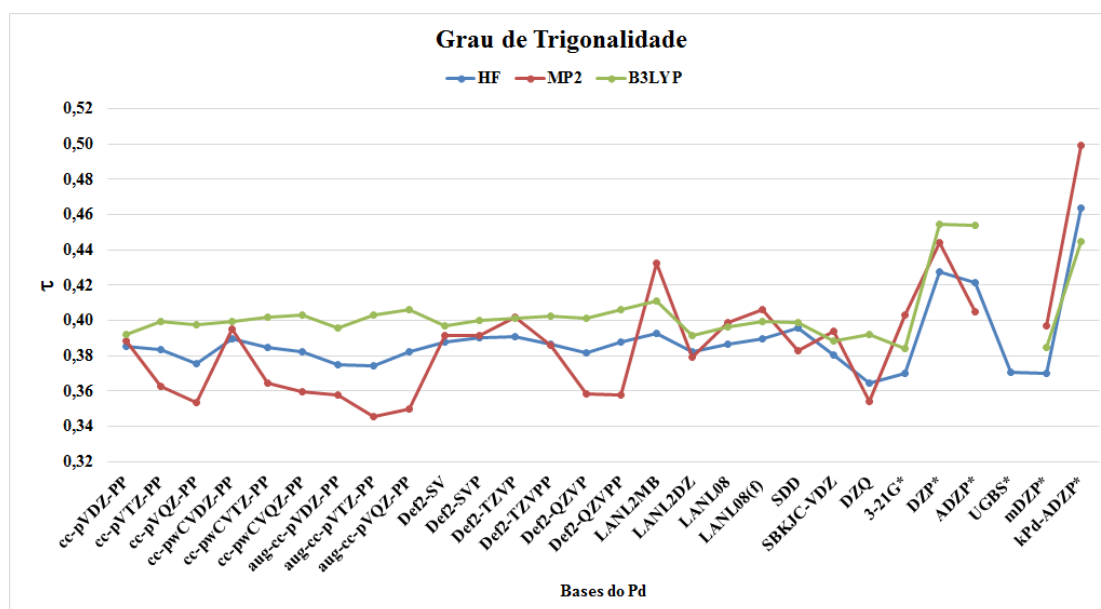
9.3.2 Propriedades cinéticas da reação de hidrólise do cispaládio

A reação de hidrólise da cDDPd está esquematicamente representada na Figura 1, com a etapa limitante sendo o processo $I1 \rightarrow TS$, que é o foco da discussão atual. Em primeiro lugar, vamos analisar brevemente a geometria do estado de transição (TS) usando o parâmetro topológico global chamado de grau de trigonalidade (τ), que é definido de acordo com: $\tau = (\alpha - \beta)/60^\circ$, onde α e β são os maiores ângulos axial e basal, respectivamente. Os valores de τ variam de 0 (definindo uma geometria pirâmide de base quadrada perfeita – SP) a 1 (que descreve uma geometria de bipirâmide trigonal – TP). Os resultados estão apresentados na Figura 4, nos níveis HF, MP2 e B3LYP, variando a base do Pd e com a base 6-31+G(d). A partir da Figura 4, notamos que a geometria do TS é uma mistura das geometrias SP e TP. No geral não observamos mudanças significativas na estrutura molecular conforme variamos o nível de teoria e a base do Pd. Considerando as bases disponíveis na literatura, os valores de τ estão entre 0,36 e 0,43 (HF), 0,35 e 0,41 (MP2) e 0,38 e 0,45 (B3LYP). Com relação às bases completas, os valores de τ calculados foram de 0,37 e 0,46 (HF), 0,40 e 0, (MP2) e 0,38 e 0,44 (B3LYP) para as bases mDZP e kPd-ADZP, respectivamente. Assim, podemos dizer com segurança que o nível de teoria dos cálculos aqui utilizados não modificam a geometria do TS, e todos estes cálculos poderiam ser usados como propostas para a descrição estrutural. Nas Tabelas S7-S9 (em Anexo) são apresentados os parâmetros estruturais para o estado de transição.

Agora, nos voltamos para a análise dos parâmetros mais sensíveis, a barreira de energia (ΔG_g^\ddagger - Eq. 1) e a constante de velocidade (k - Eq. 2) para o processo de hidrólise. Não são encontrados valores experimentais para este parâmetro. No entanto, Burda e colaboradores⁷ encontraram o valor de 18,56 kcal.mol⁻¹ no nível CCSD para a primeira hidrólise do cispaládio. No mesmo trabalho, os autores fizeram o mesmo estudo para a hidrólise da cisplatina. Considerando o valor que os autores encontraram para a barreira de energia da hidrólise da cisplatina no nível CCSD e o valor experimental e, admitindo que o erro encontrado para a cispaládio seria o mesmo que o encontrado para a cisplatina, vamos atribuir um valor esperado para a barreira de energia para a primeira hidrólise do cispaládio, 16,34 kcal.mol⁻¹, e utilizaremos estes dois valores (teórico e esperado) como dado de referência. A Figura 5 mostra os valores calculados para a barreira de energia usando-se bases distintas para o Pd e a base 6-31+G(d) para os átomos ligantes. No geral, os valores HF são os que apresentam o melhor

acordo tanto com o valor CCSD de referência quanto com o valor esperado. Quando comparado ao valor esperado, os erros $\delta_{i,j/k}$ foram de 4,0% (UGBS) a 45,6% (ADZP). Considerando os níveis MP2 e B3LYP e as bases da literatura, os menores desvios $\delta_{i,j/k}$ encontrados foram de 1,6% (LANL2MB) e 0,7% (3-21G) no nível MP2 e 6,9% (3-21G) no nível B3LYP. Se compararmos os valores obtidos com as bases propostas, os menores desvios são encontrados. Comparando novamente com o valor esperado, um desvio $\delta_{i,j/k}$ de 6,8% (HF) e 4,7% (B3LYP) foi encontrado com a base mDZP. Para a base kPd-ADZP, os desvios $\delta_{i,j/k}$ foram de 8,4% (HF), % (MP2) e 3,7% (B3LYP). Os valores calculados são encontrados na Tabela S10 (em Anexo).

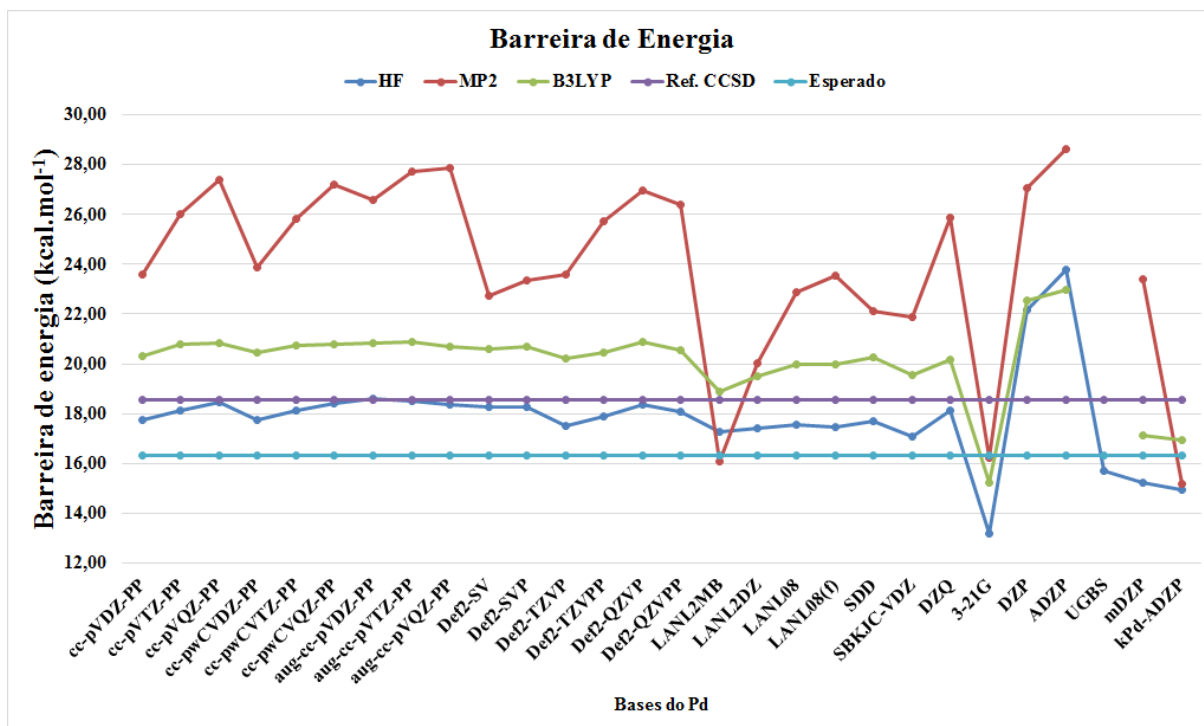
Figura 4. Grau de trigonalidade (τ) calculado para a estrutura do TS nos níveis HF, MP2 e B3LYP, variando a base da Pt e usando a base 6-31+G(d) para os átomos ligantes.



Fonte: ELABORADA PELO PRÓPRIO AUTOR

Em geral, encontramos resultados satisfatórios quando a base 3-21G e as bases propostas mDZP e kPd-ADZP são usadas. O nível DFT (B3LYP) se apresenta como uma excelente alternativa uma vez que alia um baixo custo computacional com uma precisão elevada nos resultados quando associado com as novas bases. As correspondentes constantes de velocidade são dadas na Tabela S11 (em Anexo). Sendo assim, recomendamos o nível B3LYP/mDZP ou kPd-ADZP/6-31+G(d) como uma ótima alternativa, que alia baixo custo computacional e alta precisão, para estudos de complexos de Pd(II).

Figura 5. Barreira de energia para a reação de hidrólise do cDDPd. A base 6-31+G(d) foi usada para os átomos ligantes.



Fonte: ELABORADA PELO PRÓPRIO AUTOR

9.4 CONCLUSÕES

O trabalho apresentou uma análise dos efeitos do nível de teoria e da base na estrutura do cispaládio e na barreira de energia para a primeira reação de hidrólise do cispaládio. Cálculos de mecânica quântica foram realizados usando 28 distintas bases para o Pd (22 ECP e 6 bases completas) em três níveis de teoria (HF, MP2 e B3LYP).

Os resultados sugerem que o nível DFT (B3LYP) é a melhor escolha, levando a um excelente acordo com o experimento e com os dados de referência. Para o átomo de Pd, as bases completas propostas neste trabalho são recomendadas assim como a base 3-21G encontrada na literatura.

Para a geometria, os resultados obtidos nos níveis B3LYP/mDZP/6-31+G(d) e B3LYP/kPd-ADZP/6-31+G(d) tiveram desvios médios de 5,7% e 4,0%, respectivamente. Nos mesmos níveis, encontramos valores para a barreira de energia de 17,11 kcal.mol⁻¹ e 16,94 kcal.mol⁻¹ que estão excelente acordo o valor esperado de 16,34 kcal.mol⁻¹.

9.5 REFERÊNCIAS

- ¹ROSENBERG, B.; VANCAMP, L.; KRIGAS, T. *Nature*, v. 205, p. 698, 1965.
- ²PRANCZK, J.; JACEWICZ, D.; WYRZYKOWSKI, D.; CHMURZYNSKI, L. *Current Pharmaceutical Analysis*, v. 10, n. 1, p. 2-9, 2014.
- ³ABU-SURRAH, A. S.; AL-SA'DONI, H. H.; ABDALLA, M. Y. *Cancer Therapy*, v. 6, p. 1-10, 2008.
- ⁴TREVISAN, A.; MARZANO, C.; CRISTOFORI, P.; BORELLA VENTURINI, M.; GIOVAGNINI, L.; FREGONA, D. *Archives of Toxicology*, v. 76, n. 5-6, p. 262-268, 2002.
- ⁵BUDZISZ, E.; KEPPLER, BERNHARD K.; GIESTER, G.; WOZNICZKA, M.; KUFELNICKI, A.; NAWROT, B. *European Journal of Inorganic Chemistry*, v. 22, p. 4412-4419, 2004.
- ⁶FIUZA, S. M.; AMADO, A. M.; OLIVEIRA, P. J.; SARDAO, V. A.; DE CARVALHO, L. A. E. B.; MARQUES, M. P. M. *Letters in Drug Design & Discovery*, v. 3, p. 149-151, 2006.
- ⁷BURDA, J. V.; ZEIZINGER, M.; LESZCZYNSKI, J. *The Journal of Chemical Physics*, v. 120, n. 3, p. 1253-1262, 2004.
- ⁸CHATTERJEE, D.; MITRA, A.; SENGUPTA, A.; BASAK, S. *Inorganica Chimica Acta*, v. 358, n. 10, p. 2900-2908, 2005.
- ⁹ZEIZINGER, M.; BURDA, J. V.; ŠPONER, J.; KAPSA, V.; LESZCZYNSKI, J. *The Journal of Physical Chemistry A*, v. 105, n. 34, p. 8086-8092, 2001.
- ¹⁰FIUZA, S. M.; AMADO, A. M.; SANTOS, H. F. D.; MARQUES, M. P. M.; CARVALHO, L. A. E. B. D. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 12, n. 42, p. 14309-14321, 2010.
- ¹¹GONZALEZ, C.; SCHLEGEL, H. B. *The Journal of Chemical Physics*, v. 90, n. 4, p. 2154-2161, 1989.
- ¹²GONZALEZ, C.; SCHLEGEL, H. B. *The Journal of Physical Chemistry*, v. 94, n. 14, p. 5523-5527, 1990.
- ¹³FRISCH, M. J.; HEAD-GORDON, M.; POPLE, J. A. *Chemical Physics Letters*, v. 166, p. 275-280, 1990.
- ¹⁴FRISCH, M. J.; HEAD-GORDON, M.; POPLE, J. A. *Chemical Physics Letters*, v. 166, p. 281-289, 1990.
- ¹⁵HEAD-GORDON, M.; HEAD-GORDON, T. *Chemical Physics Letters*, v. 220, p. 122-128, 1994.

- ¹⁶ HEAD-GORDON, M.; POPLE, J. A.; FRISCH, M. J. *Chemical Physics Letters*, v. 153, p. 503-506, 1988.
- ¹⁷ SAEBO, S.; ALMLOF, J. *Chemical Physics Letters*, v. 154, p. 83-89, 1989.
- ¹⁸ BECKE, A. D. *The Journal of Chemical Physics*, v. 98, p. 5648-5652, 1993.
- ¹⁹ LEE, C. T.; YANG, W. T.; PARR, R. G. *Physical Review B*, v. 37, p. 785-789, 1988.
- ²⁰ STEPHENS, P. J.; DEVLIN, F. J.; CHABALOWSKI, C. F.; FRISCH, M. J. *The Journal of Physical Chemistry*, v. 98, p. 11623-11627, 1994.
- ²¹ BARROS, C. L.; DE OLIVEIRA, P. J. P.; JORGE, F. E.; CANAL NETO, A.; CAMPOS, M. *Molecular Physics*, v. 108, n. 15, p. 1965-1972, 2010.
- ²² DE OLIVEIRA, P. J. P.; BARROS, C. L.; JORGE, F. E.; CANAL NETO, A.; CAMPOS, M. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, v. 948, n. 1-3, p. 43-46, 2010.
- ²³ DE CASTRO, E. V. R.; JORGE, F. E. *The Journal of Chemical Physics*, v. 108, n. 13, p. 5225-5229, 1998.
- ²⁴ JORGE, F. E.; DECASTRO, E. V. R.; DA SILVA, A. B. F. *Journal of Computational Chemistry*, v. 18, n. -13, p. 1565-1569, 1997.
- ²⁵ JORGE, F. E.; DE CASTRO, E. V. R.; DA SILVA, A. B. F. *Chemical Physics*, v. 216, n. 3, p. 317-321, 1997.
- ²⁶ FRISCH, M. J., *et al.* *Gaussian 2009 (Revision B.04)*. Pittsburgh PA : Gaussian Inc., 2009.
- ²⁷ FELLER, D. *Journal of Computational Chemistry*, v. 17, p. 1571, 1996.
- ²⁸ PANTAZIS, D. A.; CHEN, X.-Y.; LANDIS, C. R.; NEESE, F. *Journal of Chemical Theory and Computation*, v. 4, n. 6, p. 908-919, 2008.
- ²⁹ PANTAZIS, D. A.; NEESE, F. *Journal of Chemical Theory and Computation*, v. 5, n. 9, p. 2229-2238, 2009.
- ³⁰ PANTAZIS, D. A.; NEESE, F. *Journal of Chemical Theory and Computation*, v. 7, n. 3, p. 677-684, 2011.
- ³¹ DYALL, K. G.; GRANT, I. P.; JOHNSON, C. T.; PARPIA, F. A.; PLUMMER, E. P. *Computer Physics Communications*, v. 55, n. 3, p. 425-456, 1989.

9.6 ANEXO

Segue abaixo os dados listados no texto como Anexo. Os mesmos estão dispostos na sequência em que são citados durante as discussões.

Tabela S1. Valores calculados para distância de ligação Pd-N (em Å) no cDDPd, considerando diferentes base para o Pd nos níveis HF, MP2 e B3LYP. O desvio relativo ($\delta_{i,j/k}$) também é dado.

Bases	HF		MP2		B3LYP	
ECP^a						
cc-pVDZ-PP	2,15	4,4%	2,06	0,0%	2,13	3,4%
cc-pVTZ-PP	2,14	3,9%	2,05	-0,5%	2,12	2,9%
cc-pVQZ-PP	2,13	3,4%	2,04	-1,0%	2,11	2,4%
cc-pwCVDZ-PP	2,14	3,9%	2,06	0,0%	2,12	2,9%
cc-pwCVTZ-PP	2,13	3,4%	2,05	-0,5%	2,11	2,4%
cc-pwCVQZ-PP	2,13	3,4%	2,04	-1,0%	2,11	2,4%
aug-cc-pVDZ-PP	2,14	3,9%	2,06	0,0%	2,12	2,9%
aug-cc-pVTZ-PP	2,13	3,4%	2,04	-1,0%	2,11	2,4%
aug-cc-pVQZ-PP	2,13	3,4%	2,02	-1,9%	2,11	2,4%
Def2-SV	2,16	4,9%	2,11	2,4%	2,13	3,4%
Def2-SVP	2,15	4,4%	2,08	1,0%	2,12	2,9%
Def2-TZVP	2,14	3,9%	2,06	0,0%	2,12	2,9%
Def2-TZVPP	2,13	3,4%	2,05	-0,5%	2,11	2,4%
Def2-QZVP	2,14	3,9%	2,05	-0,5%	2,12	2,9%
Def2-QZVPP	2,13	3,4%	2,04	-1,0%	2,11	2,4%
LANL2MB	2,15	4,4%	2,12	2,9%	2,14	3,9%
LANL2DZ	2,15	4,4%	2,10	1,9%	2,13	3,4%
LANL08	2,15	4,4%	2,09	1,5%	2,13	3,4%
LANL08(f)	2,14	3,9%	2,06	0,0%	2,12	2,9%
SDD	2,15	4,4%	2,09	1,5%	2,13	3,4%
SBKJC-VDZ	2,15	4,4%	2,10	1,9%	2,14	3,9%
DZQ	2,14	3,9%	2,05	-0,5%	2,12	2,9%
Bases completas						
3-21G ^a	2,19	6,3%	2,17	5,3%	2,17	5,3%
DZP ^b	2,01	-2,4%	1,95	-5,3%	1,99	-3,4%
ADZP ^c	2,02	-1,9%	1,97	-4,4%	2,01	-2,4%
UGBS ^d	2,18	5,8%	2,13	3,4%	-	-
mDZP ^e	2,14	3,9%	2,06	0,0%	2,13	3,4%
kPd-ADZP ^e	2,06	0,0%	1,98	-3,9%	2,05	-0,5%
Experimental^f	2,06					

^aBases obtidas em <https://bse.pnl.gov/bse/portal>; ²⁷ ^bBase DZP obtida por Barros e colaboradores²¹; ^cBase ADZP obtida por de Oliveira e colaboradores²²; ^dUGBS obtida por Jorge e colaboradores²³⁻²⁵; ^ePresente trabalho. ^fValor experimental encontrado na ref.[10]. Fonte: ELABORADA PELO PRÓPRIO AUTOR

Tabela S2. Valores calculados para distância de ligação Pd-Cl (em Å) no cDDPd, considerando diferentes base para o Pd nos níveis HF, MP2 e B3LYP. O desvio relativo ($\delta_{i,j/k}$) também é dado.

Bases	HF		MP2		B3LYP	
ECP^a						
cc-pVDZ-PP	2,33	2,2%	2,24	-1,8%	2,31	1,3%
cc-pVTZ-PP	2,32	1,8%	2,22	-2,6%	2,30	0,9%
cc-pVQZ-PP	2,32	1,8%	2,20	-3,5%	2,30	0,9%
cc-pwCVDZ-PP	2,33	2,2%	2,24	-1,8%	2,31	1,3%
cc-pwCVTZ-PP	2,32	1,8%	2,22	-2,6%	2,30	0,9%
cc-pwCVQZ-PP	2,32	1,8%	2,20	-3,5%	2,30	0,9%
aug-cc-pVDZ-PP	2,32	1,8%	2,22	-2,6%	2,30	0,9%
aug-cc-pVTZ-PP	2,32	1,8%	2,21	-3,1%	2,30	0,9%
aug-cc-pVQZ-PP	2,32	1,8%	2,19	-3,9%	2,30	0,9%
Def2-SV	2,33	2,2%	2,28	0,0%	2,32	1,8%
Def2-SVP	2,33	2,2%	2,26	-0,9%	2,31	1,3%
Def2-TZVP	2,33	2,2%	2,25	-1,3%	2,31	1,3%
Def2-TZVPP	2,32	1,8%	2,22	-2,6%	2,30	0,9%
Def2-QZVP	2,32	1,8%	2,21	-3,1%	2,30	0,9%
Def2-QZVPP	2,32	1,8%	2,21	-3,1%	2,30	0,9%
LANL2MB	2,35	3,1%	2,31	1,3%	2,33	2,2%
LANL2DZ	2,34	2,6%	2,29	0,4%	2,32	1,8%
LANL08	2,34	2,6%	2,29	0,4%	2,32	1,8%
LANL08(f)	2,34	2,6%	2,26	-0,9%	2,32	1,8%
SDD	2,33	2,2%	2,28	0,0%	2,31	1,3%
SBKJC-VDZ	2,34	2,6%	2,29	0,4%	2,32	1,8%
DZQ	2,33	2,2%	2,24	-1,8%	2,31	1,3%
Bases completas						
3-21G ^a	2,36	3,5%	2,32	1,8%	2,35	3,1%
DZP ^b	2,30	0,9%	2,22	-2,6%	2,28	0,0%
ADZP ^c	2,30	0,9%	2,21	-3,1%	2,28	0,0%
UGBS ^d	2,35	3,1%	2,29	0,4%	-	-
mDZP ^e	2,35	3,1%	2,26	-0,9%	2,34	2,6%
kPd-ADZP ^e	2,27	-0,4%	2,23	-2,2%	2,28	0,0%
Experimental^f	2,28					

^aBases obtidas em <https://bse.pnl.gov/bse/portal>; ²⁷ ^bBase DZP obtida por Barros e colaboradores²¹; ^cBase ADZP obtida por de Oliveira e colaboradores²²; ^dUGBS obtida por Jorge e colaboradores²³⁻²⁵; ^ePresente trabalho. ^fValor experimental encontrado na ref.[10]. Fonte: ELABORADA PELO PRÓPRIO AUTOR

Tabela S3. Valores calculados para o ângulo de ligação N-Pd-N em graus no cDDPd, considerando diferentes base para o Pd nos níveis HF, MP2 e B3LYP. O desvio relativo ($\delta_{i,j/k}$) também é dado.

Bases	HF		MP2		B3LYP	
ECP^a						
cc-pVDZ-PP	95,8	12,7%	98,0	15,3%	98,5	15,9%
cc-pVTZ-PP	95,7	12,6%	97,6	14,8%	98,3	15,6%
cc-pVQZ-PP	95,7	12,6%	97,7	14,9%	98,3	15,6%
cc-pwCVDZ-PP	95,8	12,7%	97,8	15,1%	98,4	15,8%
cc-pwCVTZ-PP	95,6	12,5%	97,5	14,7%	98,2	15,5%
cc-pwCVQZ-PP	95,6	12,5%	97,5	14,7%	98,2	15,5%
aug-cc-pVDZ-PP	95,7	12,6%	97,7	14,9%	98,3	15,6%
aug-cc-pVTZ-PP	95,7	12,6%	97,5	14,7%	98,3	15,6%
aug-cc-pVQZ-PP	95,7	12,6%	97,5	14,7%	98,3	15,6%
Def2-SV	96,0	12,9%	98,4	15,8%	96,8	13,9%
Def2-SVP	95,9	12,8%	98,2	15,5%	96,7	13,8%
Def2-TZVP	95,9	12,8%	98,0	15,3%	98,4	15,8%
Def2-TZVPP	95,8	12,7%	97,9	15,2%	98,3	15,6%
Def2-QZVP	95,5	12,4%	97,4	14,6%	98,1	15,4%
Def2-QZVPP	95,6	12,5%	97,5	14,7%	98,2	15,5%
LANL2MB	96,2	13,2%	99,2	16,7%	99,0	16,5%
LANL2DZ	96,0	12,9%	98,6	16,0%	98,6	16,0%
LANL08	96,0	12,9%	98,6	16,0%	98,6	16,0%
LANL08(f)	96,0	12,9%	98,3	15,6%	98,5	15,9%
SDD	95,9	12,8%	98,2	15,5%	98,4	15,8%
SBKJC-VDZ	96,1	13,1%	98,4	15,8%	98,7	16,1%
DZQ	95,8	12,7%	98,1	15,4%	98,5	15,9%
Bases completas						
3-21G ^a	96,2	13,2%	97,1	14,2%	97,2	14,4%
DZP ^b	96,5	13,5%	94,9	11,6%	97,7	14,9%
ADZP ^c	96,1	13,1%	95,9	12,8%	96,8	13,9%
UGBS ^d	96,1	13,1%	98,3	15,6%	-	-
mDZP ^e	96,9	14,0%	98,9	16,4%	97,2	14,4%
kPd-ADZP ^e	95,9	12,8%	96,0	12,9%	96,2	13,2%
Experimental^f	85,0					

^aBases obtidas em <https://bse.pnl.gov/bse/portal>; ²⁷ ^bBase DZP obtida por Barros e colaboradores²¹; ^cBase ADZP obtida por de Oliveira e colaboradores²²; ^dUGBS obtida por Jorge e colaboradores²³⁻²⁵; ^ePresente trabalho. ^fValor experimental encontrado na ref.[10]. Fonte: ELABORADA PELO PRÓPRIO AUTOR

Tabela S4. Valores calculados para o ângulo de ligação Cl-Pd-Cl em graus no cDDPd, considerando diferentes base para o Pd nos níveis HF, MP2 e B3LYP. O desvio relativo ($\delta_{i,j/k}$) também é dado.

Bases	HF		MP2		B3LYP	
ECP^a						
cc-pVDZ-PP	96,8	2,5%	93,6	-0,8%	94,9	0,5%
cc-pVTZ-PP	96,8	2,5%	93,7	-0,7%	95,0	0,6%
cc-pVQZ-PP	96,8	2,5%	93,6	-0,8%	95,0	0,6%
cc-pwCVDZ-PP	96,8	2,5%	93,6	-0,8%	94,9	0,5%
cc-pwCVTZ-PP	96,7	2,4%	93,7	-0,7%	95,0	0,6%
cc-pwCVQZ-PP	96,8	2,5%	93,6	-0,8%	95,0	0,6%
aug-cc-pVDZ-PP	96,7	2,4%	93,8	-0,6%	94,9	0,5%
aug-cc-pVTZ-PP	96,8	2,5%	93,4	-1,1%	95,1	0,7%
aug-cc-pVQZ-PP	96,8	2,5%	93,0	-1,5%	95,1	0,7%
Def2-SV	96,7	2,4%	93,8	-0,6%	94,5	0,1%
Def2-SVP	96,7	2,4%	93,5	-1,0%	94,5	0,1%
Def2-TZVP	96,8	2,5%	93,7	-0,7%	94,9	0,5%
Def2-TZVPP	96,7	2,4%	93,3	-1,2%	94,9	0,5%
Def2-QZVP	96,7	2,4%	93,6	-0,8%	94,9	0,5%
Def2-QZVPP	96,7	2,4%	92,8	-1,7%	94,9	0,5%
LANL2MB	96,8	2,5%	94,2	-0,2%	94,9	0,5%
LANL2DZ	96,8	2,5%	94,1	-0,3%	95,0	0,6%
LANL08	96,8	2,5%	94,1	-0,3%	95,0	0,6%
LANL08(f)	96,8	2,5%	93,9	-0,5%	95,0	0,6%
SDD	96,7	2,4%	94,3	-0,1%	94,9	0,5%
SBKJC-VDZ	96,9	2,6%	94,0	-0,4%	94,9	0,5%
DZQ	96,9	2,6%	93,1	-1,4%	95,0	0,6%
Bases completas						
3-21G ^a	97,2	3,0%	94,1	-0,3%	95,1	0,7%
DZP ^b	95,9	1,6%	94,1	-0,3%	94,7	0,3%
ADZP ^c	95,6	1,3%	93,4	-1,1%	94,5	0,1%
UGBS ^d	96,9	2,6%	94,1	-0,3%	-	-
mDZP ^e	96,9	2,6%	93,1	-1,4%	94,8	0,4%
kPd-ADZP ^e	94,9	0,5%	94,0	-0,4%	93,8	-0,6%
Experimental^f	94,4					

^aBases obtidas em <https://bse.pnl.gov/bse/portal>; ²⁷ ^bBase DZP obtida por Barros e colaboradores²¹; ^cBase ADZP obtida por de Oliveira e colaboradores²²; ^dUGBS obtida por Jorge e colaboradores²³⁻²⁵; ^ePresente trabalho. ^fValor experimental encontrado na ref.[10]. Fonte: ELABORADA PELO PRÓPRIO AUTOR

Tabela S5. Valores calculados para o ângulo de ligação N-Pd-Cl em graus no cDDPd, considerando diferentes base para o Pd nos níveis HF, MP2 e B3LYP. O desvio relativo ($\delta_{i,j/k}$) também é dado.

Bases	HF		MP2		B3LYP	
ECP^a						
cc-pVDZ-PP	83,7	-7,0%	84,2	-6,4%	83,3	-7,4%
cc-pVTZ-PP	83,8	-6,9%	84,3	-6,3%	83,3	-7,4%
cc-pVQZ-PP	83,8	-6,9%	84,4	-6,2%	83,4	-7,3%
cc-pwCVDZ-PP	83,7	-7,0%	84,3	-6,3%	83,4	-7,3%
cc-pwCVTZ-PP	83,8	-6,9%	84,4	-6,2%	83,4	-7,3%
cc-pwCVQZ-PP	83,8	-6,9%	84,5	-6,1%	83,4	-7,3%
aug-cc-pVDZ-PP	83,8	-6,9%	84,3	-6,3%	83,4	-7,3%
aug-cc-pVTZ-PP	83,7	-7,0%	84,5	-6,1%	83,3	-7,4%
aug-cc-pVQZ-PP	83,7	-7,0%	84,7	-5,9%	83,3	-7,4%
Def2-SV	83,6	-7,1%	83,9	-6,8%	84,3	-6,3%
Def2-SVP	83,7	-7,0%	84,2	-6,4%	84,4	-6,2%
Def2-TZVP	83,7	-7,0%	84,1	-6,6%	83,3	-7,4%
Def2-TZVPP	83,7	-7,0%	84,4	-6,2%	83,4	-7,3%
Def2-QZVP	83,9	-6,8%	84,5	-6,1%	83,5	-7,2%
Def2-QZVPP	83,9	-6,8%	84,8	-5,8%	83,5	-7,2%
LANL2MB	83,5	-7,2%	83,3	-7,4%	83,0	-7,8%
LANL2DZ	83,6	-7,1%	83,6	-7,1%	83,2	-7,6%
LANL08	83,6	-7,1%	83,6	-7,1%	83,2	-7,6%
LANL08(f)	83,6	-7,1%	83,9	-6,8%	83,3	-7,4%
SDD	83,7	-7,0%	83,7	-7,0%	83,3	-7,4%
SBKJC-VDZ	83,5	-7,2%	83,8	-6,9%	83,2	-7,6%
DZQ	83,7	-7,0%	84,4	-6,2%	83,3	-7,4%
Bases completas						
3-21G ^a	83,3	-7,4%	84,4	-6,2%	83,8	-6,9%
DZP ^b	83,8	-6,9%	85,5	-5,0%	83,9	-6,8%
ADZP ^c	84,1	-6,6%	85,4	-5,1%	84,4	-6,2%
UGBS ^d	83,5	-7,2%	83,8	-6,9%	-	-
mDZP ^e	83,1	-7,7%	84,0	-6,7%	83,0	-7,8%
kPd-ADZP ^e	84,6	-6,0%	85,0	-5,6%	85,0	-5,6%
Experimental^f	90,0					

^aBases obtidas em <https://bse.pnl.gov/bse/portal>; ²⁷ ^bBase DZP obtida por Barros e colaboradores²¹; ^cBase ADZP obtida por de Oliveira e colaboradores²²; ^dUGBS obtida por Jorge e colaboradores²³⁻²⁵; ^ePresente trabalho. ^fValor experimental encontrado na ref.[10]. Fonte: ELABORADA PELO PRÓPRIO AUTOR

Tabela S6. Valores calculados para a ligação de hidrogênio intramolecular N–H...–Cl (em Å) no cDDPd, considerando diferentes base para o Pd nos níveis HF, MP2 e B3LYP.

Bases	HF	MP2	B3LYP
ECP^a			
cc-pVDZ-PP	2,92	2,84	2,88
cc-pVTZ-PP	2,92	2,83	2,88
cc-pVQZ-PP	2,91	2,81	2,87
cc-pwCVDZ-PP	2,92	2,84	2,88
cc-pwCVTZ-PP	2,92	2,83	2,88
cc-pwCVQZ-PP	2,91	2,81	2,87
aug-cc-pVDZ-PP	2,92	2,83	2,88
aug-cc-pVTZ-PP	2,91	2,82	2,87
aug-cc-pVQZ-PP	2,91	2,80	2,86
Def2-SV	2,93	2,88	2,48
Def2-SVP	2,92	2,86	2,47
Def2-TZVP	2,92	2,84	2,88
Def2-TZVPP	2,91	2,83	2,87
Def2-QZVP	2,92	2,83	2,88
Def2-QZVPP	2,92	2,83	2,87
LANL2MB	2,93	2,88	2,89
LANL2DZ	2,93	2,87	2,89
LANL08	2,93	2,87	2,89
LANL08(f)	2,92	2,84	2,88
SDD	2,93	2,86	2,89
SBKJC-VDZ	2,93	2,88	2,89
DZQ	2,92	2,83	2,88
Bases completas			
3-21G ^a	2,96	2,49	2,48
DZP ^b	2,83	2,39	2,64
ADZP ^c	2,86	2,39	2,41
UGBS ^d	2,95	2,90	-
mDZP ^e	2,90	2,84	2,46
kPd-ADZP ^e	2,86	2,54	2,42

^aBases obtidas em <https://bse.pnl.gov/bse/portal>; ²⁷ ^bBase DZP obtida por Barros e colaboradores²¹; ^cBase ADZP obtida por de Oliveira e colaboradores²²; ^dUGBS obtida por Jorge e colaboradores²³⁻²⁵; ^ePresente trabalho. Fonte: ELABORADA PELO PRÓPRIO AUTOR

Tabela S7. Valores calculados para o grau de trigonalidade (τ) para a geometria do estado de transição para o processo de hidrólise do cDDP, considerando diferentes base para o Pd nos níveis HF, MP2 e B3LYP.

Bases	HF	MP2	B3LYP
ECP^a			
cc-pVDZ-PP	0,39	0,39	0,39
cc-pVTZ-PP	0,38	0,36	0,40
cc-pVQZ-PP	0,38	0,35	0,40
cc-pwCVDZ-PP	0,39	0,40	0,40
cc-pwCVTZ-PP	0,38	0,36	0,40
cc-pwCVQZ-PP	0,38	0,36	0,40
aug-cc-pVDZ-PP	0,38	0,36	0,40
aug-cc-pVTZ-PP	0,37	0,35	0,40
aug-cc-pVQZ-PP	0,38	0,35	0,41
Def2-SV	0,39	0,39	0,40
Def2-SVP	0,39	0,39	0,40
Def2-TZVP	0,39	0,40	0,40
Def2-TZVPP	0,39	0,39	0,40
Def2-QZVP	0,38	0,36	0,40
Def2-QZVPP	0,39	0,36	0,41
LANL2MB	0,39	0,43	0,41
LANL2DZ	0,38	0,38	0,39
LANL08	0,39	0,40	0,40
LANL08(f)	0,39	0,41	0,40
SDD	0,40	0,38	0,40
SBKJC-VDZ	0,38	0,39	0,39
DZQ	0,36	0,35	0,39
Bases completas			
3-21G ^a	0,37	0,40	0,38
DZP ^b	0,43	0,44	0,45
ADZP ^c	0,42	0,41	0,45
UGBS ^d	0,37	-	-
mDZP ^e	0,37	0,40	0,38
kPd-ADZP ^e	0,46	0,50	0,44

^aBases obtidas em <https://bse.pnl.gov/bse/portal>; ²⁷ ^bBase DZP obtida por Barros e colaboradores²¹; ^cBase ADZP obtida por de Oliveira e colaboradores²²; ^dUGBS obtida por Jorge e colaboradores²³⁻²⁵; ^ePresente trabalho. Fonte: ELABORADA PELO PRÓPRIO AUTOR

Tabela S8. Valores calculados para a distância de ligação Pd-O (em Å) para a geometria do estado de transição para o processo de hidrólise do cDDP, considerando diferentes base para o Pd nos níveis HF, MP2 e B3LYP.

Bases	HF	MP2	B3LYP
ECP^a			
cc-pVDZ-PP	2,41	2,30	2,37
cc-pVTZ-PP	2,41	2,29	2,37
cc-pVQZ-PP	2,41	2,28	2,36
cc-pwCVDZ-PP	2,41	2,30	2,37
cc-pwCVTZ-PP	2,41	2,28	2,37
cc-pwCVQZ-PP	2,40	2,27	2,36
aug-cc-pVDZ-PP	2,40	2,29	2,36
aug-cc-pVTZ-PP	2,41	2,27	2,37
aug-cc-pVQZ-PP	2,40	2,25	2,36
Def2-SV	2,40	2,31	2,37
Def2-SVP	2,40	2,29	2,37
Def2-TZVP	2,40	2,30	2,37
Def2-TZVPP	2,40	2,29	2,36
Def2-QZVP	2,40	2,28	2,36
Def2-QZVPP	2,40	2,26	2,36
LANL2MB	2,40	2,39	2,40
LANL2DZ	2,41	2,34	2,38
LANL08	2,41	2,34	2,37
LANL08(f)	2,41	2,32	2,37
SDD	2,41	2,32	2,37
SBKJC-VDZ	2,41	2,33	2,37
DZQ	2,40	2,29	2,37
Bases completas			
3-21G ^a	2,41	2,31	2,37
DZP ^b	2,38	2,24	2,34
ADZP ^c	2,41	-	-
UGBS ^d	2,40	2,31	2,36
mDZP ^e	2,31	2,25	2,30
kPd-ADZP ^e	2,41	2,31	2,37

^aBases obtidas em <https://bse.pnl.gov/bse/portal>; ²⁷ ^bBase DZP obtida por Barros e colaboradores²¹; ^cBase ADZP obtida por de Oliveira e colaboradores²²; ^dUGBS obtida por Jorge e colaboradores²³⁻²⁵; ^ePresente trabalho. Fonte: ELABORADA PELO PRÓPRIO AUTOR

Tabela S9. Valores calculados para a distância de ligação Pd-Cl (em Å) para a geometria do estado de transição para o processo de hidrólise do cDDP, considerando diferentes base para o Pd nos níveis HF, MP2 e B3LYP.

Bases	HF	MP2	B3LYP
ECP^a			
cc-pVDZ-PP	2,75	2,65	2,77
cc-pVTZ-PP	2,75	2,63	2,76
cc-pVQZ-PP	2,75	2,61	2,76
cc-pwCVDZ-PP	2,75	2,65	2,77
cc-pwCVTZ-PP	2,75	2,62	2,76
cc-pwCVQZ-PP	2,75	2,60	2,76
aug-cc-pVDZ-PP	2,75	2,63	2,77
aug-cc-pVTZ-PP	2,75	2,60	2,76
aug-cc-pVQZ-PP	2,75	2,57	2,75
Def2-SV	2,77	2,70	2,79
Def2-SVP	2,77	2,67	2,78
Def2-TZVP	2,76	2,66	2,77
Def2-TZVPP	2,75	2,64	2,76
Def2-QZVP	2,75	2,61	2,76
Def2-QZVPP	2,75	2,60	2,75
LANL2MB	2,75	2,73	2,80
LANL2DZ	2,77	2,68	2,80
LANL08	2,77	2,70	2,79
LANL08(f)	2,76	2,67	2,78
SDD	2,76	2,68	2,77
SBKJC-VDZ	2,77	2,69	2,79
DZQ	2,76	2,63	2,77
Bases completas			
3-21G ^a	2,76	2,73	2,80
DZP ^b	2,76	2,64	2,74
ADZP ^c	2,74	2,61	2,73
UGBS ^d	2,78	-	-
mDZP ^e	2,78	2,70	2,81
kPd-ADZP ^e	2,69	2,58	2,71

^aBases obtidas em <https://bse.pnl.gov/bse/portal>; ²⁷ ^bBase DZP obtida por Barros e colaboradores²¹; ^cBase ADZP obtida por de Oliveira e colaboradores²²; ^dUGBS obtida por Jorge e colaboradores²³⁻²⁵; ^ePresente trabalho. Fonte: ELABORADA PELO PRÓPRIO AUTOR

Tabela S10. Valores calculados para a barreira de energia (em kcal.mol⁻¹) para o processo de hidrólise do cDDPd, considerando diferentes bases para p Pd nos níveis HF, MP2 e B3LYP.

Bases	HF	MP2	B3LYP
ECP^a			
cc-pVDZ-PP	17,73	23,59	20,33
cc-pVTZ-PP	18,11	26,02	20,76
cc-pVQZ-PP	18,47	27,39	20,84
cc-pwCVDZ-PP	17,74	23,89	20,46
cc-pwCVTZ-PP	18,13	25,81	20,74
cc-pwCVQZ-PP	18,43	27,19	20,79
aug-cc-pVDZ-PP	18,61	26,59	20,83
aug-cc-pVTZ-PP	18,51	27,74	20,89
aug-cc-pVQZ-PP	18,36	27,88	20,70
Def2-SV	18,25	22,74	20,59
Def2-SVP	18,26	23,35	20,71
Def2-TZVP	17,51	23,59	20,21
Def2-TZVPP	17,86	25,75	20,47
Def2-QZVP	18,36	26,95	20,87
Def2-QZVPP	18,06	26,37	20,56
LANL2MB	17,24	16,08	18,90
LANL2DZ	17,40	20,03	19,48
LANL08	17,53	22,87	19,96
LANL08(f)	17,45	23,56	19,99
SDD	17,68	22,10	20,26
SBKJC-VDZ	17,10	21,90	19,53
DZQ	18,12	25,89	20,18
Bases completas			
3-21G ^a	13,16	16,22	15,21
DZP ^b	22,16	27,08	22,55
ADZP ^c	23,78	28,62	22,96
UGBS ^d	15,68	-	-
mDZP ^e	15,23	23,41	17,11
kPd-ADZP ^e	14,96	15,18	16,94
Ref. CCSD ^f		18,56	
Valor esperado		16,34	

^aBases obtidas em <https://bse.pnl.gov/bse/portal>; ²⁷ ^bBase DZP obtida por Barros e colaboradores²¹; ^cBase ADZP obtida por de Oliveira e colaboradores²²; ^dUGBS obtida por Jorge e colaboradores²³⁻²⁵; ^ePresente trabalho. ^fValor obtido por Burda e colaboradores⁷. Fonte: ELABORADA PELO PRÓPRIO AUTOR

Tabela S11. Valores calculados para a constante de velocidade (k , $M^{-1}.s^{-1}$) para o processo de hidrólise do cDDPd, considerando diferentes bases para o Pd nos níveis HF, MP2 e B3LYP.

Bases	HF	MP2	B3LYP
ECP^a			
cc-pVDZ-PP	6,43x10 ⁻¹	3,26x10 ⁻⁵	8,02x10 ⁻³
cc-pVTZ-PP	3,38x10 ⁻¹	5,49x10 ⁻⁷	3,86x10 ⁻³
cc-pVQZ-PP	1,84x10 ⁻¹	5,38x10 ⁻⁸	3,37x10 ⁻³
cc-pwCVDZ-PP	6,32x10 ⁻¹	1,97x10 ⁻⁵	6,48x10 ⁻³
cc-pwCVTZ-PP	3,30x10 ⁻¹	7,78x10 ⁻⁷	4,04x10 ⁻³
cc-pwCVQZ-PP	1,97x10 ⁻¹	7,56x10 ⁻⁸	3,69x10 ⁻³
aug-cc-pVDZ-PP	1,47x10 ⁻¹	2,10x10 ⁻⁷	3,43x10 ⁻³
aug-cc-pVTZ-PP	1,73x10 ⁻¹	2,98x10 ⁻⁸	3,10x10 ⁻³
aug-cc-pVQZ-PP	2,22x10 ⁻¹	2,36x10 ⁻⁸	4,31x10 ⁻³
Def2-SV	2,68x10 ⁻¹	1,38x10 ⁻⁴	5,16x10 ⁻³
Def2-SVP	2,64x10 ⁻¹	4,91x10 ⁻⁵	4,26x10 ⁻³
Def2-TZVP	9,31x10 ⁻¹	3,28x10 ⁻⁵	9,86x10 ⁻³
Def2-TZVPP	5,13x10 ⁻¹	8,59x10 ⁻⁷	6,32x10 ⁻³
Def2-QZVP	2,21x10 ⁻¹	1,13x10 ⁻⁷	3,23x10 ⁻³
Def2-QZVPP	3,72x10 ⁻¹	3,02x10 ⁻⁷	5,48x10 ⁻³
LANL2MB	1,46x10 ⁰	1,04x10 ¹	9,00x10 ⁻²
LANL2DZ	1,12x10 ⁰	1,33x10 ⁻²	3,34x10 ⁻²
LANL08	9,01x10 ⁻¹	1,10x10 ⁻⁴	1,50x10 ⁻²
LANL08(f)	1,03x10 ⁰	3,48x10 ⁻⁵	1,41x10 ⁻²
SDD	7,05x10 ⁻¹	4,07x10 ⁻⁴	9,08x10 ⁻³
SBKJC-VDZ	1,86x10 ⁰	5,72x10 ⁻⁴	3,10x10 ⁻²
DZQ	3,35x10 ⁻¹	6,79x10 ⁻⁷	1,04x10 ⁻²
Bases completas			
3-21G ^a	1,44x10 ³	8,20x10 ⁰	4,47x10 ¹
DZP ^b	3,67x10 ⁻⁴	9,11x10 ⁻⁸	1,90x10 ⁻⁴
ADZP ^c	2,38x10 ⁻⁵	6,86x10 ⁻⁹	9,54x10 ⁻⁵
UGBS ^d	2,04x10 ¹	-	-
mDZP ^e	4,34x10 ¹	4,47x10 ⁻⁵	1,82x10 ⁰
kPd-ADZP ^e	6,85x10 ¹	4,76 x10 ¹	2,45x10 ⁰
Ref. CCSD ^f		1,60x10⁻¹	
Valor esperado		6,71x10⁰	

^aBases obtidas em <https://bse.pnl.gov/bse/portal>; ²⁷ ^bBase DZP obtida por Barros e colaboradores²¹; ^cBase ADZP obtida por de Oliveira e colaboradores²²; ^dUGBS obtida por Jorge e colaboradores²³⁻²⁵; ^ePresente trabalho. ^fValor obtido por Burda e colaboradores⁷. Fonte: ELABORADA PELO PRÓPRIO AUTOR

10 O PAPEL DA BASE E DO NÍVEL DE TEORIA NA PREVISÃO DO DESLOCAMENTO QUÍMICO DE ^{195}Pt – UM ESTUDO ABRANGENTE

Neste trabalho foi conduzido um extensivo estudo *ab initio* à respeito da importância do nível de teoria, do conjunto de funções de base, da estrutura, efeitos do solvente e relativístico na previsão do deslocamento químico de ^{195}Pt . Somado a isso, propomos novos conjuntos de funções de base Gaussianas, relativísticas, nomeadas como NMR-TZPP-DKH para os átomos de H-He, Li-Ne, Na-Ar, K-Ca, Ga-Kr, Rb-Sr, In-Xe e Pt. Foram realizados cálculos não-relativísticos e relativísticos, em fase gasosa e solução, foram testados 24 funcionais DFT, 33 bases para os átomos ligantes, 7 bases para o átomo de Pt e 4 aproximações relativísticas. Os resultados sugerem que as estruturas otimizadas devem ser obtidas no nível B3LYP/LANL2DZ(Pt)/Def2-TZVPP(Ligantes)/IEFPCM-UFF e os cálculos de RMN devem ser realizados no nível GIAO-B3LYP(DKHSO)/NMR-TZPP-DKH/IEFPCM-UFF. Para uma vasta classe de complexos estudados neste trabalho, 73 complexos, com valores de $\delta^{195}\text{Pt}$ variando de -1552 ppm a -3779 ppm, os valores calculados com o protocolo aqui proposto apresentaram um desvio absoluto médio de 156 ppm, que é considerado um excelente resultado. Assim, concluímos que as novas bases aqui propostas, NMR-TZPP-DKH, se apresentam como uma alternativa acessível para a previsão do deslocamento químico em RMN de ^{195}Pt .

10.1 INTRODUÇÃO

Desde que Rosenberg¹ descobriu as propriedades antitumorais da *cis*-diaminodicloroplatina(II) (cisplatina) em 1969, que o interesse em complexos de platina com potencial atividade antitumoral se originou. Desde então, a cisplatina é uma das três drogas mais usadas no tratamento do câncer². É usada em 32 dos 78 regimes de tratamento listados no Martindale³ em combinação com outras drogas⁴. Contudo, devido a vários efeitos colaterais tais como neurotoxicidade, nefrotoxicidade e ao surgimento de resistência^{5,6} a busca por novos análogos da cisplatina mais seletivos e menos tóxicos é contínua⁷.

Devido ao forte desenvolvimento nas últimas décadas, a espectroscopia de RMN tem desempenhado um papel chave na descoberta e desenho de novas drogas⁸. Além de ser amplamente usada na caracterização de novas estruturas, a RMN também tem sido usada na

otimização de alvos dos complexos, na elucidação dos mecanismos de reação^{8,9}, assim como em estudos de biomarcadores e biossensores¹⁰. Os primeiros estudos envolvendo a RMN de ¹⁹⁵Pt datam da década de 1960¹¹. A ¹⁹⁵Pt é o único isótopo ativo da platina na espectroscopia de RMN¹² e tem as propriedades adequadas para uso em RMN: número quântico de spin $I = 1/2$, sensibilidade relativa de $9,94 \times 10^{-3}$ (¹H:1.00), constante giromagnética $\gamma = 5,768 \times 10^7 \text{ rad T}^{-1} \text{ s}^{-1}$ e abundância isotópica natural de 33,7%¹²⁻¹⁵. O núcleo de ¹⁹⁵Pt tem uma ampla faixa de valores na espectroscopia de RMN, aproximadamente 15.000 ppm, de +8.000 a -7.000 ppm, com relação a $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ ^{11,15}. A química da platina é muito sensível a natureza dos ligantes na esfera de coordenação e altera consideravelmente dependendo do estado de oxidação do metal^{11,12}. A interação entre metal e ligante desempenha um importante papel na constante de blindagem magnética da platina. Quando um ligante doa densidade eletrônica para o metal através de uma ligação dativa σ ($\text{L} \rightarrow \text{Pt}$), a densidade eletrônica do metal aumenta, mas se uma retrodoação π forte ocorre ($\text{L} \leftarrow \text{Pt}$), a densidade eletrônica é reduzida no metal e aumentada no ligante¹⁶. Somada a alta sensibilidade dos ligantes, o modo de coordenação (*cis* ou *trans*) e o número de ligantes dependendo do estado de oxidação da Pt, também desempenham um importante papel para o deslocamento químico¹¹. Além disso, o deslocamento químico da platina é muito sensível aos efeitos do solvente e da temperatura¹¹.

Considerando todos os fatores que afetam o núcleo de ¹⁹⁵Pt em RMN, a previsão teórica do deslocamento químico de ¹⁹⁵Pt chemical torna-se uma tarefa extremamente difícil, uma vez que devemos considerar os vários fatores que podem influenciar a precisão dos cálculos: correlação eletrônica¹⁷, efeitos do solvente¹⁸ e efeitos relativísticos¹⁹. Apesar das dificuldades na previsão teórica do deslocamento químico de ¹⁹⁵Pt, alguns estudos teóricos são encontrados na literatura^{16,17,20-31}. Gilbert e Ziegler²⁹ apresentaram cálculos DFT com correções relativísticas (usando os métodos Pauli e ZORA (aproximação relativística regular de ordem zero)) para uma série de complexos de Pt(II). Seus cálculos apresentaram um bom acordo com os valores experimentais com um RMS de 315 ppm (Pauli) e de 330 ppm (ZORA). Além disso, eles mostraram as contribuições dos termos paramagnético, diamagnético e relativístico spin-órbita para a constante de blindagem do núcleo ¹⁹⁵Pt. Gabano e colaboradores³⁰ apresentaram uma aproximação quimiométrica para prever o deslocamento químico de ¹⁹⁵Pt. Por meio de um algoritmo de redes neurais artificiais (ANN) os autores construíram um modelo para a previsão do deslocamento químico dos complexos de platina com base em suas propriedades moleculares. Para uma série de 185 complexos de Pt(II) o modelo ANN foi aplicado com sucesso. Sterzel e Autschbach²³ mostraram a alta sensibilidade dos deslocamentos químicos

calculados com relação aos parâmetros estruturais. Eles também mostram que a inclusão explícita das interações soluto-solvente no nível da mecânica quântica é importante para se obter bons resultados. Autschbach e Zheng²¹ apresentaram uma investigação sobre o papel do orbital 5d no deslocamento químico de Pt em RMN. Eles realizaram cálculos com uma versão modificada do pacote computacional ADF usando a aproximação ZORA. Burger e colaboradores²² realizaram uma investigação teórica sistemática do $\delta^{195}\text{Pt}$ para uma série de ânions $[\text{PtX}_n\text{Y}_{6-n}]^{-2}$ ($X=\text{Cl}^-$, Br^- e $\text{Y} = \text{F}^-$, I^-). Seu estudo foi realizado usando o programa ADF e as propriedades de RMN foram calculadas no nível DFT com a correção relativística ZORA (incluindo termos spin-órbita) e usando o modelo contínuo COSMO para incluir os efeitos do solvente. Eles obtiveram bons resultados para o deslocamento químico da platina considerando uma série de 46 complexos de platina aniônicos (desvio absoluto médio de 233 ppm). Truflandier e colaboradores²⁸ apresentaram o efeito do solvente no deslocamento químico de ^{195}Pt na cisplatina e em seus derivados usando modelos de solvatação implícito e explícito. Os resultados demonstraram que a combinação de cálculos aiMD Carr-Parrinello com cálculos relativísticos ZORA (incluindo termos spin-órbita) levam a resultados satisfatórios com desvio menor que 5% para o deslocamento químico de ^{195}Pt . Sutter e Autschbach¹⁶ conduziram um estudo teórico para uma série de parâmetros de RMN para complexos de platina com o ligante azido (N_3^-). Eles realizaram cálculos DFT com o programa ADF. Efeitos relativísticos foram considerados por meio da aproximação ZORA incluindo os efeitos do acoplamento spin-órbita e o modelo COSMO para o efeito do solvente. Para uma série de 5 complexos no nível revPBE/QZ4P/TZ2P, eles obtiveram bons resultados para o $\delta^{195}\text{Pt}$ com um desvio absoluto médio de 430 ppm. Recentemente, Marek e colaboradores²⁴ apresentaram uma metodologia para otimizar a geometria e calcular as constantes de blindagem de RMN para complexos de Pt(IV) octaédricos com bases de ácidos nucleicos modificadas. Entretanto, somente para os núcleos de ^{13}C e ^{15}N os deslocamentos químicos foram calculados. Apesar disso, eles mostraram a importância dos efeitos do solvente e relativístico para a previsão dos parâmetros de RMN, mesmo para núcleos leves. Mais recentemente, Tsipis e Karapetsas²⁶, apresentaram um protocolo DFT não-relativístico para a previsão do deslocamento químico de ^{195}Pt . Para uma série de complexos de Pt(II) e Pt(IV), o deslocamentos químicos de ^{195}Pt foram calculados empregando o protocolo não-relativístico GIAO-PBE0/SARC-ZORA(Pt)U6-31+G(d)(Ligands)/PCM no programa GAUSSIAN. Os resultados apresentados são de excelente qualidade, apesar dos autores afirmarem que o acordo dos $\delta^{195}\text{Pt}$ calculados com o experimento serem devido à uma compensação de erro. Isto foi parcialmente justificado devido

ao maior papel do efeito do solvente na estrutura que deve superar os efeitos relativísticos. Independente disso, o protocolo proposto por Tshipis e Karapetsas é uma boa alternativa para se calcular o deslocamento químico de ^{195}Pt com um baixo custo computacional.

No presente estudo uma análise completa dos aspectos relevantes envolvidos na previsão do deslocamento químico em RMN de ^{195}Pt é conduzido. Cálculos não-relativísticos e relativísticos foram empregados em esquemas de cálculo distintos para se buscar o método mais preciso a ser usado nos cálculos teóricos de RMN do núcleo de ^{195}Pt . Somado aos métodos existentes, novas bases Gaussianas relativísticas, NMR-TZPP-DKH, foram construídas para os átomos de H-He, Li-Ne, Na-Ar, K-Ca, Ga-Kr, Rb-Sr, In-Xe e Pt e testadas para previsões de RMN de ^{195}Pt .

10.2 METODOLOGIA TEÓRICA

Cálculos DFT foram realizados usando o programa GAUSSIAN09 Revisão A.02³². As geometrias de todas as moléculas estudadas neste trabalho foram totalmente otimizadas e caracterizadas como pontos estacionários na superfície de energia potencial (PES) através de cálculos de frequência harmônica em cada nível de teoria aqui especificado.

Os deslocamentos químicos de RMN foram calculados usando a geometria otimizada através do método GIAO^{33,34}. Para o cálculo dos deslocamentos químicos (δ) a equação abaixo foi usada^{35,36}:

$$\delta = \frac{(\sigma_{\text{ref}} - \sigma)}{(1 - \sigma_{\text{ref}})} \approx \sigma_{\text{ref}} - \sigma \quad (1)$$

onde σ_{ref} é a constante de blindagem da referência interna e σ é a constante de blindagem da molécula de interesse. A aproximação é válida para valores pequenos de σ_{ref} . Por conveniência, foi usada a forma aproximada (1) neste trabalho. Para núcleos pesados tal como ^{195}Pt negligenciar a blindagem da referência no denominador pode levar a mudanças no deslocamento químico na ordem de 1%, que é muito menor que as variações nos deslocamentos químicos com relação ao modelo computacional. As constantes de blindagem e os deslocamentos químicos são dados em ppm e foram calculados usando a equação (1) com relação a referência $[\text{PtCl}_6]^{-2}$ em D_2O .

Os efeitos do solvente foram considerados em todos os cálculos, otimização de geometria e cálculos de RMN, usando o método IEFPCM³⁷.

Os efeitos relativísticos foram incorporados nos cálculos por meios de quatro diferentes aproximações: aproximação relativística escalar Douglas-Kroll-Hess de ordem 0 (DKH0), aproximação relativística escalar Douglas-Kroll-Hess de segunda ordem (DKH2), aproximação relativística escalar Douglas-Kroll-Hess de quarta ordem incluindo termos spin-órbita (DKHSO) e aproximação relativística escalar RESC (RESC)³⁸⁻⁴⁴.

Os cálculos foram realizados usando-se distintos funcionais DFT: SVWN⁴⁵, mPWLYP^{46,47}, mPWPBE^{46,48}, mPWPW91^{46,49}, OLYP⁵⁰, BLYP^{47,51}, BPW91^{49,51}, PBEPBE⁴⁸, τ -HCTH⁵², VSXC⁵³, BMK⁵⁴, B97-2⁵⁵, mPW1LYP^{46,47}, mPW1PW91^{46,49}, mPW3PBE^{46,48}, O3LYP⁵⁶, B3LYP^{47,57,58}, B3PW91^{49,57}, PBE1PBE^{56,59}, ω B97⁶⁰, LC-BLYP^{47,51,61}, LC- ω PBE⁶², M06⁶³ e cam-B3LYP⁶⁴ (Tabela 1). As bases usadas para todos os átomos estão listadas na Tabela 2, incluindo as bases propostas neste trabalho, NMR-TZPP-DKH.

Tabela 1. Funcionais DFT usados neste estudo.

LDA	GGA	meta-GGA	Híbrido	Dispersão
SVWN	mPWLYP	VSXC	mPW1LYP	ω B97
	mPWPBE	BMK	mPW1PW91	LC-BLYP
	mPWPW91	B97-2	mPW3PBE	LC- ω PBE
	OLYP		O3LYP	M06
	BLYP		B3LYP	cam-B3LYP
	BPW91		B3PW91	
	PBEPBE		PBE1PBE	
	τ -HCTH			

Fonte: ELABORADA PELO PRÓPRIO AUTOR

10.2.1 Desenvolvimento da base

Novas bases Gaussianas DKH, completas, contraídas relativisticamente para os átomos de H-He, Li-Ne, Na-Ar, K-Ca, Ga-Kr, Rb-Sr, In-Xe e Pt foram construídas neste trabalho. Estas bases foram desenvolvidas de forma a se calcular propriedades moleculares onde é essencial

uma descrição precisa tanto dos elétrons de valência como dos elétrons de caroço, tal como na RMN.

Tabela 2. Bases Gaussianas não-relativísticas e relativísticas usadas para todos os átomos.

Duplo-zeta	Triplo-zeta	Quádruplo-zeta	Tipo
Não-relativísticas - Ligantes			
6-31G	6-311G	-	Pople ^a
6-31G(d)	6-311G(d)	-	Pople ^a
6-31+G(d)	6-311+G(d)	-	Pople ^a
6-31+G(2d)	6-311+G(2d)	-	Pople ^a
6-31+G(2df)	6-311+G(2df)	-	Pople ^a
cc-pVDZ	cc-pVTZ	-	Dunning ^a
aug-cc-pVDZ	aug-cc-pVTZ	-	Dunning ^a
Def2-SVP	Def2-TZVPP	-	Ahlrichs ^a
DZP	TZP	QZP	Jorge ^b
ADZP	ATZP	AQZP	Jorge ^b
Não-relativísticas - Platina			
DZP	-	-	Jorge ^b
mDZP	-	-	Paschoal ^c
LANL2DZ	-	-	Hay and Wadt ^a
-	Def2-TZVPP	-	Ahlrich ^a
Relativísticas - Ligantes			
DZP-DKH	TZP-DKH	QZP-DKH	Jorge ^b
ADZP-DKH	ATZP-DKH	AQZP-DKH	Jorge ^b
cc-pVDZ-DK	cc-pVTZ-DK		Peterson ^a
aug-cc-pVDZ-DK	aug-cc-pVTZ-DK		Peterson ^a
	NMR-TZPP-DKH		Present paper
Relativísticas - Platina			
DZP-DKH	-	-	Jorge ^b
-	SARC-ZORA	-	Neese ^a
-	NMR-TZPP-DKH	-	Present paper

^aBases encontradas em <http://bse.pnl.gov/bse/portal>⁷¹; Bases obtidas por Jorge e colaboradores⁷²⁻⁸⁴ e ^cPaschoal e colaboradores⁸⁵. Fonte: ELABORADA PELO PRÓPRIO AUTOR

Tabela 3. Configuração eletrônica do estado fundamental para cada átomo considerado neste estudo

Átomos	Configuração	Estado	Átomos	Configuração	Estado
₁ H	1s ¹	² S _{1/2}	₁₉ K	[Ar]4s ¹	² S _{1/2}
₂ He	1s ²	¹ S ₀	₂₀ Ca	[Ar]4s ²	¹ S ₀
₃ Li	1s ² 2s ¹	² S _{1/2}	₃₁ Ga	[Ar]3d ¹⁰ 4s ² 4p ¹	² P _{1/2}
₄ Be	1s ² 2s ²	¹ S ₀	₃₂ Ge	[Ar]3d ¹⁰ 4s ² 4p ²	³ P ₀
₅ B	1s ² 2s ² 2p ¹	² P _{1/2}	₃₃ As	[Ar]3d ¹⁰ 4s ² 4p ³	⁴ S _{3/2}
₆ C	1s ² 2s ² 2p ²	³ P ₀	₃₄ Se	[Ar]3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁴	³ P ₂
₇ N	1s ² 2s ² 2p ³	⁴ S _{3/2}	₃₅ Br	[Ar]3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁵	² P _{3/2}
₈ O	1s ² 2s ² 2p ⁴	³ P ₂	₃₆ Kr	[Ar]3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁶	¹ S ₀
₉ F	1s ² 2s ² 2p ⁵	² P _{3/2}	₃₇ Rb	[Kr]5s ¹	² S _{1/2}
₁₀ Ne	1s ² 2s ² 2p ⁶	¹ S ₀	₃₈ Sr	[Kr]5s ²	¹ S ₀
₁₁ Na	1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ¹	² S _{1/2}	₄₉ In	[Kr]4d ¹⁰ 5s ² 5p ¹	² P _{1/2}
₁₂ Mg	1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ²	¹ S ₀	₅₀ Sn	[Kr]4d ¹⁰ 5s ² 5p ²	³ P ₀
₁₃ Al	1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ¹	² P _{1/2}	₅₁ Sb	[Kr]4d ¹⁰ 5s ² 5p ³	⁴ S _{3/2}
₁₄ Si	1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ²	³ P ₀	₅₂ Te	[Kr]4d ¹⁰ 5s ² 5p ⁴	³ P ₂
₁₅ P	1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ³	⁴ S _{3/2}	₅₃ I	[Kr]4d ¹⁰ 5s ² 5p ⁵	² P _{3/2}
₁₆ S	1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁴	³ P ₂	₅₄ Xe	[Kr]4d ¹⁰ 5s ² 5p ⁶	¹ S ₀
₁₇ Cl	1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁵	² P _{3/2}	₇₈ Pt	[Xe]4f ¹⁴ 5d ⁹ 6s ¹	³ D ₃
₁₈ Ar	1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁶	¹ S ₀			

Fonte: ELABORADA PELO PRÓPRIO AUTOR

O procedimento adotado para a construção da base segue o mesmo protocolo usado por Neese e colaboradores⁶⁵⁻⁶⁷ com algumas modificações propostas. Abaixo, o procedimento completo para o desenvolvimento da base é esquematicamente apresentado:

1. Primeiramente, os expoentes máximos por momento angular α_l ($l = s, p, d, f$) foram determinados de acordo com a equação (2):

$$\alpha_l = k_l \frac{2f_l^2}{\pi(r_l)^2} \quad (2)$$

Tabela 4. Valores radiais esperados ($\langle r_l \rangle$, em Bohr) determinados a partir de cálculos numéricos MCDF usando o programa GRASP90.

Átomos	$\langle r_s \rangle$	$\langle r_p \rangle$	$\langle r_d \rangle$	$\langle r_f \rangle$
H	1,499973400	-	-	-
He	0,927223300	-	-	-
Li	0,573048530	-	-	-
Be	0,414891360	-	-	-
B	0,325736530	2,204614500	-	-
C	0,268264720	1,742042600	-	-
N	0,228075710	1,445804100	-	-
O	0,198370030	1,237914400	-	-
F	0,175508750	1,083247800	-	-
Ne	0,157365220	0,963352520	-	-
Na	0,142566270	0,796727660	-	-
Mg	0,130275550	0,683246020	-	-
Al	0,119913010	0,598743110	-	-
Si	0,111058370	0,533563380	-	-
P	0,103405330	0,481582110	-	-
S	0,096725054	0,439051200	-	-
Cl	0,090843177	0,403544070	-	-
Ar	0,085624546	0,373053690	-	-
K	0,080960530	0,347043380	-	-
Ca	0,076767784	0,324377010	-	-
Ga	0,048576067	0,188220190	0,78838860	-
Ge	0,046977946	0,181193790	0,72146734	-
As	0,045476506	0,174641330	0,66741217	-
Se	0,044063066	0,168515510	0,62232586	-
Br	0,042729927	0,162775250	0,58386168	-
Kr	0,041470312	0,157384130	0,55048955	-
Rb	0,040278016	0,152310910	0,52078152	-
Sr	0,039147706	0,147527130	0,49430911	-
In	0,029705707	0,108557230	0,32120403	-
Sn	0,029047956	0,105905630	0,31148963	-
Sb	0,028414990	0,103361230	0,30234423	-
Te	0,027805384	0,100917320	0,29371747	-
I	0,027217710	0,098567730	0,28556512	-
Xe	0,026650822	0,096306782	0,27784804	-
Pt	0,017149960	0,059140982	0,16771982	0,50860345

Fonte: ELABORADA PELO PRÓPRIO AUTOR

onde \mathbf{f}_l tem os valores 1, 4/3, 8/5 e 64/35, e \mathbf{k}_l tem os valores 1000, 100, 33 e 10 para as funções s, p, d, e f, respectivamente. $\langle r_l \rangle$ ($l = s, p, d, f$) os valores radiais esperados, obtidos a partir de cálculos numéricos, usando o método de Dirac-Fock Multiconfiguracional (MCDF), para os átomos no estado fundamental (Tabela 3). Estes cálculos foram realizados usando o programa

GRASP90⁶⁸. Os valores radiais esperados são apresentados na Tabela 4 e os expoentes máximos por momento angular são apresentandos na Tabela 5.

Tabela 5. Expoentes máximos por momento angular (α_l , em Bohr⁻²) usados no desenvolvimento da base NMR-TZPP-DKH.

Atoms	α_s	α_p	α_d	α_f
H	282,952156333090	-	-	-
He	740,476789898990	-	-	-
Li	1938,64066093683	-	-	-
Be	3698,37837673510	-	-	-
B	5999,94392789177	23,2858597400602	-	-
C	8846,12353391750	37,2940933931704	-	-
N	12238,3269689590	54,1425482486954	-	-
O	16178,1182314232	73,8543986696091	-	-
F	20667,2444707645	96,4499406668461	-	-
Ne	25707,6640864843	121,951492739873	-	-
Na	31321,7882062675	178,294442601278	-	-
Mg	37510,6242965580	242,439497447181	-	-
Al	44273,8728850149	315,701422325933	-	-
Si	51615,1902970292	397,544332209017	-	-
P	59538,0043013517	487,996723151500	-	-
S	68045,9311288506	587,120519822969	-	-
Cl	77142,8171643825	694,985360568515	-	-
Ar	86832,7508045278	813,232854922897	-	-
K	97125,5380804180	939,701818408268	-	-
Ca	108024,462565608	1075,61651952108	-	-
Ga	269795,949467113	3194,66395153676	86,5273407140598	-
Ge	288464,300807374	3447,23569341747	103,323872881955	-
As	307826,456351107	3710,76571989537	120,738502480645	-
Se	327891,906565205	3985,45434090047	138,866769429536	-
Br	348670,995115554	4271,50436123164	157,766242822167	-
Kr	370173,663818035	4569,15321048500	177,474462647000	-
Rb	392413,538871747	4878,60403261144	198,300084142550	-
Sr	415400,951303001	5200,12530516786	220,108492415919	-
In	721440,197342146	9603,73327671673	521,281193644755	-
Sn	754482,145507175	10090,6583042438	554,302506505741	-
Sb	788469,880369889	10593,5679984705	588,343091831980	-
Te	823421,739133200	11112,8685886149	623,411014015678	-
I	859363,607413965	11648,9850075240	659,513527911096	-
Xe	896311,370071247	12202,3605463664	696,657557998873	-
Pt	2164481,60896527	32357,9152575654	1911,90035078584	82,2896809794193

Fonte: ELABORADA PELO PRÓPRIO AUTOR

2. Depois de determinados os expoentes máximos, séries descendentes de primitivas foram geradas de acordo com a equação (3):

$$\xi_i = \alpha_i \chi^{-i} \quad (\text{onde } i \text{ é um positivo inteiro}) \quad (3)$$

Os valores de χ são determinados para cada momento angular (s, p, d ou f) para cada período da tabela periódica como visto na Tabela 6.

Tabela 6. Valores de χ determinados para cada momento angular (s, p, d ou f) dentro de cada período da tabela periódica.

Período	χ_s	χ_p	χ_d	χ_f
H-He	3,25	-	-	-
Li-Ne	3,00	3,25	-	-
Na-Ar	2,75	3,00	-	-
K-Ca	2,50	2,75	-	-
Ga-Kr	2,50	2,75	3,00	-
Rb-Sr, In-Xe	2,25	2,50	2,75	-
Pt	2,00	2,25	2,50	2,75

Fonte: ELABORADA PELO PRÓPRIO AUTOR

3. A base foi contraída como uma base de caráter triplo-zeta. Somente a primeira função de cada momento angular foi contraída. Os coeficientes de contração foram obtidos a partir dos orbitais calculados no nível UHF com correções relativísticas pelo método DKH2. Estes cálculos foram realizados no programa GAUSSIAN 09, revisão A.02³².

4. Após a contração, as bases foram balanceadas com a adição de dois conjuntos de funções de polarização. Os expoentes das funções de polarização foram ajustados manualmente para minimizar a energia atômica no nível UHF(DKH2) na presença de um campo elétrico ($z = 0,01$ a.u.)⁶⁹.

Assim, as novas bases apresentadas aqui têm um caráter triplo-zeta duplamente polarizadas e foram nomeadas como NMR-TZPP-DKH. Os esquemas de contração da base NMR-TZPP-DKH são mostrados na Tabela 7, incluindo o número de funções primitivas (GTO) e contraídas (CTGO).

Tabela 7. Bases Gaussianas atômicas NMR-TZPP-DKH propostas neste trabalho.

Átomos		GTO	CGTO
H-He	(7s2p) → [3s2p]	13	9
Li-Ne	(11s6p2d) → [6s3p2d]	39	25
Na-Ar	(15s10p2d) → [9s6p2d]	55	37
K-Ca	(18s13p2d) → [12s9p2d]	67	49
Ga-Kr	(18s13p6d2f) → [12s9p3d2f]	101	68
Rb-Sr, In-Xe	(22s16p9d2f) → [15s12p6d2f]	129	95
Pt	(26s18p13d6f2g) → [18s12p9d3f2g]	203	136

Fonte: ELABORADA PELO PRÓPRIO AUTOR

10.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Inicialmente, três sistemas modelo foram escolhidos para teste: a cisplatina (*cis*-[Pt(NH₃)₂Cl₂]) e seus análogos de Br (*cis*-[Pt(NH₃)₂Br₂]) e I (*cis*-[Pt(NH₃)₂I₂]). Estes sistemas foram usados para se avaliar todos os efeitos que influenciam a previsão teórica do deslocamento químico de ¹⁹⁵Pt: efeitos relativísticos e do solvente, estruturas, funcionais DFT e funções de base. Depois de definirmos o melhor protocolo de cálculo para a previsão do $\delta^{195}\text{Pt}$, o aplicamos para um conjunto de complexos de platina com dados experimentais encontrados na literatura de forma a validarmos a metodologia.

10.3.1 Cálculos não-relativísticos

É de reconhecida importância a necessidade de se incluir os efeitos relativísticos na previsão teórica das propriedades de RMN de núcleos pesados, tal como o núcleo de ¹⁹⁵Pt. Contudo, começamos este estudo apresentando resultados a partir de cálculos não-relativísticos, desta forma mostramos a importância dos efeitos relativísticos no deslocamento químico de ¹⁹⁵Pt.

Cálculos não-relativísticos foram realizados para os sistemas modelo: *cis*-[Pt(NH₃)₂Cl₂] (DMSO), *cis*-[Pt(NH₃)₂Br₂] (DMSO) e *cis*-[Pt(NH₃)₂I₂] (DMF). As estruturas destes complexos foram otimizadas no nível B3LYP/LANL2DZ(Pt)/Def2-TZVPP(Ligantes)/IEFPCM-UFF. As propriedades de RMN foram calculadas no nível GIAO-B3LYP/IEFPCM-UFF e as bases

completas para a Pt, DZP (NRel), mDZP (NRel) e SARC-ZORA (Rel), foram usadas em combinação com bases não-relativísticas ,DZP, ADZP, TZP, ATZP, QZP e AQZP, para os átomos ligantes, os resultados são mostrados na Tabela 8.

Tabela 8. Cálculos não-relativísticos para o deslocamento químico em RMN do núcleo de ^{195}Pt para os complexos de *cis*-[Pt(NH₃)₂Cl₂], *cis*-[Pt(NH₃)₂Br₂] e *cis*-[Pt(NH₃)₂I₂] no nível GIAO-Funcional DFT/Base da Pt/Base dos Ligantes/IEFPCM-UFF. As geometrias foram otimizadas no nível B3LYP/LANL2DZ/Def2-TZVPP/IEFPCM-UFF.

Funcional	Pt	Ligantes	<i>cis</i> -[Pt(NH ₃) ₂ Cl ₂]	<i>cis</i> -[Pt(NH ₃) ₂ Br ₂]	<i>cis</i> -[Pt(NH ₃) ₂ I ₂]
B3LYP	DZP	DZP	-750	-646	-654
B3LYP	DZP	ADZP	-1097	-2012	-1559
B3LYP	DZP	TZP	-1063	-964	-910
B3LYP	DZP	ATZP	-1484	-1500	-1506
B3LYP	DZP	QZP	-1165	-1045	-1134
B3LYP	DZP	AQZP	-1405	-1420	-1520
B3LYP	mDZP	DZP	-231	-304	-336
B3LYP	mDZP	ADZP	-979	-1695	-1431
B3LYP	mDZP	TZP	-730	-797	-766
B3LYP	mDZP	ATZP	-1375	-1384	-1417
B3LYP	mDZP	QZP	-1071	-996	-1142
B3LYP	mDZP	AQZP	-1212	-1159	-1293
B3LYP	SARC-ZORA	DZP	-1054	-1453	-2096
B3LYP	SARC-ZORA	ADZP	-831	-1243	-1866
B3LYP	SARC-ZORA	TZP	-1006	-1346	-1762
B3LYP	SARC-ZORA	ATZP	-869	-1270	-1598
B3LYP	SARC-ZORA	QZP	-934	-1352	-2286
B3LYP	SARC-ZORA	AQZP	-862	-1265	-2205
B3LYP	SARC-ZORA	6-31+G(d)	-871	-1247	-2105
PBE0	SARC-ZORA	6-31+G(d)	-47	-719	-1553
	Experimental		-2168 ^a	-2410 ^b	-3264 ^c

Os $\delta^{195}\text{Pt}$ estão em ppm. Valores experimentais obtidos a partir da: ^aRef. [86], ^bRef. [87] e ^cRef. [88]. Fonte:

ELABORADA PELO PRÓPRIO AUTOR

A partir dos resultados podemos observar que independente da base usada, para metal e ligantes, os valores calculados estão muito distantes daqueles observados experimentalmente, com desvios de 684-1937 ppm, 398-2106 ppm e 978-2928 ppm para os análogos de Cl, Br e I, respectivamente.

Apesar dos resultados ruins obtidos a partir de cálculos não-relativísticos Tsipis e Karapetsas²⁶ apresentaram um protocolo não-relativístico para a previsão do deslocamento químico de ¹⁹⁵Pt empregando o nível GIAO-PBE0/SARC-ZORA(Pt)U6-31+G(d)(Ligantes)/PCM. Os autores obtiveram excelentes resultados, apesar dos mesmos atribuírem o bom acordo entre valores calculados e experimental à um cancelamento de erros.

Desta forma, a partir dos resultados apresentados, podemos concluir que a melhor alternativa para a previsão do deslocamento químico de ¹⁹⁵Pt é a inclusão dos efeitos relativísticos nos cálculos como mostraremos nas próximas seções.

10.3.2 Cálculos relativísticos

Nesta seção, avaliamos a influência da inclusão dos efeitos relativísticos na previsão do deslocamento químico de ¹⁹⁵Pt. Assim, cálculos relativísticos foram realizados para os sistemas modelo: *cis*-[Pt(NH₃)₂Cl₂] (DMSO), *cis*-[Pt(NH₃)₂Br₂] (DMSO) e *cis*-[Pt(NH₃)₂I₂] (DMF). As estruturas destes complexos foram otimizadas no nível B3LYP/LANL2DZ(Pt)/Def2-TZVPP(Ligantes)/IEFPCM-UFF. As propriedades de RMN foram calculadas no nível GIAO-B3LYP(DKHSO)/IEFPCM-UFF e as bases relativísticas completas para a Pt, DZP-DKH e SARC-ZORA, foram usadas em combinação com as bases relativísticas DZP-DKH, ADZP-DKH, TZP-DKH, ATZP-DKH, QZP-DKH, AQZP-DKH, cc-pVDZ-DK, cc-pVTZ-DK, aug-cc-pVDZ-DK e aug-cc-pVTZ-DK para os átomos dos ligantes. Somado a isso, a base NMR-TZPP-DKH desenvolvida neste trabalho foi usada nestes cálculos. Os resultados são apresentados na Tabela 9.

Primeiramente, vamos analisar os resultados obtidos com as bases DZP-DKH e SARC-ZORA. Observamos uma melhora significativa dos valores calculados quando comparados com os resultados obtidos sem a inclusão dos efeitos relativísticos, entretanto, os desvios absolutos ainda são muito grandes. Os melhores resultados para cada base da Pt foram: DZP-DKH/ADZP-DKH, desvio absoluto de 244 ppm (Cl), 514 ppm (Br) e 522 ppm (I), e SARC-ZORA/AQZP-DKH, desvio absoluto de 207 ppm (Cl), 207 ppm (Br) e 114 ppm (I). Se

analisarmos os complexos separadamente podemos observar um desvio de 100 ppm (Cl) para DZP-DKH/QZP-DKH e 18 ppm (Br), para DZP-DKH/aug-cc-pVTZ-DK e 44 ppm (I) para SARC-ZORA/DZP-DKH.

Tabela 9. Deslocamento químico em RMN para o núcleo de ^{195}Pt NMR para os complexos de $\text{cis-}[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$, $\text{cis-}[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Br}_2]$ e $\text{cis-}[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{I}_2]$ no nível GIAO-B3LYP(DKHSO)/Base da Pt/Base dos Ligantes/IEFPCM-UFF. Geometrias otimizadas no nível B3LYP/LANL2DZ/Def2-TZVPP/IEFPCM-UFF.

Pt	Ligantes	$\text{cis-}[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$	$\text{cis-}[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Br}_2]$	$\text{cis-}[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{I}_2]$
DZP-DKH	DZP-DKH	-764	-544	-401
	ADZP-DKH	-1924	-1896	-2742
	TZP-DKH	-1634	-1470	-1223
	ATZP-DKH	-2946	-2894	-2787
	QZP-DKH	-2268	-2000	-1929
	AQZP-DKH	-3010	-2924	-2848
	cc-pVDZ-DK	-747	-663	-
	cc-pVTZ-DK	-1216	-1108	-
	aug-cc-pVDZ-DK	-1826	-1827	-
	aug-cc-pVTZ-DK	-2516	-2428	-
SARC-ZORA	DZP-DKH	-2697	-2885	-3308
	ADZP-DKH	-2419	-2663	-3031
	TZP-DKH	-2586	-2711	-2894
	ATZP-DKH	-2413	-2635	-2716
	QZP-DKH	-2481	-2724	-3480
	AQZP-DKH	-2375	-2617	-3378
	cc-pVDZ-DK	-2953	-3192	-
	cc-pVTZ-DK	-2637	-2864	-
	aug-cc-pVDZ-DK	-2449	-2671	-
	aug-cc-pVTZ-DK	-2400	-2620	-
NMR-TZPP-DKH	DZP-DKH	-2138	-2296	-2670
	ADZP-DKH	-2164	-2383	-2698
	TZP-DKH	-2235	-2373	-2505
	ATZP-DKH	-2196	-2396	-2445
	QZP-DKH	-2190	-2413	-3113
	AQZP-DKH	-2179	-2392	-3096
	cc-pVDZ-DK	-2245	-2457	-
	cc-pVTZ-DK	-2182	-2382	-
	aug-cc-pVDZ-DK	-2185	-2385	-
	aug-cc-pVTZ-DK	-2184	-2379	-
NMR-TZPP-DKH	NMR-TZPP-DKH	-2184	-2398	-3148
Experimental		-2168 ^a	-2410 ^b	-3264 ^c

Os $\delta^{195}\text{Pt}$ estão em ppm. Valores experimentais obtidos a partir da: ^aRef. [86], ^bRef. [87] e ^cRef. [88]. Fonte:

ELABORADA PELO PRÓPRIO AUTOR

Agora, quando a base NMR-TZPP-DKH é usada para a Pt os resultados mostram um excelente acordo com os valores experimentais. Os desvios absolutos foram de 11 ppm (Cl), 18

ppm (Br) e 168 ppm (I) para as bases NMR-TZPP-DKH/aug-cc-pVQZ-DK. Todos os valores calculados para os análogos de Cl e Br estão em acordo com os dados experimentais. Se a base NMR-TZPP-DKH também é usada para os átomos ligantes, os resultados se tornam ainda melhores com desvios absolutos de 16 ppm (Cl), 12 ppm (Br) e 116 ppm (I).

Assim, a inclusão dos efeitos relativísticos é de importância fundamental na previsão do deslocamento químico de ^{195}Pt . Além disso, pode ser visto que os valores calculados com a base NMR-TZPP-DKH para a Pt têm um melhor acordo com os valores experimentais que aqueles obtidos com as bases DZP-DKH e SARC-ZORA. Somado à isso, quando a base NMR-TZPP-DKH é usada para os átomos ligantes a qualidade dos resultados é melhorada. Deste modo, todos os cálculos nas próximas seções serão com a base NMR-TZPP-DKH para a Pt e átomos ligantes e com a inclusão dos efeitos relativísticos.

10.3.3 Aproximações Relativísticas

O programa GAUSSIAN09 nos permite usar quatro diferentes aproximações para se considerar os efeitos relativísticos: métodos DKH0, DKH2, DKHSO e RESC. Assim, cálculos relativísticos foram realizados para os sistemas modelo: *cis*-[Pt(NH₃)₂Cl₂] (DMSO), *cis*-[Pt(NH₃)₂Br₂] (DMSO) e *cis*-[Pt(NH₃)₂I₂] (DMF) de forma a se avaliar como cada modelo descreve as correções relativísticas no deslocamento químico de ^{195}Pt . As estruturas dos complexos foram otimizadas no nível B3LYP/LANL2DZ(Pt)/Def2-TZVPP(Ligantes)/IEFPCM-UFF. As propriedades de RMN foram calculadas no nível GIAO-B3LYP(aproximação relativística)/NMR-TZPP-DKH/IEFPCM-UFF. Os resultados calculados com cada aproximação relativística são dados na Tabela 10.

A partir dos resultados, nenhuma diferença significativa nos valores calculados é observada para cada aproximação. Somente os valores calculados usando a aproximação DKH0 diferem um pouco dos demais, mas todos os resultados apresentam um excelente acordo com os dados experimentais. Esta pequena variação nos resultados é esperada uma vez que todas as aproximações relativísticas consistem essencialmente de correções escalares, exceto o método DKHSO que inclui termos spin-órbita. Logo, em todos os cálculos a aproximação DKHSO será usada por ser a mais completa.

Tabela 10. Deslocamento químico em RMN para o núcleo de ^{195}Pt NMR para os complexos de $\text{cis-}[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$, $\text{cis-}[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Br}_2]$ e $\text{cis-}[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{I}_2]$ no nível GIAO-B3LYP(aproximação relativística)/NMR-TZPP-DKH/IEFPCM-UFF. Geometrias otimizadas no nível B3LYP/LANL2DZ/Def2-TZVPP/IEFPCM-UFF.

	$\text{cis-}[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$	$\text{cis-}[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Br}_2]$	$\text{cis-}[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{I}_2]$
RESC	-2193	-2402	-3141
DKH0	-2349	-2548	-3292
DKH2	-2207	-2416	-3158
DKHSO	-2184	-2398	-3148
Experimental	-2168 ^a	-2410 ^b	-3264 ^c

Os $\delta^{195}\text{Pt}$ estão em ppm. Valores experimentais obtidos a partir da: ^aRef. [86], ^bRef. [87] e ^cRef. [88]. Fonte: ELABORADA PELO PRÓPRIO AUTOR

10.3.4 Efeitos do solvente na estrutura

Nesta seção analisamos o efeito do solvente na estrutura e conseqüentemente como isto afeta o cálculo das propriedades de RMN. Dados de raios-X são encontrados apenas para a $\text{cis-}[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ ⁷⁰. Todavia, analisamos a estrutura dos outros dois complexos de referência também, $\text{cis-}[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Br}_2]$ e $\text{cis-}[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{I}_2]$. Deste modo, as estruturas destes complexos foram otimizadas no nível B3LYP/LANL2DZ(Pt)/Def2-TZVPP(Ligantes), em fase gasosa e com a inclusão dos efeitos do solvente usando o modelo IEFPCM-UFF. As propriedades de RMN foram calculadas no nível GIAO-B3LYP(DKHSO)/NMR-TZPP-DKH/IEFPCM-UFF. Os resultados calculados são mostrados na Tabela 11.

A partir dos resultados calculados pode ser observado que considerando a $\text{cis-}[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ e $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ o erro médio para os parâmetros estruturais otimizados foi de 5,2% em fase gasosa e de 2,9% em DMSO (IEFPCM-UFF). Foi observado que a distância de ligação Pt-N diminui (0,03 Å) e a ligação Pt-Cl aumenta (0,05 Å), assim como os ângulos the N-Pt-N e Cl-Pt-Cl diminuem (6,1° e 1,0°, respectivamente) e o ângulo N-Pt-Cl aumenta (3,6°). Esta pequena variação nas estruturas otimizados gera um desvio muito maior nos deslocamentos químicos calculados. O $\delta^{195}\text{Pt}$ calculado usando a estrutura em fase gasosa foi de -2476 ppm e usando a estrutura em DMSO (IEFPCM-UFF) é de -2184 ppm, em relação ao valor experimental temos um desvio absoluto de 308 ppm (erro de 14,2%) e 16 ppm (erro de 0,7%),

respectivamente A mesma tendência pode ser observada nas estruturas otimizadas dos complexos *cis*-[Pt(NH₃)₂Br₂] e *cis*-[Pt(NH₃)₂I₂]. Deste modo, o $\delta^{195}\text{Pt}$ calculado para o análogo de Br usando a estrutura em fase gasosa é de -2675 ppm (desvio absoluto de 265 ppm e erro de 11,0%) e usando a estrutura em DMSO (IEFPCM-UFF) é de -2398 (desvio absoluto de 12 ppm e erro de 0,5%). Para o análogo de I o $\delta^{195}\text{Pt}$ em fase gasosa é de -3438 ppm (desvio absoluto de 174 ppm e erro de 5,3%) e em DMF (IEFPCM-UFF) é de -3148 ppm (desvio absoluto de 116 ppm e erro de 3,6%).

Tabela 11. Parâmetros estruturais obtidos em fase gasosa e solução (IEFPCM-UFF) no nível B3LYP/LANL2DZ/Def2-TZVPP e deslocamento químico em RMN para o núcleo de ¹⁹⁵Pt calculado no nível GIAO-B3LYP(DKHSO)/NMR-TZPP-DKH/IEFPCM-UFF para os complexos de *cis*-[Pt(NH₃)₂Cl₂], *cis*-[Pt(NH₃)₂Br₂] e *cis*-[Pt(NH₃)₂I₂].

	[PtCl ₆] ⁻²		<i>cis</i> -[Pt(NH ₃) ₂ Cl ₂]				$\delta^{195}\text{Pt}$
	Pt-Cl	Pt-N	Pt-Cl	N-Pt-N	Cl-Pt-Cl	N-Pt-Cl	
Gas	2,40	2,11	2,31	98,5	95,5	83,0	-2476
DMSO	2,39	2,08	2,36	92,4	94,5	86,6	-2184
Expt.	2,39	2,01 ^a	2,33 ^a	87,0 ^a	91,9 ^a	90,3 ^a	-2168 ^b
	[PtCl ₆] ⁻²		<i>cis</i> -[Pt(NH ₃) ₂ Br ₂]				$\delta^{195}\text{Pt}$
	Pt-Cl	Pt-N	Pt-Br	N-Pt-N	Br-Pt-Br	N-Pt-Br	
Gas	2,40	2,12	2,45	96,6	94,9	84,2	-2675
DMSO	2,39	2,09	2,50	91,0	93,9	87,6	-2398
Expt.	2,39	-	-	-	-	-	-2410 ^c
	[PtCl ₆] ⁻²		<i>cis</i> -[Pt(NH ₃) ₂ I ₂]				$\delta^{195}\text{Pt}$
	Pt-Cl	Pt-N	Pt-I	N-Pt-N	I-Pt-I	N-Pt-I	
Gas	2,40	2,15	2,63	94,2	94,2	85,8	-3438
DMF	2,39	2,11	2,67	89,2	93,9	88,5	-3148
Expt.	2,39	-	-	-	-	-	-3264 ^d

Os comprimentos de ligação estão em (Å), os ângulos de ligação estão em (°) e o $\delta^{195}\text{Pt}$ está em (ppm). Valores experimentais obtidos a partir das: ^aRef. [70], ^bRef. [86], ^cRef. [87] and ^dRef. [88]. Fonte: ELABORADA PELO PRÓPRIO AUTOR

Assim, concluímos que as estruturas otimizadas em solução mostram um melhor acordo com os parâmetros estruturais e, posteriormente, fornecem um deslocamento químico mais

preciso. Com isso, em todos os cálculos de RMN usaremos apenas as estruturas otimizadas em solução.

10.3.5 Influência da base na otimização das estruturas

A previsão da estrutura é a primeira e mais importante etapa na química computacional, assim, uma análise do papel da base da Pt e dos ligantes na descrição das geometrias e posteriormente como isto influencia nas propriedades de RMN é fundamental. As bases usadas para a Pt e para os átomos ligantes são encontradas na Tabela 2. Parâmetros estruturais foram obtidos no nível B3LYP/Base da Pt/Base dos Ligantes/IEFPCM-UFF e o $\delta^{195}\text{Pt}$ foi calculado no nível GIAO-B3LYP(DKHSO)/NMR-TZPP-DKH/IEFPCM-UFF. Dados experimentais estão disponíveis apenas para a *cis*-[Pt(NH₃)₂Cl₂] no estado sólido. Assim, começamos analisando a *cis*-[Pt(NH₃)₂Cl₂] e depois outros análogos.

A partir dos resultados para o complexo *cis*-[Pt(NH₃)₂Cl₂], Tabela 12, pode ser visto que a ligação Pt-N é mais influenciada pela base da Pt. Quando um ECP é usado, os comprimentos de ligação estão entre 2,09 Å e 2,08 Å, para qualquer base dos ligantes, mas se usamos uma base completa para a Pt, a ligação Pt-N diminui para 2,04 Å - 2,05 Å. Uma tendência similar pode ser observada para a ligação Pt-Cl onde, em geral, quando usamos uma base completa para a Pt a ligação diminui, contudo a base dos ligantes influencia mais nessa ligação, no nível LANL2DZ/6-31G a ligação Pt-Cl é de 2,44 Å e no nível LANL2DZ/Def2-TZVPP é de 2,36 Å. Para compararmos a influência dos parâmetros estruturais no deslocamento químico de ¹⁹⁵Pt vamos considerar o desvio global dos parâmetros estruturais para *cis*-[Pt(NH₃)₂Cl₂] e [PtCl₆]⁻². A estrutura otimizada no nível LANL2DZ/6-31G apresenta um desvio global dos parâmetros estruturais de 4,3% e o deslocamento químico de ¹⁹⁵Pt calculado foi de -2727 ppm (desvio de 559 ppm com relação ao valor experimental). Todavia, no nível LANL2DZ/Def2-TZVPP, o desvio global dos parâmetros estruturais foi de 3,2% e o $\delta^{195}\text{Pt}$ calculado foi de -2184 ppm (desvio de apenas 16 ppm). Uma pequena variação de 1,1% no desvio global dos parâmetros estruturais gera uma diferença de 543 ppm no deslocamento químico. A partir destes resultados, comparando o melhor desvio global dos parâmetros estruturais de acordo com o desvio dos deslocamentos químicos calculados, os níveis escolhidos para serem testados na otimização de geometria do complexo *cis*-[Pt(NH₃)₂Br₂]

foram LANL2DZ/6-31+G(2d) (3,2% e 86 ppm), LANL2DZ/6-31+G(2df) (3,1% e 13 ppm) e LANL2DZ/Def2-TZVPP (3,2% e 16 ppm).

Tabela 12. Parâmetros estruturais obtidos no nível B3LYP/Base da Pt/Base dos Ligantes/IEFPCM-UFF para o complexo *cis*-[Pt(NH₃)₂Cl₂] e deslocamento químico para o núcleo de ¹⁹⁵Pt no nível GIAO-B3LYP(DKHSO)/NMR-TZPP-DKH/IEFPCM-UFF.

Bases		[PtCl ₆] ⁻²		<i>cis</i> -[Pt(NH ₃) ₂ Cl ₂]				δ ¹⁹⁵ Pt	
Pt	Ligantes	Pt-Cl	Pt-N	Pt-Cl	N-Pt-N	Cl-Pt-Cl	N-Pt-Cl		
LANL2DZ	6-31G	2,45	2,08	2,44	92,5	94,2	86,6	4,3%	-2727
LANL2DZ	6-31G(d)	2,41	2,08	2,39	92,1	94,3	86,8	3,6%	-2326
LANL2DZ	6-31+G(d)	2,41	2,08	2,39	91,7	93,9	87,2	3,3%	-2256
LANL2DZ	6-31+G(2d)	2,40	2,07	2,38	92,0	94,3	86,9	3,2%	-2254
LANL2DZ	6-31+G(2df)	2,39	2,08	2,36	92,0	94,3	86,9	3,1%	-2155
LANL2DZ	6-311G	2,45	2,08	2,46	92,2	93,5	87,2	4,0%	-2709
LANL2DZ	6-311G(d)	2,42	2,08	2,40	91,7	93,6	87,3	3,3%	-2386
LANL2DZ	6-311+G(d)	2,41	2,08	2,40	91,7	93,8	87,3	3,3%	-2336
LANL2DZ	6-311+G(2d)	2,40	2,07	2,38	91,8	94,0	87,1	3,1%	-2273
LANL2DZ	6-311+G(2df)	2,39	2,07	2,37	91,8	94,0	87,1	3,0%	-2176
LANL2DZ	cc-pVDZ	2,42	2,09	2,39	92,5	94,6	86,4	3,8%	-2329
LANL2DZ	cc-pVTZ	2,39	2,07	2,37	92,2	94,5	86,7	3,2%	-2227
LANL2DZ	aug-cc-pVDZ	2,40	2,07	2,38	92,1	94,4	86,8	3,3%	-2199
LANL2DZ	aug-cc-pVTZ	2,38	2,07	2,36	92,1	94,2	86,9	3,1%	-2092
LANL2DZ	Def2-SVP	2,41	2,09	2,38	93,2	95,2	85,8	4,1%	-2323
LANL2DZ	Def2-TZVPP	2,39	2,08	2,36	92,4	94,5	86,6	3,2%	-2184
SDD	6-31+G(2d)	2,39	2,08	2,37	91,9	94,3	86,9	3,2%	-2084
SDD	6-31+G(2df)	2,39	2,08	2,36	91,8	94,3	86,9	3,1%	-2004
SDD	Def2-TZVPP	2,39	2,08	2,36	92,2	94,4	86,7	3,2%	-2042
Def2-TZVPP	Def2-TZVPP	2,38	2,08	2,35	92,3	94,5	86,6	3,2%	-2016
DZP	6-31+G(2d)	2,37	2,05	2,34	91,2	94,8	87,5	2,7%	-1994
DZP	6-31+G(2df)	2,36	2,04	2,32	91,3	94,4	87,7	2,6%	-2054
DZP	Def2-TZVPP	2,36	2,05	2,33	92,3	94,4	86,6	2,9%	-2097
Experimental		2,39	2,01 ^a	2,33 ^a	87,0 ^a	91,9 ^a	90,3 ^a	0,0%	-2168 ^b

Os comprimentos de ligação estão em (Å), os ângulos de ligação estão em (°) e o δ¹⁹⁵Pt está em (ppm). Valores experimentais obtidos a partir das: ^aRef. [70], ^bRef. [86]. Fonte: ELABORADA PELO PRÓPRIO AUTOR

Tabela 13. Parâmetros estruturais obtidos no nível B3LYP/Base da Pt/Base dos Ligantes/IEFPCM-UFF para os complexos *cis*-[Pt(NH₃)₂Br₂] e *cis*-[Pt(NH₃)₂I₂] e deslocamento químico para o núcleo de ¹⁹⁵Pt calculado no nível GIAO-B3LYP(DKHSO)/NMR-TZPP-DKH/IEFPCM-UFF.

Bases		[PtCl ₆] ⁻²			<i>cis</i> -[Pt(NH ₃) ₂ Br ₂]			δ ¹⁹⁵ Pt	
Pt	Ligantes	Pt-Cl	Pt-N	Pt-Br	N-Pt-N	Br-Pt-Br	N-Pt-Br		
LANL2DZ	6-31+G(2d)	2,40	2,10	2,55	91,6	94,3	87,0	-2006	
LANL2DZ	6-31G+(2df)	2,39	2,09	2,49	91,3	93,7	87,5	-2434	
LANL2DZ	Def2-TZVPP	2,39	2,09	2,50	91,0	93,9	87,6	-2398	
Experimental		-	-	-	-	-	-	-2410 ^a	
Bases			[PtCl ₆] ⁻²			<i>cis</i> -[Pt(NH ₃) ₂ I ₂]			δ ¹⁹⁵ Pt
Pt	I	Ligantes	Pt-Cl	Pt-N	Pt-I	N-Pt-N	I-Pt-I	N-Pt-I	
LANL2DZ	LANL2DZ	6-31+G(2df)	2,39	2,10	2,73	89,5	93,9	88,3	-2673
LANL2DZ		Def2-TZVPP	2,39	2,11	2,11	2,67	89,2	93,9	88,5
Experimental			-	-	-	-	-	-	-3264 ^b

Os comprimentos de ligação estão em (Å), ângulos de ligação estão em (°) e o δ¹⁹⁵Pt está em (ppm). Valores experimentais obtidos a partir das: ^aRef. [87] and ^bRef. [88]. Fonte: ELABORADA PELO PRÓPRIO AUTOR

Os resultados calculados para o complexo *cis*-[Pt(NH₃)₂Br₂] são reportados na Tabela 13. Embora nenhum dado estrutural para este complexos esteja disponível, podemos fazer uma análise comparando os valores calculados. A distância Pt-N é menos afetada pela base dos ligantes utilizada, os valores otimizados são de 2,10 Å (LANL2DZ/6-31+G(2d)) e 2,09 Å (LANL2DZ/6-31+G(2df) e LANL2DZ/Def2-TZVPP). Contudo, a ligação Pt-Cl é mais afetada pela base dos ligantes e pode ser visto que a adição de uma função f na base do Br, presente nas bases 6-31+G(2df) e Def2-TZVPP, gera uma diminuição na ligação Pt-Cl, de 2,55 Å (LANL2DZ/6-31+G(2d)) para 2,49 Å (LANL2DZ/6-31+G(2df)) e 2,50 Å (LANL2DZ/Def2-TZVPP). Esta variação no comprimento de ligação Pt-Cl afeta diretamente os deslocamentos químicos de ¹⁹⁵Pt, a partir da estrutura otimizada no nível LANL2DZ/6-31+G(2d) o δ¹⁹⁵Pt calculado foi de -2006 ppm (desvio de 404 ppm do valor experimental), já nos níveis LANL2DZ/6-31+G(2df) e LANL2DZ/Def2-TZVPP os δ¹⁹⁵Pt foram de -2434 ppm (desvio de 24 ppm) e -2398 (desvio de 12 ppm), respectivamente.

Finalmente, reportamos os resultados para o complexo *cis*-[Pt(NH₃)₂I₂], Tabela 13. Para o átomo de I a base 6-31+G(2df) não está disponível. Assim, testamos os esquemas LANL2DZ(Pt, I)/6-31+G(2df)(outros átomos ligantes) e LANL2DZ(Pt)/Def2-TZVPP(ligantes). Os valores calculados para a ligação Pt-N variam somente 0,01 Å, 2,10 Å no

nível LANL2DZ(Pt,I)/6-31+G(2df) e 2,11 Å no nível LANL2DZ/Def2-TZVPP. Todavia, a ligação Pt-I varia em 0,06 Å, 2,73 Å no nível LANL2DZ(Pt,I)/6-31+G(2df) e 2,67 Å no nível LANL2DZ/Def2-TZVPP. Esta diferença influencia de forma significativa nos deslocamentos químicos de ^{195}Pt calculados. Com as estruturas otimizadas no nível LANL2DZ(Pt,I)/6-31+G(2df) o $\delta^{195}\text{Pt}$ calculado foi de -2673 ppm (desvio de 591 ppm em relação ao valor experimental), já com as estruturas no nível LANL2DZ/Def2-TZVPP o $\delta^{195}\text{Pt}$ calculado foi de -3148 ppm (desvio de 116 ppm).

Assim, conclui-se que o nível B3LYP/LANL2DZ(Pt)/Def2-TZVPP(ligantes)/IEFPCM-UFF é a melhor alternativa para se otimizar as estruturas.

10.3.6 Influência dos funcionais DFT no cálculo do deslocamento químico de ^{195}Pt

Definimos que as geometrias dos complexos devem ser otimizadas no nível B3LYP/Def2-TZVPP/IEFPCM-UFF e as propriedades de RMN devem ser calculadas no nível GIAO-Funcional DFT(DKHSO)/NMR-TZPP-DKH/IEFPCM-UFF.

Deste modo, vamos examinar a influência do funcional DFT na previsão do deslocamento químico de ^{195}Pt . Assim, cálculos GIAO-DFT foram realizados para os complexos *cis*-[Pt(NH₃)₂Cl₂] (DMSO), *cis*-[Pt(NH₃)₂Br₂] (DMSO) e *cis*-[Pt(NH₃)₂I₂] (DMF). Os cálculos de RMN foram realizados com os funcionais DFT encontrados na Tabela 1 e os resultados calculados estão apresentados na Tabela 14.

A partir dos resultados podemos observar que os deslocamentos químicos de ^{195}Pt calculados com os funcionais LDA, GGA, de dispersão e meta-GGA BMK mostram grandes desvios a partir dos valores experimentais. Em geral, os funcionais meta-GGA VSXC e B972 e os funcionais híbridos apresentam bons resultados para o deslocamento químico de ^{195}Pt . Os melhores resultados foram encontrados com os funcionais mPW1LYP e B3LYP, com estes funcionais o desvio absoluto a partir dos valores experimentais foram de 67 ppm (Cl), 40 ppm (Br) e 61 ppm (I) no nível mPW1LYP e 16 ppm (Cl), 12 ppm (Br) e 116 ppm (I) no nível B3LYP. Se considerarmos o desvio absoluto médio para os três complexos, encontramos 56 ppm no nível mPW1LYP e 48 ppm no nível B3LYP, nos dando uma excelente qualidade de resultados.

Tabela 14. Deslocamento químico em RMN para o núcleo de ^{195}Pt NMR calculado para os complexos $\text{cis-}[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$, $\text{cis-}[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Br}_2]$ e $\text{cis-}[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{I}_2]$ no nível GIAO-Funcional DFT(DKHSO)/NMR-TZPP-DKH/IEFPCM-UFF. Geometrias otimizadas no nível B3LYP/LANL2DZ/Def2-TZVPP/IEFPCM-UFF.

Funcionais DFT		$\text{cis-}[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$		$\text{cis-}[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Br}_2]$		$\text{cis-}[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{I}_2]$	
		$\delta^{195}\text{Pt}$	$\delta^{195}\text{Pt}$	$\delta^{195}\text{Pt}$	$\delta^{195}\text{Pt}$	$\delta^{195}\text{Pt}$	$\delta^{195}\text{Pt}$
LDA	SVWN	-1834	334	-2022	388	-2727	537
	mPWLYP	-1646	522	-1881	529	-2620	644
GGA	mPWPBE	-1867	301	-2079	331	-2790	474
	mPWPW91	-1867	301	-2082	328	-2797	467
	OLYP	-1720	448	-1980	430	-2714	550
	BLYP	-1716	452	-1942	468	-2680	584
	BPW91	-1928	240	-2136	274	-2849	415
	PBEPBE	-1840	328	-2060	350	-2774	490
	τ -HCTH	-1744	424	-2035	375	-2777	487
	VSXC	-2386	218	-2617	207	-3310	46
meta-GGA	BMK	-3213	1045	-3414	1004	-4204	940
	B972	-2320	152	-2539	129	-3282	18
Híbrido	mPW1LYP	-2235	67	-2450	40	-3203	61
	mPW1PW91	-2436	268	-2634	224	-3360	96
	mPW3PBE	-2304	136	-2506	96	-3233	31
	O3LYP	-1995	173	-2242	168	-2986	278
	B3LYP	-2184	16	-2398	12	-3148	116
	B3PW91	-2341	173	-2541	131	-3268	4
	PBE1PBE	-2425	257	-2626	216	-3350	86
	ω -B97	-3323	1155	-3526	1116	-4239	975
Dispersão	LC-BLYP	-3114	946	-3218	808	-3898	634
	LC- ω PBE	-3197	1029	-3342	932	-4016	752
	M06	-2577	409	-2801	391	-3515	251
	cam-B3LYP	-2664	496	-2843	433	-3571	307
Experimental		-2184^a		-2410^b		-3264^c	

Os valores de $\delta^{195}\text{Pt}$ estão em (ppm). Valores experimentais obtidos a partir das: ^aRef. [86], ^bRef. [87] and ^cRef. [88]. Fonte: ELABORADA PELO PRÓPRIO AUTOR

Como os resultados no nível B3LYP fornecem um menor desvio absoluto médio, o manteremos como o funcional mais adequado para a previsão do deslocamento químico de ^{195}Pt .

Assim, após todas as análises, concluímos que o melhor esquema de cálculo para a otimização de geometria foi B3LYP/Def2-TZVPP/IEFPCM-UFF e para o cálculo do deslocamento químico em RMN de ^{195}Pt foi GIAO-B3LYP(DKHSO)/NMR-TZPP-DKH/IEFPCM-UFF.

10.3.7 Aplicações

Depois de testarmos os vários parâmetros que influenciam a previsão do deslocamento químico em RMN do núcleo de ^{195}Pt NMR e a base desenvolvida neste estudo, aplicamos as conclusões para um conjunto de 73 complexos de Pt(II). Todas as geometrias foram otimizadas no nível B3LYP/Def2-TZVPP/IEFPCM-UFF e os cálculos de RMN foram realizados no nível GIAO-B3LYP(DKHSO)/NMR-TZPP-DKH/IEFPCM-UFF. Os resultados são apresentados nas Tabelas 15, 16, 17 e 18 e nas Figuras 1 e 2.

A Tabela 15 apresenta os resultados para complexos do tipo $[\text{PtN}_2\text{Cl}_2]$. O deslocamento químico de ^{195}Pt para estes complexos são encontrados na faixa de -1825 ppm a -2433 ppm.

Os valores calculados apresentam um excelente acordo com os dados experimentais, com um desvio absoluto que varia de 6 ppm a 375 ppm. Se considerarmos todos os complexos, o desvio absoluto médio é de 130 ppm. Os maiores desvios foram encontrados para os complexos coordenados em trans.

Valores calculados para complexos do tipo $[\text{Pt}(\text{X})(\text{Y})\text{DMSO}]^z$ são apresentados na Tabela 16. Neste caso, temos complexos neutros, carregados positivamente e negativamente. Os ligantes X, Y são N, Cl, Br, I e H_2O dependendo do complexo. Para estes complexos pode ser observado um desvio absoluto médio de 300 ppm, temos desvios de 149 ppm a 490 ppm. Em geral, podemos considerar que os valores calculados mostram um bom acordo com os dados experimentais, principalmente se considerarmos que para os complexos carregados a forma como os efeitos do solvente são incluídos é de grande importância.

Tabela 15. $\delta^{195}\text{Pt}$ para complexos do tipo $[\text{PtN}_2\text{Cl}_2]$ calculados no nível GIAO-B3LYP(DKHSO)/NMR-TZPP-DKH/IEFPCM-UFF. Geometrias otimizadas no nível B3LYP/LANL2DZ/Def2-TZVPP/IEFPCM-UFF.

Complexos de Pt(II)	Solvente	Calculado	Experimental	Desvio
<i>cis</i> -Pt(NH ₃) ₂ Cl ₂	DMSO	-2184	-2168 ^a	16
<i>cis</i> -Pt(en)Cl ₂	DMSO	-2351	-2345 ^b	6
<i>cis</i> -Pt(N,N'-(Me) ₂ en)Cl ₂	DMSO	-2341	-2433 ^a	92
<i>cis</i> -Pt(N-(Me) ₂ en)Cl ₂	DMSO	-2257	-2355 ^a	98
<i>cis</i> -Pt(N,N'-(Me) ₄ en)Cl ₂	DMSO	-2081	-2386 ^a	305
<i>cis</i> -Pt(cba)NH ₃ Cl ₂	DMSO	-2296	-2219 ^c	77
<i>cis</i> -Pt(cba) ₂ Cl ₂	DMF	-2294	-2235 ^c	59
<i>trans</i> -Pt(cba) ₂ Cl ₂	DMF	-2505	-2225 ^c	280
<i>cis</i> -Pt(MeNH ₂) ₂ Cl ₂	DMF	-2318	-2222 ^c	96
<i>cis</i> -Pt(Me ₂ NH) ₂ Cl ₂	DMF	-2123	-2188 ^c	65
<i>trans</i> -Pt(Me ₂ NH) ₂ Cl ₂	DMF	-2325	-2181 ^c	144
[Pt(MeNH ₂)Cl ₃] ⁻	DMF	-1713	-1842 ^c	129
[Pt(EtNH ₂)Cl ₃] ⁻	DMF	-1777	-1850 ^c	73
[Pt(cba)Cl ₃] ⁻	DMF	-1798	-1852 ^c	54
[Pt(cpa)Cl ₃] ⁻	DMF	-1737	-1847 ^c	110
[Pt(Me ₂ NH)Cl ₃] ⁻	DMF	-1705	-1825 ^c	120
<i>cis</i> -Pt(py) ₂ Cl ₂	CDCl ₃	-1990	-1998 ^d	8
<i>trans</i> -Pt(py) ₂ Cl ₂	CDCl ₃	-2219	-1948 ^d	271
<i>cis</i> -Pt(2,4-lutidine)Cl ₂	CDCl ₃	-2076	-2014 ^d	62
<i>trans</i> -Pt(2,4-lutidine)Cl ₂	CDCl ₃	-2304	-1960 ^d	344
<i>cis</i> -Pt(3,5-lutidine)Cl ₂	CDCl ₃	-2033	-2011 ^d	22
<i>trans</i> -Pt(3,5-lutidine)Cl ₂	CDCl ₃	-2214	-1958 ^d	256
<i>cis</i> -Pt(3-picoline)Cl ₂	CDCl ₃	-2001	-2008 ^d	7
<i>trans</i> -Pt(3-picoline)Cl ₂	CDCl ₃	-2217	-1955 ^d	262
<i>cis</i> -Pt(2-picoline)Cl ₂	CDCl ₃	-2016	-2021 ^d	5
<i>trans</i> -Pt(2-picoline)Cl ₂	CDCl ₃	-2348	-1973 ^d	375
<i>cis</i> -Pt(4-picoline)Cl ₂	CDCl ₃	-1988	-2003 ^d	15
<i>trans</i> -Pt(4-picoline)Cl ₂	CDCl ₃	-2246	-1948 ^d	298
Desvio absoluto médio				130

Os valores de $\delta^{195}\text{Pt}$ estão em (ppm). Valores experimentais obtidos a partir das: ^aRef. [86], ^bRef. [89], ^cRef. [88] e ^dRef. [90]. Fonte: ELABORADA PELO PRÓPRIO AUTOR

Tabela 16. $\delta^{195}\text{Pt}$ para complexos do tipo $[\text{Pt}(\text{X})(\text{Y})\text{DMSO}]^z$ calculados no nível GIAO-B3LYP(DKHSO)/NMR-TZPP-DKH/IEFPCM-UFF. Geometrias otimizadas no nível B3LYP/LANL2DZ/Def2-TZVPP/IEFPCM-UFF.

Complexos de Pt(II)	Solvente	Calculado	Experimental	Desvio
<i>cis</i> - $[\text{Pt}(\text{NH}_3)(\text{SOMe}_2)_2(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$	DMSO	-3575	-3426 ^a	149
<i>trans</i> - $[\text{Pt}(\text{NH}_3)(\text{SOMe}_2)_2(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$	DMSO	-3099	-2965 ^a	134
<i>cis</i> - $[\text{Pt}(\text{NH}_3)(\text{SOMe}_2)_2\text{Cl}]^+$	DMSO	-3866	-3487 ^a	379
<i>cis</i> - $[\text{Pt}(\text{NH}_3)(\text{SOMe}_2)_2\text{Br}]^+$	DMSO	-4086	-3613 ^a	473
<i>cis</i> - $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{SOMe}_2)\text{Br}]^+$	DMSO	-3545	-3315 ^a	230
<i>trans</i> - $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{SOMe}_2)\text{Br}]^+$	DMSO	-3645	-3218 ^a	427
$[\text{Pt}(\text{en})(\text{SOMe}_2)\text{I}]^+$	DMSO	-4149	-3779 ^a	370
$[\text{Pt}(\text{en})(\text{SOMe}_2)\text{Cl}]^+$	DMSO	-3675	-3307 ^a	368
$[\text{Pt}(\text{SOMe}_2)\text{Cl}_3]^-$	DMSO	-3186	-2969 ^a	217
$[\text{Pt}(\text{SOMe}_2)\text{Br}_3]^-$	DMSO	-3763	-3617 ^a	146
<i>cis</i> - $\text{Pt}(\text{SOMe}_2)_2\text{Cl}_2$	DMSO	-3949	-3459 ^a	490
<i>trans</i> - $\text{Pt}(\text{SOMe}_2)_2\text{Cl}_2$	DMSO	-3861	-3650 ^a	211
Desvio absoluto médio				300

Os valores de $\delta^{195}\text{Pt}$ estão em (ppm). Valores experimentais obtidos a partir da ^aRef. [89]. Fonte: ELABORADA PELO PRÓPRIO AUTOR

Na Tabela 17 encontramos os resultados para o complexo *cis*- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Br}_2]$ e para complexos do tipo $[\text{PtN}_2\text{I}_2]$ e na Tabela 18 para complexos do tipo $[\text{PtN}_2\text{O}_2]$. Assim como para os valores calculados para os complexos do tipo $[\text{PtN}_2\text{Cl}_2]$, os valores calculados apresentam um excelente acordo com os dados experimentais, com desvios absolutos de 7 ppm a 259 ppm e de 11 ppm a 324 ppm, respectivamente, com desvios absolutos médios de 131 ppm e 116 ppm, respectivamente.

As Figuras 1 e 2 representam graficamente os valores calculados com relação aos valores experimentais para todos os 73 complexos analisados. Considerando todos os complexos podemos observar que para uma faixa de -1552 ppm a -3779 ppm temos um desvio absoluto médio de 156 ppm. A partir dos dados representados na Figura 2, confirmamos o excelente acordo do $\delta^{195}\text{Pt}$ calculado com os valores experimentais, com $R^2 = 0,9311$.

Tabela 17. $\delta^{195}\text{Pt}$ para complexos do tipo $[\text{PtN}_2(\text{X}=\text{Br},\text{I})_2]$ calculados no nível GIAO-B3LYP(DKHSO)/NMR-TZPP-DKH/IEFPCM-UFF. Geometrias otimizadas no nível B3LYP/LANL2DZ/Def2-TZVPP/IEFPCM-UFF.

Complexos do Pt(II)	Solvente	Calculado	Experimental	Desvio
<i>cis</i> -Pt(NH ₃) ₂ Br ₂	DMSO	-2398	-2410 ^a	12
<i>cis</i> -Pt(NH ₃) ₂ I ₂	DMF	-3148	-3264 ^b	116
<i>cis</i> -Pt(en)I ₂	DMF	-3355	-3462 ^b	107
<i>cis</i> -Pt(MeNH ₂) ₂ I ₂	DMF	-3216	-3327 ^b	111
<i>cis</i> -Pt(Me ₂ NH) ₂ I ₂	DMF	-3007	-3211 ^b	204
<i>cis</i> -Pt(EtNH ₂) ₂ I ₂	DMF	-3204	-3330 ^b	126
<i>cis</i> -Pt(cba) ₂ I ₂	DMF	-3244	-3346 ^b	102
<i>cis</i> -Pt(cpa) ₂ I ₂	DMF	-3185	-3302 ^b	117
<i>cis</i> -Pt(py) ₂ I ₂	CD ₂ Cl ₂	-2974	-3199 ^c	225
<i>trans</i> -Pt(py) ₂ I ₂	CD ₂ Cl ₂	-3155	-3133 ^c	22
<i>cis</i> -Pt(2,4-lutidine) ₂ I ₂	CDCl ₃	-3074	-3275 ^c	201
<i>trans</i> -Pt(2,4-lutidine) ₂ I ₂	CDCl ₃	-3321	-3246 ^c	75
<i>cis</i> -Pt(3,5-lutidine) ₂ I ₂	CDCl ₃	-3019	-3228 ^c	209
<i>trans</i> -Pt(3,5-lutidine) ₂ I ₂	CDCl ₃	-3233	-3135 ^c	98
<i>cis</i> -Pt(3-picoline) ₂ I ₂	CD ₂ Cl ₂	-2940	-3199 ^c	259
<i>trans</i> -Pt(3-picoline) ₂ I ₂	CD ₂ Cl ₂	-3143	-3136 ^c	7
<i>cis</i> -Pt(2-picoline) ₂ I ₂	CDCl ₃	-3065	-3297 ^c	232
<i>trans</i> -Pt(2-picoline) ₂ I ₂	CDCl ₃	-3362	-3264 ^c	98
<i>cis</i> -Pt(4-picoline) ₂ I ₂	CDCl ₃	-2986	-3205 ^c	219
<i>trans</i> -Pt(4-picoline) ₂ I ₂	CDCl ₃	-3212	-3122 ^c	90
Desvio absoluto médio				131

Os valores de $\delta^{195}\text{Pt}$ estão em (ppm). Valores experimentais obtidos a partir das: ^aRef. [89], ^bRef. [88], ^cRef. [90].

Fonte: ELABORADA PELO PRÓPRIO AUTOR

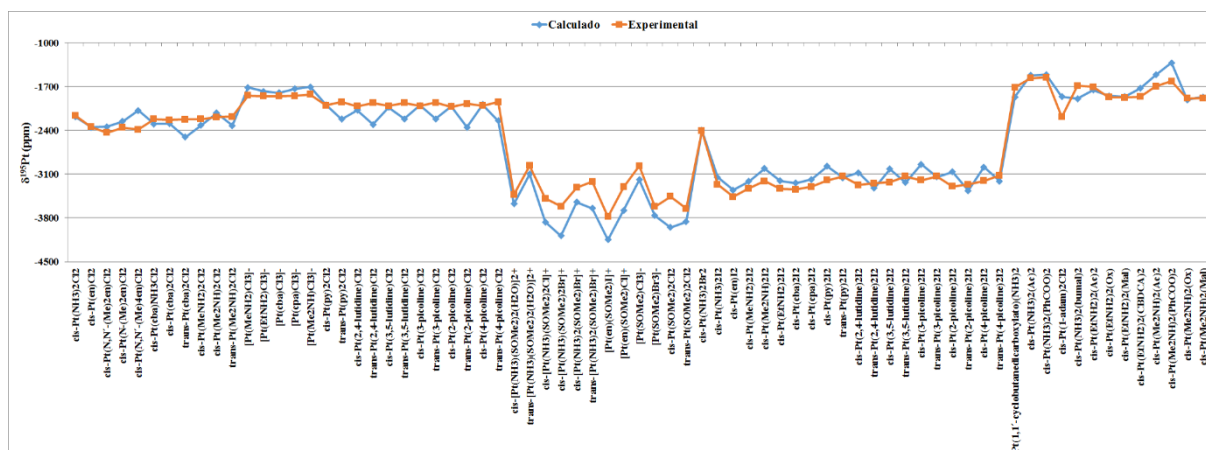
Tabela 18. $\delta^{195}\text{Pt}$ para complexos do tipo $[\text{PtN}_2\text{O}_2]$ calculados no nível GIAO-B3LYP(DKHSO)/NMR-TZPP-DKH/IEFPCM-UFF. Geometrias otimizadas no nível B3LYP/LANL2DZ/Def2-TZVPP/IEFPCM-UFF.

Complexos do Pt(II)	Solvente	Calculado	Experimental	Desvio
Pt(1,1'-cyclobutanedicarboxylato)(NH ₃) ₂	D ₂ O	-1864	-1714 ^a	150
<i>cis</i> -Pt(NH ₃) ₂ (Ac) ₂	D ₂ O	-1519	-1565 ^b	46
<i>cis</i> -Pt(NH ₃) ₂ (PhCOO) ₂	DMF	-1507	-1552 ^b	45
<i>cis</i> -Pt(1-adam) ₂ Cl ₂	DMF	-1860	-2184 ^c	324
<i>cis</i> -Pt(NH ₃) ₂ (bumal) ₂	D ₂ O	-1891	-1686 ^b	205
<i>cis</i> -Pt(EtNH ₂) ₂ (Ac) ₂	D ₂ O	-1754	-1705 ^b	49
<i>cis</i> -Pt(EtNH ₂) ₂ (Ox)	D ₂ O	-1847	-1872 ^b	25
<i>cis</i> -Pt(EtNH ₂) ₂ (Mal)	D ₂ O	-1862	-1873 ^b	11
<i>cis</i> -Pt(EtNH ₂) ₂ (CBDCA) ₂	D ₂ O	-1725	-1860 ^b	135
<i>cis</i> -Pt(Me ₂ NH) ₂ (Ac) ₂	D ₂ O	-1513	-1693 ^b	180
<i>cis</i> -Pt(Me ₂ NH) ₂ (PhCOO) ₂	CDCl ₃	-1317	-1615 ^b	298
<i>cis</i> -Pt(Me ₂ NH) ₂ (Ox)	D ₂ O	-1911	-1887 ^b	24
<i>cis</i> -Pt(Me ₂ NH) ₂ (Mal)	D ₂ O	-1868	-1882 ^b	14
Desvio absoluto médio				116

Os valores de $\delta^{195}\text{Pt}$ estão em (ppm). Valores experimentais obtidos a partir das: ^aRef. [91], ^bRef. [92], ^cRef. [88].

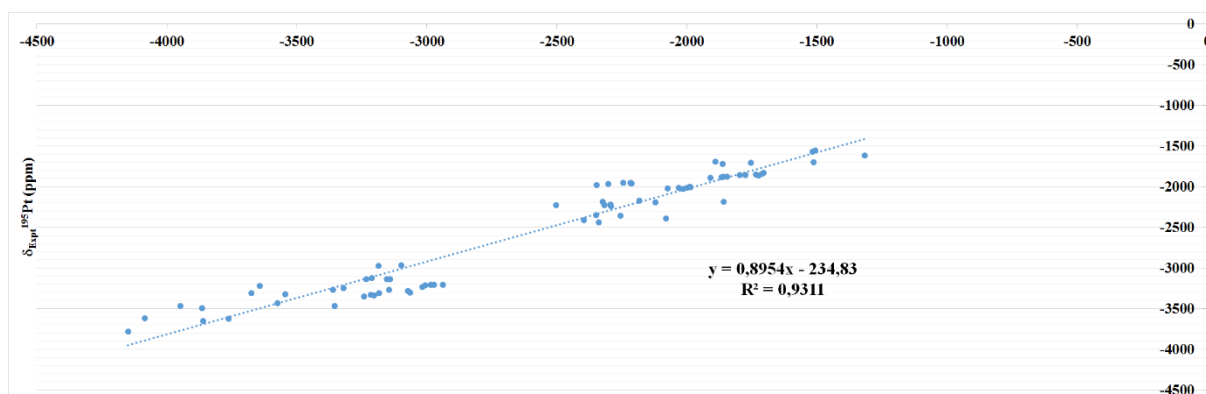
Fonte: ELABORADA PELO PRÓPRIO AUTOR

Figura 1. $\delta^{195}\text{Pt}$ calculado no nível GIAO-B3LYP(DKHSO)/NMR-TZPP-DKH/IEFPCM-UFF para um conjunto de 73 complexos de Pt(II). Estruturas otimizadas no nível B3LYP/LANL2DZ/Def2-TZVPP/IEFPCM-UFF.



Fonte: ELABORADA PELO PRÓPRIO AUTOR

Figura 2. $\delta_{\text{Expt}}^{195}\text{Pt}$ experimental em relação ao $\delta_{\text{Calc}}^{195}\text{Pt}$ calculado para um conjunto de 73 complexos de Pt(II) no nível GIAO-B3LYP(DKHSO)/NMR-TZPP-DKH/IEFPCM-UFF. Geometrias otimizadas no nível B3LYP/Def2-TZVPP/IEFPCM-UFF.



Fonte: ELABORADA PELO PRÓPRIO AUTOR

10.4 CONCLUSÕES

O trabalho apresenta uma análise completa do papel do nível de teoria, conjunto de funções de base, estrutura, efeitos do solvente e relativísticos no cálculo do $\delta^{195}\text{Pt}$. Além disso, novas bases Gaussianas relativísticas nomeadas como NMR-TZPP-DKH (Figura 3) foram propostas neste trabalho, se apresentando como uma excelente alternativa para a previsão teórica dos deslocamentos químicos de ^{195}Pt . Cálculos de mecânica quântica foram realizados usando-se 24 funcionais DFT, 33 bases para os átomos ligantes, 7 bases para o átomo de Pt e 4 diferentes aproximações relativísticas. Diferentes esquemas foram testados para se prever as estruturas e deslocamentos químicos em RMN dos complexos de Pt(II). Os resultados sugerem que as estruturas devem ser otimizadas no nível B3LYP/LANL2DZ(Pt)/Def2-TZVPP(Ligands)/IEFPCM-UFF e o cálculos de RMN devem ser realizados no nível GIAO-B3LYP(DKHSO)/NMR-TZPP-DKH/IEFPCM-UFF.

Para uma ampla faixa de complexos estudados neste trabalho, 73 complexos, com valores de $\delta^{195}\text{Pt}$ variando de -1552 ppm a -3779 ppm, os valores calculados com o protocolo aqui proposto apresentaram um desvio absoluto médio de 156 ppm, que é considerado um excelente resultado.

Deste modo, os resultados e conclusões deste trabalho são altamente relevantes para os químicos teóricos e experimentais que buscam o estado da arte da química dos complexos de platina. Nossas conclusões são baseadas em uma série de cálculos teóricos em bom acordo com os valores experimentais, para uma vasta faixa de deslocamentos químicos de ^{195}Pt , para ligantes distintos e usando um protocolo completo e bem justificado.

Figura 3. Tabela periódica com os átomos que apresentam a base NMR-TZPP-DKH desenvolvida.

H																		He
Li	Be											B	C	N	O	F		Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl		Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br		Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I		Xe
Cs	Ba	La-Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At		Rn
Fr	Ra	Ac-Lr	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Uub	Uut	Uuq	Uup	Uuh			Uuo
			La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb		Lu
			Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No		Lr

Fonte: ELABORADA PELO PRÓPRIO AUTOR

10.5 REFERÊNCIAS

- ¹ROSENBERG, B.; VANCAMP, L.; KRIGAS, T. *Nature*, v. 205, p. 698, 1965.
- ²KOZELKA, J.; LEGENDRE, F.; REEDER, F.; *et al.* *Coordination Chemistry Reviews*, v. 192, p. 61, 1999.
- ³SWEETMAN, S. C. *Martindale - The Complete Drug Reference*. Grayslake, IL, USA: Pharmaceutical Press, 2009.
- ⁴WHEATE, N. J.; WALKER, S.; CRAIG, G. E.; OUN, R. *Dalton Transactions*, v. 39, p. 8113, 2010.
- ⁵JUNG, Y. W.; LIPPARD, S. J. *Chemical Reviews*, v. 107, p. 1387, 2007.
- ⁶WONG, E.; GIANDOMENICO, C. M. *Chemical Reviews*, v. 99, p. 2451, 1999.
- ⁷KLEIN, A. V.; HAMBLEY, T. W. *Chemical Reviews*, v. 109, p. 4911, 2009.

- ⁸VINJE, J.; SLETTEN, E. *Anti-Cancer Agents in Medicinal Chemistry*, v. 7, p. 35, 2007.
- ⁹BANCROFT, D. P.; LEPRE, C. A.; LIPPARD, S. J. *Journal of the American Chemical Society*, v. 112, p. 6860, 1990.
- ¹⁰ALBRECHT, M.; RODRÍGUEZ, G.; SCHOENMAKER, J.; VAN KOTEN, G. *Organic Letters*, v. 2, p. 3461, 2000.
- ¹¹PREGOSIN, P. S. *Coordination Chemistry Reviews*, v. 44, p. 247, 1982.
- ¹²STILL, B. M.; KUMAR, P. G. A.; ALDRICH-WRIGHT, J. R.; PRICE, W. S. *Chemical Society Reviews*, v. 36, p. 665, 2007.
- ¹³FREEMAN, W.; PREGOSIN, P. S.; SZE, S. N.; VENANZI, L. M. *Journal of Magnetic Resonance*, v. 22, p. 473, 1976.
- ¹⁴PESEK, J. J.; MASON, W. R. *Journal of Magnetic Resonance*, v. 25, p. 519, 1977.
- ¹⁵PREGOSIN, P. S. *Annual Reports on NMR Spectroscopy*, p. 285, 1986.
- ¹⁶SUTTER, K.; AUTSCHBACH, J. *Journal of the American Chemical Society*, v. 134, p. 13374, 2012.
- ¹⁷PAWLAK, T.; MUNZAROVÁ, M. L.; PAZDERSKI, L.; MAREK, R. *Journal of Chemical Theory and Computation*, v. 7, p. 3909, 2011.
- ¹⁸VAARA, J. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 9, p. 5399, 2007.
- ¹⁹BUHL, M.; KAUPP, M.; MALKINA, O. L.; MALKIN, V. G. *Journal of Computational Chemistry*, v. 20, p. 91, 1999.
- ²⁰AUTSCHBACH, J.; LE GUENNIC, B. *Chemistry – A European Journal*, v. 10, p. 2581, 2004.
- ²¹AUTSCHBACH, J.; ZHENG, S. *Magnetic Resonance in Chemistry*, v. 46, p. S45, 2008.
- ²²BURGER, M. R.; KRAMER, J.; CHERMETTE, H.; KOCH, K. R. *Magnetic Resonance in Chemistry*, v. 48, p. S38, 2010.
- ²³STERZEL, M.; AUTSCHBACH, J. *Inorganic Chemistry*, v. 45, p. 3316, 2006.
- ²⁴VICHA, J.; PATZSCHKE, M.; MAREK, R. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 15, p. 7740, 2013.
- ²⁵KOCH, K. R.; BURGER, M. R.; KRAMER, J.; WESTRA, A. N. *Dalton Transactions*, p. 3277-3284, 2006.
- ²⁶TSIPIS, A. C.; KARAPETSAS, I. N. *Dalton Transactions*, v. 43, p. 5409, 2014.
- ²⁷LE GUENNIC, B.; AUTSCHBACH, J. *Canadian Journal of Chemistry*, v. 89, p. 814, 2011.
- ²⁸TRUFLANDIER, L. A.; SUTTER, K.; AUTSCHBACH, J. *Inorganic Chemistry*, v. 50, p. 1723, 2011.
- ²⁹GILBERT, T. M.; ZIEGLER, T. *The Journal of Physical Chemistry A*, v. 103, p. 7535, 1999.

- ³⁰GABANO, E.; MARENGO, E.; BOBBA, M.; ROBOTTI, E.; CASSINO, C.; BOTTA, M.; OSELLA, D. *Coordination Chemistry Reviews*, v. 250, p. 2158, 2006.
- ³¹LUCIER, B. E. G.; REIDEL, A. R.; SCHURKO, R. W. *Canadian Journal of Chemistry*, v. 89, p. 919, 2011.
- ³²FRISCH, M. J.; *et al.* *Gaussian 2009 (Revision A.02)*. Pittsburgh PA: Gaussian Inc., 2009.
- ³³WOLINSKI, K.; HINTON, J. F.; PULAY, P. *Journal of the American Chemical Society*, v. 112, p. 8251, 1990.
- ³⁴CHEESEMAN, J. R.; TRUCKS, G. W.; KEITH, T. A.; FRISCH, M. J. *Journal of Chemical Physics*, v. 104, p. 5497, 1996.
- ³⁵BONHOMME, C.; GERVAIS, C.; BABONNEAU, F.; COELHO, C.; POURPOINT, F.; AZAÏS, T.; ASHBROOK, S. E.; GRIFFIN, J. M.; YATES, J. R.; MAURI, F.; PICKARD, C. J. *Chemical Reviews*, v. 112, p. 5733, 2012.
- ³⁶DE DIOS, A. C. *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, v. 29, p. 229, 1996.
- ³⁷SCALMANI, G.; FRISCH, M. J. *The Journal of Chemical Physics*, v. 132, p. 084102, 2010.
- ³⁸DOUGLAS, M.; KROLL, N. M. *Annals of Physics*, v. 82, p. 89, 1974.
- ³⁹HESS, B. A. *Physical Review A*, v. 32, p. 756, 1985.
- ⁴⁰HESS, B. A. *Physical Review A*, v. 33, p. 3742, 1986.
- ⁴¹JANSEN, G.; HESS, B. A. *Physical Review A*, v. 39, p. 6016, 1989.
- ⁴²BARYSZ, M.; SADLEJ, A. J. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, v. 573, p. 181, 2001.
- ⁴³DE JONG, W. A.; HARRISON, R. J.; DIXON, D. A. *The Journal of Chemical Physics*, v. 114, p. 48, 2001.
- ⁴⁴VISSCHER, L.; DYALL, K. G. *Atomic Data and Nuclear Data Tables*, v. 67, p. 207, 1997.
- ⁴⁵VOSKO, S. H.; WILK, L.; NUSAIR, M. *Canadian Journal of Physics*, v. 58, p. 1200, 1980.
- ⁴⁶ADAMO, C.; BARONE, V. *The Journal of Chemical Physics*, v. 108, p. 664-675, 1998.
- ⁴⁷LEE, C. T.; YANG, W. T.; PARR, R. G. *Physical Review B*, v. 37, p. 785-789, 1988.
- ⁴⁸PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. *Physical Review Letters*, v. 77, p. 3865-3868, 1996.
- ⁴⁹PERDEW, J. P.; CHEVARY, J. A.; VOSKO, S. H.; JACKSON, K. A.; PEDERSON, M. R.; SINGH, D. J.; FIOHAIS, C. *Physical Review B*, v. 46, p. 6671-6687, 1992.
- ⁵⁰HANDY, N. C.; COHEN, A. J. *Molecular Physics*, v. 99, p. 403-412, 2001.
- ⁵¹BECKE, A. D. *Physical Review A*, v. 38, p. 3098-3100, 1988.
- ⁵²BOESE, A. D.; HANDY, N. C. *The Journal of Chemical Physics*, v. 116, p. 9559-9569, 2002.

- ⁵³VAN VOORHIS, T.; SCUSERIA, G. E. *The Journal of Chemical Physics*, v. 109, p. 400-410, 1998.
- ⁵⁴BOESE, A. D.; MARTIN, J. M. L. *The Journal of Chemical Physics*, v. 121, p. 3405, 2004.
- ⁵⁵WILSON, P. J.; BRADLEY, T. J.; TOZER, D. J. *The Journal of Chemical Physics*, v. 115, p. 9233-9242, 2001.
- ⁵⁶COHEN, A. J.; HANDY, N. C. *Molecular Physics*, v. 99, p. 607-615, 2001.
- ⁵⁷BECKE, A. D. *The Journal of Chemical Physics*, v. 98, p. 5648-5652, 1993.
- ⁵⁸STEPHENS, P. J.; DEVLIN, F. J.; CHABALOWSKI, C. F.; FRISCH, M. J. *The Journal of Physical Chemistry*, v. 98, p. 11623-11627, 1994.
- ⁵⁹REY, J.; SAVIN, A. *International Journal of Quantum Chemistry*, v. 69, p. 581-590, 1998.
- ⁶⁰CHAI, J. D.; HEAD-GORDON, M. *The Journal of Chemical Physics*, v. 128, p. 84106, 2008.
- ⁶¹IHKURA, H.; TSUNEDA, T.; YANAI, T.; HIRAO, K. *The Journal of Chemical Physics*, v. 115, p. 3540-3544, 2001.
- ⁶²VYDROV, O. A.; SCUSERIA, G. E. *The Journal of Chemical Physics*, v. 125, p. 234109, 2006.
- ⁶³ZHAO, Y.; TRUHLAR, D. G. *Theoretical Chemistry Accounts*, v. 120, p. 215-241, 2008.
- ⁶⁴YANAI, T.; TEW, D. P.; HANDY, N. C. *Chemical Physics Letters*, v. 393, p. 51-57, 2004.
- ⁶⁵D.A. Pantazis, X.-Y. Chen, C.R. Landis, F. Neese, *Journal of Chemical Theory and Computation* 4 (2008) 908.
- ⁶⁶PANTAZIS, D. A.; NEESE, F. *Journal of Chemical Theory and Computation*, v. 5, p. 2229, 2009.
- ⁶⁷PANTAZIS, D. A.; NEESE, F. *Journal of Chemical Theory and Computation*, v. 7, p. 677, 2011.
- ⁶⁸DYALL, K. G.; GRANT, I. P.; JOHNSON, C. T.; PARPIA, F. A.; PLUMMER, E. P. *Computer Physics Communications*, v. 55, p. 425, 1989.
- ⁶⁹PASCHOAL, D.; COSTA, M. F.; DOS SANTOS, H. F. *International Journal of Quantum Chemistry*, v. 114, p. 796, 2014.
- ⁷⁰MILBURN, G. H. W.; TRUTER, M. R. *Journal of the Chemical Society A – Inorganic, Physical, Theoretical*, v. 11, p. 1609, 1966.
- ⁷¹FELLER, D. *Journal of Computational Chemistry*, v. 17, p. 1571, 1996.
- ⁷²JORGE, F. E.; CANAL NETO, A.; CAMILETTI, G. G.; MACHADO, S. F. *The Journal of Chemical Physics*, v. 130, 2009.
- ⁷³CEOLIN, G. A.; DE BERRÊDO, R. C.; JORGE, F. E. *Theoretical Chemistry Accounts*, v. 132, p. 1, 2013.

- ⁷⁴CAMPOS, C. T.; JORGE, F. E. *Molecular Physics*, v. 111, p. 167, 2012.
- ⁷⁵BARROS, C. L.; DE OLIVEIRA, P. J. P.; JORGE, F. E.; CANAL NETO, A.; CAMPOS, M. *Molecular Physics*, v. 108, p. 1965, 2010.
- ⁷⁶DE BERRÊDO, R. C.; JORGE, F. E. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, v. 961, p. 107, 2010.
- ⁷⁷BARBIERI, P. L.; FANTIN, P. A.; JORGE, F. E. *Molecular Physics*, v. 104, p. 2945, 2006.
- ⁷⁸FANTIN, P. A.; BARBIERI, P. L.; CANAL NETO, A.; JORGE, F. E. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, v. 810, p. 103, 2007.
- ⁷⁹MARTINS, L. S. C.; DE SOUZA, F. A. L.; CEOLIN, G. A.; JORGE, F. E.; DE BERRÊDO, R. C.; CAMPOS, C. T. *Computational and Theoretical Chemistry*, v. 1013, p. 62, 2013.
- ⁸⁰CAMILETTI, G. G.; CANAL NETO, A.; JORGE, F. E.; MACHADO, S. F. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, v. 910, p. 122, 2009.
- ⁸¹MACHADO, S. F.; CAMILETTI, G. G.; NETO, A. C.; JORGE, F. E.; JORGE, R. S. *Molecular Physics*, v. 107, p. 1713, 2009.
- ⁸²DE OLIVEIRA, P. J. P.; BARROS, C. L.; JORGE, F. E.; CANAL NETO, A.; CAMPOS, M. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, v. 948, p. 43, 2010.
- ⁸³CANAL NETO, A.; MUNIZ, E. P.; CENTODUCATTE, R.; JORGE, F. E. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, v. 718, p. 219, 2005.
- ⁸⁴CAMILETTI, G. G.; MACHADO, S. F.; JORGE, F. E. *Journal of Computational Chemistry*, v. 29, p. 2434, 2008.
- ⁸⁵PASCHOAL, D.; MARCIAL, B. L.; FEDOCE-LOPES, J.; DE ALMEIDA, W. B.; DOS SANTOS, H. F. *Journal of Computational Chemistry*, v. 33, p. 2292-2302, 2012.
- ⁸⁶ROCHON, F. D.; MORNEAU, A. *Magnetic Resonance in Chemistry*, v. 29, p. 120, 1991.
- ⁸⁷KERRISON, S. J. S.; SADLER, P. J. *Inorganica Chimica Acta*, v. 104, p. 197, 1985.
- ⁸⁸ROCHON, F. D.; DOYON, M.; BUTLER, I. S. *Inorganic Chemistry*, v. 32, p. 2717, 1993.
- ⁸⁹KERRISON, S. J. S.; SADLER, P. J. *Inorganica Chimica Acta - Articles and Letters*, v. 104, p. 197, 1985.
- ⁹⁰TESSIER, C.; ROCHON, F. D. *Inorganica Chimica Acta*, v. 295, p. 25, 1999.
- ⁹¹ARONOV, O.; HOROWITZ, A. T.; GABIZON, A.; GIBSON, D. *Bioconjugate Chemistry*, v. 14, p. 563, 2003.
- ⁹²ROCHON, F. D.; GRUIA, L. M. *Inorganica Chimica Acta*, v. 306, p. 193, 2000.

11 CONSIDERAÇÕES FINAIS

O trabalho apresentou um estudo sistemático a respeito da importância do nível de teoria e do conjunto de funções de base no cálculo de propriedades moleculares. Foram realizados estudos a respeito das propriedades ópticas lineares e não-lineares de moléculas diatômicas, pequenas moléculas poliatômicas e moléculas orgânicas conjugadas com grupos doadores e retiradores de elétrons. Além disso, foi avaliada a estrutura e reatividade de complexos de Pt(II) e Pd(II). Por fim, um estudo a respeito do deslocamento químico de ^{195}Pt foi conduzido, onde diversos parâmetros que influenciam em tal propriedade foram extensivamente analisados.

Para cada trabalho proposto um novo conjunto de funções de base foi desenvolvido. As seguintes bases foram propostas:

a) óptica linear (OL) e óptica não-linear (ONL) (bases não-relativísticas)

- D10 para a molécula de BH
- P3 para a molécula de CO
- F3 para a molécula de CS
- J5 para a molécula de N_2
- NLO para os átomos H, C, N, O, F e S
- NLO-X (X = I, II, III, V e aV) para os átomos de H, B, C, N, O, F, Si, P, S e Cl

b) estrutura e reatividade de complexos de Pt(II) e Pd(II) (bases não-relativísticas)

- mDZP para o átomo de Pt
- mDZP para o átomo de Pd
- kPD-ADZP para o átomo de Pd

c) deslocamento químico de ^{195}Pt (bases relativísticas)

- NMR-TZPP-DKH para os átomos de H-He, Li-Ne, Na-Ar, K-Ca, Ga-Kr, Rb-Sr, In-Xe e Pt.

Todas as bases foram testadas de forma sistemática e, no geral, bons resultados foram encontrados para as propriedades analisadas e com custos computacionais altamente acessíveis.

APÊNDICE

Base D10: Molécula de BH

B 0
 S 5 1.00 0.000000000000
 0.1062488770D+05 0.1370179848D-02
 0.1587956299D+04 0.1077536487D-01
 0.3579583130D+03 0.5694985924D-01
 0.9926325989D+02 0.2377797643D+00
 0.3147135544D+02 0.7684848075D+00
 S 1 1.00 0.000000000000
 0.1092100334D+02 0.1000000000D+01
 S 1 1.00 0.000000000000
 0.4070193291D+01 0.1000000000D+01
 S 1 1.00 0.000000000000
 0.1617559910D+01 0.1000000000D+01
 S 1 1.00 0.000000000000
 0.4272082448D+00 0.1000000000D+01
 S 1 1.00 0.000000000000
 0.1663521975D+00 0.1000000000D+01
 S 1 1.00 0.000000000000
 0.6656824052D-01 0.1000000000D+01
 S 1 1.00
 0.02867
 P 4 1.00 0.000000000000
 0.3999900055D+02 0.8279775337D-02
 0.9340600014D+01 0.6421777297D-01
 0.2835799932D+01 0.2590499874D+00
 0.9911500216D+00 0.7694644705D+00
 P 1 1.00 0.000000000000
 0.3759999871D+00 0.1000000000D+01
 P 1 1.00 0.000000000000
 0.1458099931D+00 0.1000000000D+01
 P 1 1.00 0.000000000000
 0.5609399825D-01 0.1000000000D+01
 P 1 1.00
 0.05095 1.00000000000000
 D 1 1.00 0.000000000000
 0.6610000134D+00 0.1000000000D+01
 D 1 1.00 0.000000000000
 0.1990000010D+00 0.1000000000D+01
 D 1 1.00
 3.05950 1.00000000000000
 D 1 1.00
 0.09078 1.00000000000000
 D 1 1.00
 0.13476 1.00000000000000

 H 0
 S 3 1.00 0.000000000000
 0.7676985474D+03 0.9891759174D-02
 0.1279497604D+03 0.8054717611D-01
 0.1924060059D+02 0.9510219669D+00

S 1 1.00 0.000000000000
 0.2899199963D+01 0.1000000000D+01
 S 1 1.00 0.000000000000
 0.6534000000D+00 0.1000000000D+01
 S 1 1.00 0.000000000000
 0.1776000000D+00 0.1000000000D+01
 S 1 1.00 0.000000000000
 0.4827300000D-01 0.1000000000D+01
 P 1 1.00 0.000000000000
 0.1406999946D+01 0.1000000000D+01
 P 1 1.00 0.000000000000
 0.3880000114D+00 0.1000000000D+01
 P 1 1.00
 0.14249 1.00000000000000

Base P3: Molécula de CO

C 0
 S 5 1.00
 5240.6353000 0.0009370
 782.2048000 0.0072280
 178.3508300 0.0363440
 50.8159420 0.1306000
 16.8235620 0.3189310
 S 1 1.00
 6.1757760 0.4387420
 S 1 1.00
 2.4180490 0.2149740
 S 1 1.00
 0.5119000 1.0000000
 S 1 1.00
 0.1565900 1.0000000
 S 1 1.00
 0.0479000 1.0000000
 P 4 1.00
 18.8418000 0.0138870
 4.1592400 0.0862790
 1.2067100 0.2887440
 0.3855400 0.4994110
 P 1 1.00
 0.1219400 1.0000000
 P 1 1.00
 0.0385680 1.0000000
 D 1 1.00
 1.2067000 0.2628500
 D 1 1.00
 0.3855000 0.8043000
 D 1 1.00
 0.1219000 0.6535000
 D 1 1.00
 0.0386000 0.8636000
 D 1 1.00
 0.5306300 1.0000000

O	0		
S	5	1.00	
		10662.2850000	0.0007990
		1599.7097000	0.0061530
		364.7252600	0.0311570
		103.6517900	0.1155960
		33.9058050	0.3015520
S	1	1.00	
		12.2874690	0.4448700
S	1	1.00	
		4.7568050	0.2431720
S	1	1.00	
		1.0042710	1.0000000
S	1	1.00	
		0.3006860	1.0000000
S	1	1.00	
		0.0900300	1.0000000
P	4	1.00	
		34.8564630	0.0156480
		7.8431310	0.0981970
		2.3062490	0.3077680
		0.7231640	0.4924700
P	1	1.00	
		0.2148820	1.0000000
P	1	1.00	
		0.0638500	1.0000000
D	1	1.00	
		2.3062000	0.2027000
D	1	1.00	
		0.7232000	0.5791000
D	1	1.00	
		0.2149000	0.7854500
D	1	1.00	
		0.0639000	0.5338700

Base F3: Molécula de CS

C	0		
S	5	1.00	
		5240.6353000	0.0009370
		782.2048000	0.0072280
		178.3508300	0.0363440
		50.8159420	0.1306000
		16.8235620	0.3189310
S	2	1.00	
		6.1757760	0.4387420
		2.4180490	0.2149740
S	1	1.00	
		0.5119000	1.0000000
S	1	1.00	
		0.1565900	1.0000000
S	1	1.00	
		0.0479000	1.0000000
P	4	1.00	
		18.8418000	0.0138870
		4.1592400	0.0862790
		1.2067100	0.2887440
		0.3855400	0.4994110
P	1	1.00	
		0.1219400	1.0000000

P	1	1.00	
		0.0385680	1.0000000
D	2	1.00	
		1.2067000	0.2628500
		0.3855000	0.8043000
D	2	1.00	
		0.1219000	0.6535000
		0.0386000	0.8636000
F	1	1.00	
		0.6231700	1.0000000

S	0		
S	6	1.00	
		99413.4000000	0.0007420
		13961.7000000	0.0057900
		3169.9000000	0.0299410
		902.4600000	0.1189750
		297.1600000	0.3682900
		108.7020000	0.5774890
S	3	1.00	
		108.7020000	0.1429320
		43.1550000	0.6246490
		18.1080000	0.2834000
S	1	1.00	
		5.5705000	1.0000000
S	1	1.00	
		2.1427000	1.0000000
S	1	1.00	
		0.4340000	1.0000000
S	1	1.00	
		0.1570000	1.0000000
S	1	1.00	
		0.0568000	1.0000000
P	6	1.00	
		495.0400000	0.0031710
		117.2200000	0.0246430
		37.5070000	0.1078450
		13.9100000	0.2884890
		5.5045000	0.4481080
		2.2433000	0.3205170
P	1	1.00	
		0.7762000	1.0000000
P	1	1.00	
		0.2919000	1.0000000
P	1	1.00	
		0.1029000	1.0000000
P	1	1.00	
		0.0363000	1.0000000
D	2	1.00	
		0.7762000	0.2915000
		0.2919000	0.8966000
D	2	1.00	
		0.1029000	0.1138000
		0.0363000	0.0568000

Base J5: Molécula de N₂

N	0		
S	5	1.00	
		8104.0716000	0.0008020
		1216.0215000	0.0061740
		277.2342800	0.0312330
		76.9040230	0.1151980
		25.8744190	0.2969510
S	2	1.00	
		9.3467670	0.4473490
		3.5797940	0.2450030
S	1	1.00	
		0.7396100	1.0000000
S	1	1.00	
		0.2226170	1.0000000
S	1	1.00	
		0.0670060	1.0000000
P	4	1.00	
		26.8689870	0.0144780
		5.9912270	0.0911560
		1.7508420	0.2974200
		0.5605110	0.4937960
P	1	1.00	
		0.1759480	1.0000000
P	1	1.00	
		0.0552310	1.0000000
D	2	1.00	
		1.7508000	0.2247700
		0.5605000	0.6595600
D	2	1.00	
		0.1795900	0.8713600
		0.0552000	0.7042200
F	1	1.00	
		1.0949200	1.0000000

Bases NLO: H, C, N, O, F, S

H 0
S 4 1.00
19.2406000 0.01042
8.10900000 0.00581
2.89920000 0.07233
1.7669 0.01647
S 2 1.00
0.6534000 0.35198
0.1776000 0.58366
S 1 1.00
0.0516520 1.00000
P 1 1.00
0.6653600 1.00000
P 1 1.00
0.0773790 1.00000
D 1 1.00
0.0868040 1.00000

C 0
S 4 1.00
4232.6100000 0.00122
634.88200000 0.00934
146.09700000 0.04543
42.497400000 0.15460
S 2 1.00
14.189200000 0.35872
1.9666000000 0.14561
S 1 1.00
5.1477000000 1.00000
S 1 1.00
0.4962000000 1.00000
S 1 1.00
0.1533000000 1.00000
P 3 1.00
18.155700000 0.01438
3.9864000000 0.09003
1.1429000000 0.29701
P 1 1.00
0.3594000000 1.00000
P 1 1.00
0.1146000000 1.00000
D 1 1.00
0.6321200000 1.00000
D 1 1.00
0.1307210000 1.00000

N 0
S 4 1.00
5909.440000000 0.00119
887.451000000 0.00909
204.749000000 0.04409
59.837600000 0.15033
S 2 1.00
19.998100000 0.35629
7.192700000 0.44562

S 1 1.00
2.686000000 1.00000
S 1 1.00
0.700000000 1.00000
S 1 1.00
0.213300000 1.00000
P 3 1.00
26.786000000 0.01141
5.956400000 0.06840
1.707400000 0.24254
P 1 1.00
0.531400000 1.00000
P 1 1.00
0.165400000 1.00000
D 1 1.00
1.201350000 1.00000

O 0
S 3 1.00
7816.5400000 0.00118
1175.8200000 0.00897
273.18800000 0.04287
S 2 1.00
81.169600000 0.14390
27.183600000 0.35558
S 1 1.00
9.5322000000 1.00000
S 1 1.00
3.4136000000 1.00000
S 1 1.00
0.9398000000 1.00000
S 1 1.00
0.2846000000 1.00000
P 3 1.00
35.183200000 0.01252
7.9040000000 0.07552
2.3051000000 0.25160
P 1 1.00
0.7171000000 1.00000
P 1 1.00
0.2137000000 1.00000
D 1 1.00
1.0921300000 1.00000
D 1 1.00
0.6437000000 1.00000

F 0
S 5 1.00
9994.790000000 0.00117
1506.030000000 0.00886
350.269000000 0.04238
104.053000000 0.14281
34.843200000 0.35499
S 3 1.00
12.216400000 0.46162
4.368800000 0.14162
1.207800000 0.62457
S 1 1.00

	0.363400000	1.00000
S 1	1.00	
	0.092670000	1.00000
P 4	1.00	
	44.355500000	0.01677
	10.082000000	0.10353
	2.995900000	0.32218
	0.938300000	0.49161
P 1	1.00	
	0.413400000	1.00000
P 1	1.00	
	0.273300000	1.00000
D 1	1.00	
	0.670935300	1.00000
D 1	1.00	
	0.151812270	1.00000

S 0		
S 5	1.00	
	35710.000000000	0.00102
	5397.000000000	0.00769
	1250.000000000	0.03786
	359.900000000	0.13696
	119.200000000	0.16960
S 3	1.00	
	119.200000000	0.43748
	43.980000000	0.18266
	17.630000000	0.01000
S 1	1.00	
	5.420000000	1.00000
S 1	1.00	
	2.074000000	1.00000
S 1	1.00	
	0.424600000	1.00000
S 1	1.00	
	0.151900000	1.00000
S 1	1.00	
	0.046410000	1.00000
P 4	1.00	
	212.900000000	0.01272
	49.600000000	0.08734
	15.520000000	0.29212
	5.476000000	0.24278
P 2	1.00	
	5.476000000	0.29478
	2.044000000	0.02388
P 1	1.00	
	1.853000000	1.00000
P 1	1.00	
	0.521800000	1.00000
P 1	1.00	
	0.150600000	1.00000
D 1	1.00	
	11.13662100	1.00000
D 1	1.00	
	2.26311000	1.00000

Base NLO-I: H, C, N, O, F, Si, P, S e Cl

H 0
 S 3 1.0
 18.7358400 0.033484
 2.82571200 0.234719
 0.64013700 0.813774
 S 1 1.0
 0.17560800 1.000000
 S 1 1.0
 0.04817400 1.000000
 P 2 1.0
 0.97204000 0.065530
 0.21150600 0.541880

B 0
 S 6 1.0
 4710.80000 0.001133
 706.740000 0.008740
 160.880000 0.044488
 45.5180000 0.168530
 14.7240000 0.458573
 5.18230000 0.440665
 S 2 1.0
 5.18230000 0.409712
 1.90680000 0.632099
 S 1 1.0
 0.33302000 1.000000
 S 1 1.0
 0.10434000 1.000000
 S 1 1.0
 0.03269100 1.000000
 P 4 1.0
 12.0530000 0.017293
 2.61200000 0.105484
 0.74689000 0.365660
 0.23873000 0.663256
 P 1 1.0
 0.07721800 1.000000
 P 1 1.0
 0.02497600 1.000000
 D 2 1.0
 1.21360000 0.006770
 0.29922600 0.037700

C 0
 S 6 1.0
 6779.90000 0.001222
 1017.20000 0.009430
 231.570000 0.048023
 65.5470000 0.182197
 21.2530000 0.496064
 7.53390000 0.385105
 S 2 1.0
 7.53390000 0.471311
 2.80310000 0.571296
 S 1 1.0

 0.52151000 1.000000
 S 1 1.0
 0.15957000 1.000000
 S 1 1.0
 0.04882500 1.000000
 P 4 1.0
 18.7340000 0.018170
 4.13620000 0.112687
 1.20040000 0.376170
 0.38346000 0.648667
 P 1 1.0
 0.12129000 1.000000
 P 1 1.0
 0.03836500 1.000000
 D 2 1.0
 3.97200000 0.001440
 0.17399100 0.011000

N 0
 S 6 1.0
 9155.60000 0.001327
 1373.60000 0.010240
 312.730000 0.052146
 88.5470000 0.197926
 28.7560000 0.538041
 10.2460000 0.320789
 S 2 1.0
 10.2460000 0.524498
 3.84430000 0.517846
 S 1 1.0
 0.74650000 1.000000
 S 1 1.0
 0.22475000 1.000000
 S 1 1.0
 0.06766600 1.000000
 P 4 1.0
 26.6670000 0.018796
 5.95570000 0.117689
 1.74400000 0.383034
 0.55629000 0.638961
 P 1 1.0
 0.17315000 1.000000
 P 1 1.0
 0.05389400 1.000000
 D 2 1.0
 0.70090000 0.023620
 0.18525000 0.850460

O 0
 S 6 1.0
 11852.0000 0.001445
 1778.20000 0.011147
 404.860000 0.056764
 114.660000 0.215473
 37.2790000 0.584655
 13.3340000 0.246860
 S 2 1.0
 13.3340000 0.569590

	5.03850000	0.471791
S 1 1.0		
	1.01360000	1.000000
S 1 1.0		
	0.30250000	1.000000
S 1 1.0		
	0.09027800	1.000000
P 4 1.0		
	34.4930000	0.020236
	7.75620000	0.126799
	2.28200000	0.394680
	0.71691000	0.624014
P 1 1.0		
	0.21461000	1.000000
P 1 1.0		
	0.06424400	1.000000
D 2 1.0		
	7.39000000	0.000600
	0.34118000	0.003730

F 0		
S 5 1.0		
	14846.0000	0.001915
	2227.40000	0.014770
	507.140000	0.075268
	143.640000	0.285328
	46.7400000	0.710267
S 3 1.0		
	46.7400000	0.032103
	16.7660000	0.634574
	6.36990000	0.379011
S 1 1.0		
	1.31640000	1.000000
S 1 1.0		
	0.39009000	1.000000
S 1 1.0		
	0.11559600	1.000000
P 4 1.0		
	43.9070000	0.021053
	9.92980000	0.132049
	2.93130000	0.400866
	0.91433000	0.615513
P 1 1.0		
	0.26783000	1.000000
P 1 1.0		
	0.07845400	1.000000
D 2 1.0		
	5.29096000	0.001820
	1.27670000	0.009700

Si 0		
S 6 1.0		
	79916.0000	0.000662
	11981.0000	0.005136
	2727.00000	0.026641
	772.320000	0.107614
	251.850000	0.342984
	90.7730000	0.614486

S 3 1.0		
	90.7730000	0.105477
	35.3780000	0.627405
	14.5150000	0.316660
S 1 1.0		
	4.05460000	1.000000
S 1 1.0		
	1.48210000	1.000000
S 1 1.0		
	0.25184000	1.000000
S 1 1.0		
	0.09248800	1.000000
S 1 1.0		
	0.03396600	1.000000
P 5 1.0		
	316.860000	0.004200
	74.6370000	0.031987
	23.5320000	0.136560
	8.50390000	0.344695
	3.22240000	0.626154
P 2 1.0		
	3.22240000	-0.659595
	1.23100000	1.401307
P 1 1.0		
	0.29689000	1.000000
P 1 1.0		
	0.08781600	1.000000
P 1 1.0		
	0.02597500	1.000000
D 2 1.0		
	1.87600000	0.000340
	0.08622000	0.016040

P 0		
S 6 1.0		
	95316.0000	0.000640
	14289.0000	0.004963
	3252.40000	0.025754
	921.110000	0.104283
	300.400000	0.334056
	108.300000	0.626110
S 3 1.0		
	108.300000	0.091101
	42.1990000	0.623392
	17.2770000	0.333852
S 1 1.0		
	4.85750000	1.000000
S 1 1.0		
	1.81760000	1.000000
S 1 1.0		
	0.33738000	1.000000
S 1 1.0		
	0.12323000	1.000000
S 1 1.0		
	0.04501000	1.000000
P 5 1.0		
	370.510000	0.004295
	87.3370000	0.032869
	27.5980000	0.140919

10.0100000 0.355915
 3.82950000 0.610287
 P 2 1.0
 3.82950000 -0.557505
 1.49640000 1.360767
 P 1 1.0
 0.39274000 1.000000
 P 1 1.0
 0.11881000 1.000000
 P 1 1.0
 0.03594200 1.000000
 D 2 1.0
 1.35730000 0.007450
 0.33149000 0.042500

 S 0
 S 6 1.0
 111390.000 0.000625
 16699.0000 0.004851
 3800.90000 0.025180
 1076.40000 0.102130
 351.050000 0.328375
 126.570000 0.633505
 S 3 1.0
 126.570000 0.082257
 49.3130000 0.619993
 20.1660000 0.345295
 S 1 1.0
 5.72060000 1.000000
 S 1 1.0
 2.18220000 1.000000
 S 1 1.0
 0.43250000 1.000000
 S 1 1.0
 0.15685000 1.000000
 S 1 1.0
 0.05688300 1.000000
 P 5 1.0
 400.060000 0.004867
 94.2810000 0.037088
 29.7950000 0.157010
 10.7910000 0.384802
 4.13220000 0.568277
 P 2 1.0
 4.13220000 -0.382228
 1.63290000 1.264558
 P 1 1.0
 0.47406000 1.000000
 P 1 1.0
 0.14111000 1.000000
 P 1 1.0
 0.04200300 1.000000
 D 2 1.0
 2.93800000 0.021500
 0.15990000 0.497650

Cl 0
 S 6 1.0

128270.000 0.000615
 19229.0000 0.004775
 4376.70000 0.024785
 1239.50000 0.100662
 404.240000 0.324513
 145.770000 0.638512
 S 3 1.0
 145.770000 0.076443
 56.7880000 0.617157
 23.2100000 0.353391
 S 1 1.0
 6.64420000 1.000000
 S 1 1.0
 2.57510000 1.000000
 S 1 1.0
 0.53643000 1.000000
 S 1 1.0
 0.19353000 1.000000
 S 1 1.0
 0.06982100 1.000000
 P 5 1.0
 418.660000 0.005612
 98.5920000 0.042465
 31.1200000 0.176456
 11.2120000 0.415765
 4.25800000 0.521128
 P 2 1.0
 4.25800000 -0.213357
 1.62910000 1.151818
 P 1 1.0
 0.53376000 1.000000
 P 1 1.0
 0.16252000 1.000000
 P 1 1.0
 0.04948400 1.000000
 D 2 1.0
 0.55755000 0.006860
 0.15532000 0.020330

Base NLO-II: H, C, N, O, F, Si, P, S e Cl

H 0

S 3 1.0

18.7358400 0.01260
2.82571200 0.09062
0.64013700 0.36204

S 2 1.0

0.17560800 0.58103
0.04817400 0.90156

P 2 1.0

0.97538000 0.03966
0.21559000 0.57518

B 0

S 5 1.0

4710.80000 0.00067
706.740000 0.00516
160.880000 0.02629
45.5180000 0.09925
14.7240000 0.26995

S 3 1.0

5.18230000 0.06984
5.18230000 0.22483
1.90680000 0.29334

S 2 1.0

0.33302000 0.56471
0.10434000 0.55330

S 1 1.0

0.03269100 1.00000

P 3 1.0

12.0530000 0.01320
2.61200000 0.08047
0.74689000 0.27930

P 3 1.0

0.23873000 0.51353
0.07721800 0.33393
0.02497600 0.01077

D 2 1.0

1.21270000 0.00780
0.29914400 0.04361

C 0

S 5 1.0

6779.90000 0.00068
1017.20000 0.00522
231.570000 0.02661
65.5470000 0.10061
21.2530000 0.27367

S 3 1.0

7.53390000 0.22507
7.53390000 0.07547
2.80310000 0.28605

S 2 1.0

0.52151000 0.56238
0.15957000 0.55349

S 1 1.0

0.04882500 1.00000

P 3 1.0

18.7340000 0.01364
4.13620000 0.08561
1.20040000 0.27949

P 3 1.0

0.38346000 0.47190
0.12129000 0.36806
0.03836500 0.04172

D 2 1.0

3.93196000 0.00147
0.17263000 0.01103

N 0

S 5 1.0

9155.60000 0.00069
1373.60000 0.00531
312.730000 0.02706
88.5470000 0.10226
28.7560000 0.27778

S 3 1.0

10.2460000 0.08050
10.2460000 0.22455
3.84430000 0.27936

S 2 1.0

0.74650000 0.27805
0.22475000 0.54223

S 1 1.0

0.06766600 1.00000

P 3 1.0

26.6670000 0.01478
5.95570000 0.09306
1.74400000 0.30106

P 3 1.0

0.55629000 0.50077
0.17315000 0.32266

D 2 1.0

0.05389400 0.01590
0.70027000 0.00551
0.18530800 0.04853

O 0

S 5 1.0

11852.0000 0.00070
1778.20000 0.00540
404.860000 0.02753
114.660000 0.10401
37.2790000 0.28191

S 3 1.0

13.3340000 0.08266
13.3340000 0.22480
5.03850000 0.27214

S 2 1.0

1.01360000 0.56931
0.30250000 0.55002

S 1 1.0

0.09027800 1.00000

P 3 1.0

34.4930000	0.01171		
7.75620000	0.07273		
2.28200000	0.22252		
P 3 1.0			
0.71691000	0.37843		
0.21461000	0.36058		
0.06424400	0.02694		
D 2 1.0			
7.36300000	0.00061		
0.34048000	0.00373		

F 0			
S 5 1.0			
14846.0000	0.00071		
2227.40000	0.00549		
507.140000	0.02798		
143.640000	0.10565		
46.7400000	0.14284		
S 3 1.0			
46.7400000	0.03732		
16.7660000	0.17183		
6.36990000	0.26633		
S 2 1.0			
1.31640000	0.58416		
0.39009000	0.54183		
S 1 1.0			
0.11559600	1.00000		
P 3 1.0			
43.9070000	0.01703		
9.92980000	0.10664		
2.93130000	0.32673		
P 3 1.0			
0.91433000	0.33873		
0.26783000	0.31082		
0.07845400	0.00651		
D 2 1.0			
5.28470000	0.00295		
1.27590000	0.86457		

Si 0			
S 6 1.0			
79938.0000	0.00027		
11984.0000	0.00206		
2727.80000	0.01068		
772.530000	0.04313		
251.930000	0.06838		
251.930000	0.01999		
S 2 1.0			
90.8010000	0.05025		
90.8010000	0.15822		
S 2 1.0			
35.3880000	0.41988		
14.5180000	0.21078		
S 2 1.0			
4.05550000	0.52775		
1.48240000	0.59230		
S 2 1.0			
0.25155000	0.03714		
		0.09237600	0.01718
S 1 1.0			
		0.03392300	1.00000
P 4 1.0			
		481.380000	0.00192
		113.860000	0.01532
		36.2700000	0.07107
		13.3730000	0.21171
P 2 1.0			
		5.27690000	0.38782
		2.13460000	0.39400
P 2 1.0			
		0.86464000	0.13666
		0.25412000	0.35925
P 2 1.0			
		0.07923800	0.42183
		0.02470700	0.00003
D 2 1.0			
		1.88096000	0.00036
		0.08639200	0.01603

P 0			
S 6 1.0			
		95362.0000	0.00025
		14296.0000	0.00197
		3253.90000	0.01021
		921.550000	0.04129
		300.540000	0.06582
		300.540000	0.01959
S 2 1.0			
		108.350000	0.04982
		108.350000	0.15428
S 2 1.0			
		42.2170000	0.42122
		17.2830000	0.22299
S 2 1.0			
		4.85910000	0.51976
		1.81820000	0.59977
S 2 1.0			
		0.33700000	0.04142
		0.12310000	0.01699
S 1 1.0			
		0.04496600	1.00000
P 4 1.0			
		505.690000	0.00234
		119.550000	0.01854
		38.0320000	0.08492
		13.9840000	0.24472
P 2 1.0			
		5.47200000	0.42338
		2.18360000	0.36732
P 2 1.0			
		0.80513000	0.15467
		0.28905000	0.54014
P 2 1.0			
		0.09759300	0.43555
		0.03295100	0.04525
D 2 1.0			
		1.35590000	0.00441

0.33093000 0.02811

 S 0
 S 6 1.0
 111440.000 0.00025
 16706.0000 0.00191
 3802.50000 0.00989
 1076.90000 0.04007
 351.220000 0.12825
 126.630000 0.04972
 S 2 1.0
 126.630000 0.15164
 49.3330000 0.09985
 S 2 1.0
 49.3330000 0.21096
 20.1720000 0.23114
 S 2 1.0
 5.72230000 0.51368
 2.18290000 0.60599
 S 2 1.0
 0.43252000 0.04362
 0.15692000 0.01661
 S 1 1.0
 0.05693100 1.00000
 P 4 1.0
 572.000000 0.00243
 135.240000 0.01932
 43.0590000 0.08839
 15.8470000 0.25348
 P 2 1.0
 6.20860000 0.43148
 2.48520000 0.35725
 P 2 1.0
 0.86994000 0.22718
 0.32361000 0.55632
 P 2 1.0
 0.11023000 0.36939
 0.03754700 0.00091
 D 2 1.0
 2.87400000 0.00071
 0.15890000 0.04185

Cl 0
 S 6 1.0
 128310.000 0.00024
 19235.0000 0.00186
 4378.00000 0.00967
 1239.90000 0.03920
 404.370000 0.12583
 145.810000 0.04979
 S 2 1.0
 145.810000 0.14973
 56.8030000 0.10076
 S 2 1.0
 56.8030000 0.21111
 23.2150000 0.23704
 S 2 1.0
 6.64480000 0.51053

2.57540000 0.60482
 S 2 1.0
 0.53694000 0.04696
 0.19377000 0.01617
 S 1 1.0
 0.06992700 1.00000
 P 4 1.0
 661.150000 0.00242
 156.380000 0.01931
 49.8570000 0.08882
 18.3900000 0.25643
 P 2 1.0
 7.23740000 0.43662
 2.92270000 0.34972
 P 2 1.0
 1.02230000 0.26148
 0.38214000 0.56756
 P 2 1.0
 0.13041000 0.33174
 0.04450400 0.00082
 D 2 1.0
 0.55619000 0.00687
 0.15512000 0.02022

Base NLO-III: H, C, N, O, F, Si, P, S e Cl

		18.7340000	0.01364
		4.13620000	0.08563
		1.20040000	0.27954
		0.38346000	0.47211
H 0			
S 3 1.0		P 2 1.0	
18.7358400	0.01260	0.12129000	0.36772
2.82571200	0.09062	0.03836500	0.04179
0.64013700	0.36204	D 2 1.0	
S 2 1.0		0.41690000	0.00393
0.17560800	0.58103	0.10856090	0.00902
0.04817400	0.10057	****	
P 2 1.0		N 0	
0.60583900	0.06243	S 5 1.0	
0.12517700	0.51108	9155.60000	0.00069
****		1373.60000	0.00531
B 0		312.730000	0.02706
S 5 1.0		88.5470000	0.10226
4710.80000	0.00067	10.2460000	0.22455
706.740000	0.00516	S 3 1.0	
160.880000	0.02629	28.7560000	0.27778
45.5180000	0.09925	10.2460000	0.08053
5.18230000	0.22484	3.84430000	0.27936
S 3 1.0		S 3 1.0	
14.7240000	0.26995	0.74650000	0.58370
5.18230000	0.06990	0.22475000	0.00474
1.90680000	0.29334	0.06766600	0.00778
S 3 1.0		P 4 1.0	
0.33302000	0.01691	26.6670000	0.01444
0.10434000	0.55399	5.95570000	0.09127
0.03269100	0.00599	1.74400000	0.19910
P 4 1.0		0.55629000	0.35770
12.0530000	0.01316	P 2 1.0	
2.61200000	0.08039	0.17315000	0.34974
0.74689000	0.27843	0.05389400	0.03511
0.23873000	0.50788	D 2 1.0	
P 2 1.0		0.66710400	0.00510
0.07721800	0.34034	0.14809700	0.01473
0.02497600	0.01360	****	
D 2 1.0		O 0	
0.29364000	0.00066	S 5 1.0	
0.07053500	0.00078	11852.0000	0.00070
****		1778.20000	0.00540
C 0		404.860000	0.02753
S 5 1.0		114.660000	0.10401
6779.90000	0.00068	13.3340000	0.22480
1017.20000	0.00522	S 3 1.0	
231.570000	0.02661	37.2790000	0.28191
65.5470000	0.10061	13.3340000	0.08266
7.53390000	0.22507	5.03850000	0.27214
S 3 1.0		S 3 1.0	
21.2530000	0.27367	1.01360000	0.01634
7.53390000	0.07546	0.30250000	0.00425
2.80310000	0.28605	0.09027800	0.01796
S 3 1.0		P 4 1.0	
0.52151000	0.01607	34.4930000	0.01578
0.15957000	0.00513	7.75620000	0.09950
0.04882500	0.01588	2.28200000	0.30618
P 4 1.0		0.71691000	0.48410

P 2 1.0		36.2700000	0.07107
0.21461000	0.33645	13.3730000	0.04721
0.06424400	0.02689	5.27690000	0.38784
D 2 1.0		2.13460000	0.39399
1.37401000	0.00168	0.86464000	0.13664
0.22845000	0.00611	P 2 1.0	
****		0.25412000	0.00420
F 0		0.07923800	0.00010
S 5 1.0		P 2 1.0	
14846.0000	0.00071	0.02470700	0.07285
2227.40000	0.00549	0.00770400	0.00002
507.140000	0.02798	D 2 1.0	
143.640000	0.10565	0.10825000	0.00043
46.7400000	0.14284	0.01879000	0.11170
S 3 1.0		****	
46.7400000	0.03733	P 0	
16.7660000	0.44874	S 5 1.0	
6.36990000	0.26633	95362.0000	0.00025
S 3 1.0		14296.0000	0.00197
1.31640000	0.01719	3253.90000	0.01021
0.39009000	0.54177	300.540000	0.06582
0.11559600	0.02802	108.350000	0.15427
P 4 1.0		S 5 1.0	
43.9070000	0.01702	921.550000	0.04129
9.92980000	0.10664	300.540000	0.01959
2.93130000	0.32653	108.350000	0.04982
0.91433000	0.50561	42.2170000	0.42123
P 2 1.0		17.2830000	0.22298
0.26783000	0.29527	S 3 1.0	
0.07845400	0.43339	4.85910000	0.19276
D 2 1.0		1.81820000	0.00267
5.10070000	0.00206	0.33700000	0.04284
1.24638000	0.50074	S 3 1.0	
****		0.12310000	0.53806
Si 0		0.04496600	0.00042
S 5 1.0		0.01642500	0.00013
79938.0000	0.00027	P 7 1.0	
11984.0000	0.00206	505.690000	0.00234
2727.80000	0.01068	119.550000	0.01854
251.930000	0.06838	38.0320000	0.08493
90.8010000	0.15822	13.9840000	0.24474
S 5 1.0		5.47200000	0.42345
772.530000	0.04313	2.18360000	0.36739
251.930000	0.01999	0.80513000	0.15455
90.8010000	0.05026	P 2 1.0	
35.3880000	0.41988	0.28905000	0.00414
14.5180000	0.21077	0.09759300	0.00253
S 3 1.0		P 2 1.0	
4.05550000	0.17916	0.03295100	0.00110
1.48240000	0.59190	0.01112500	0.00358
0.25155000	0.03858	D 2 1.0	
S 3 1.0		0.26935000	0.00272
0.09237600	0.51686	0.08090000	0.00401
0.03392300	0.01006	****	
0.01245700	0.00733	S 0	
P 7 1.0		S 5 1.0	
481.380000	0.00192	111440.000	0.00025
113.860000	0.01532	16706.0000	0.00191

	3802.50000	0.00989		49.8570000	0.02500
	126.630000	0.01484		18.3900000	0.07373
	49.3330000	0.21096		7.23740000	0.13489
S 5	1.0			2.92270000	0.34973
	1076.90000	0.04007		1.02230000	0.05930
	351.220000	0.12825	P 2	1.0	
	126.630000	0.04972		0.38214000	0.59071
	49.3330000	0.09983		0.13041000	0.30802
	20.1720000	0.23113	P 2	1.0	
S 3	1.0			0.04450400	0.00288
	5.72230000	0.51391		0.01518800	0.00043
	2.18290000	0.60554	D 2	1.0	
	0.43252000	0.04502		0.41253000	0.00531
S 3	1.0			0.13026000	0.01446
	0.15692000	0.00087		****	
	0.05693100	0.00944			
	0.02065500	0.00819			
P 7	1.0				
	572.000000	0.00243			
	135.240000	0.01932			
	43.0590000	0.08840			
	15.8470000	0.25348			
	6.20860000	0.43153			
	2.48520000	0.35717			
	0.86994000	0.06491			
P 2	1.0				
	0.32361000	0.00682			
	0.11023000	0.00327			
P 2	1.0				
	0.03754700	0.00143			
	0.01279000	0.00047			
D 2	1.0				
	0.57620000	0.00439			
	0.12090000	0.01722			

Cl 0					
S 5	1.0				
	128310.000	0.00024			
	19235.0000	0.00186			
	4378.00000	0.00967			
	145.810000	0.01550			
	56.8030000	0.21111			
S 5	1.0				
	1239.90000	0.03920			
	404.370000	0.12583			
	145.810000	0.04979			
	56.8030000	0.03172			
	23.2150000	0.04565			
S 3	1.0				
	6.64480000	0.21790			
	2.57540000	0.41403			
	0.53694000	0.04835			
S 3	1.0				
	0.19377000	0.01928			
	0.06992700	0.00919			
	0.02523500	0.00275			
P 7	1.0				
	661.150000	0.00242			
	156.380000	0.01931			

Base NLO-V: H, C, N, O, F, Si, P, S e Cl

H 0
 S 3 1.00
 13.01070100000 0.01759
 4.089700000000 0.01363
 1.962257200000 0.10663
 S 3 1.00
 0.965800000000 0.03721
 0.444537960000 0.45523
 0.121949620000 0.50768
 P 2 1.00
 2.616630000000 0.00234
 0.462800000000 0.52392

B 0
 S 4 1.00
 839.3183008600 0.00568
 126.2646484300 0.04277
 28.62060076300 0.18111
 11.17200000000 0.04306
 S 3 1.00
 7.879372271000 0.40343
 2.617600000000 0.43444
 2.408885717200 0.00049
 S 3 1.00
 0.588240000000 0.06243
 0.251051090360 0.64987
 0.083648866069 0.38705
 P 4 1.00
 34.100600000000 0.00239
 8.312000000000 0.02445
 6.033222361900 0.02697
 3.859000000000 0.05509
 P 4 1.00
 1.249915786600 0.11914
 0.898600000000 0.07911
 0.338716763500 0.48435
 0.096415632351 0.83299
 D 2 1.00
 1.013920000000 0.00729
 0.253290000000 0.04353

C 0
 S 4 1.00
 1238.401693800 0.00121
 186.2900499200 0.00909
 42.25117634600 0.04239
 11.67655793200 0.12681
 S 3 1.00
 3.623200000000 0.50933
 3.593050648200 0.31317
 0.987470000000 0.10629
 S 3 1.00
 0.402451473630 0.49676
 0.305400000000 0.13329
 0.130901826680 0.39437

P 4 1.00
 9.468097062100 0.03790
 2.010354514200 0.19174
 0.783900000000 0.10661
 0.547710047070 0.31378
 P 4 1.00
 0.197330000000 0.58063
 0.152686137950 0.30638
 0.101660000000 0.29351
 0.043029300000 0.04053
 D 2 1.00
 2.486000000000 0.00226
 0.164120000000 0.00997

N 0
 S 4 1.00
 1712.841585300 0.00554
 257.6481267700 0.04099
 58.45824585300 0.18400
 16.19836790500 0.45739
 S 3 1.00
 5.035732000000 0.47932
 5.005260080900 0.37384
 4.775700000000 0.43818
 S 3 1.00
 1.475900000000 0.06040
 0.587318565710 0.01064
 0.187645922530 0.00287
 P 4 1.00
 13.57147023300 0.04112
 2.925737287400 0.20646
 1.149209000000 0.11259
 0.799277507540 0.33796
 P 4 1.00
 0.281150000000 0.63876
 0.219543480340 0.39014
 0.148770000000 0.28174
 0.059277000000 0.01966
 D 2 1.00
 8.522000000000 0.00074
 2.803000000000 0.00550

O 0
 S 4 1.00
 2266.176778500 0.00549
 340.8701019100 0.04061
 77.36313516700 0.18319
 21.47964494000 0.45632
 S 3 1.00
 6.658943312400 0.75554
 6.115900000000 0.34797
 2.074130000000 0.07662
 S 3 1.00
 0.809759756680 0.05028
 0.608900000000 0.03807
 0.255307722340 0.00331
 P 4 1.00
 81.600800000000 0.00446

17.72150431700	0.02656
8.721800000000	0.04297
3.863550544000	0.13752
P 4 1.00	
3.588800000000	0.34638
1.048092088300	0.48722
0.276415444110	0.45248
0.067065000000	0.04877
D 2 1.00	
7.198000000000	0.00133
0.282200000000	0.00855

F 0	
S 4 1.00	
2894.832599000	0.00544
435.4193912000	0.04032
98.84332886600	0.18236
27.48519800100	0.45562
S 3 1.00	
8.540549817100	0.67503
7.606400000000	0.06318
2.757004000000	0.09879
S 3 1.00	
1.065457803800	0.46772
0.816992000000	0.16811
0.332473467480	0.40540
P 4 1.00	
22.69663392400	0.04156
8.546200000000	0.02777
4.987233925700	0.18827
1.960299000000	0.15287
P 4 1.00	
1.349161395400	0.34074
0.475750000000	0.28814
0.348298819770	0.17039
0.079310000000	0.05272
D 2 1.00	
5.275600000000	0.00192
1.258140000000	0.00986

Si 0	
S 6 1.00	
6903.711868600	0.00556
1038.434641900	0.04237
235.8758148000	0.18076
66.06938516900	0.33612
59.10000040000	0.75100
34.35348173000	0.38164
S 3 1.00	
20.24794576100	0.15692
19.75041540000	0.01540
9.009500000000	0.11578
S 3 1.00	
5.275000000000	0.14545
3.637078819200	0.55426
1.400204859900	0.53851
S 2 1.00	
0.204844148050	0.79234

0.077994095468	0.34379
P 5 1.00	
179.8390737300	0.01022
41.90725884600	0.06819
15.01200000000	0.08748
12.95529436700	0.13465
5.812000000000	0.19165
P 4 1.00	
4.438326739300	0.25181
1.687000000000	0.56510
1.546224790400	0.87676
0.813920000000	0.17477
P 3 1.00	
0.356076123020	0.40315
0.295403000000	0.05578
0.100085137620	0.70834
D 2 1.00	
1.890000000000	0.00012
0.095830000000	0.01542

P 0	
S 6 1.00	
8002.479510600	0.00550
1203.681359000	0.04195
273.4422703100	0.17933
76.65554151700	0.06931
69.99900000000	0.81977
39.79168343900	0.05314
S 3 1.00	
38.52639900000	0.31484
23.51692743500	0.16055
10.69997000000	0.11675
S 3 1.00	
5.818000000000	0.17544
4.277034332300	0.38675
1.694025688800	0.27516
S 2 1.00	
0.275676746440	0.79728
0.104955900990	0.35364
P 5 1.00	
219.5075582300	0.00951
51.27415503000	0.06702
15.92159589200	0.24882
5.506991348100	0.46703
1.989900000000	0.79667
P 4 1.00	
1.953771942600	0.77712
0.625200000000	0.13115
0.478033979320	0.11653
0.259420000000	0.39571
P 3 1.00	
0.136579526210	0.28324
0.076630000000	0.17165
0.037503000000	0.02832
D 2 1.00	
0.986950000000	0.00710
0.256409000000	0.03357

S 0		72.10201551500	0.06316
S 6 1.00		22.53268026200	0.24065
	9184.930301000	0.00545	7.899176544400
	1381.510550300	0.04151	2.876726832100
	313.8714758000	0.17882	P 4 1.00
	89.52000100000	0.32952	2.3799100000000
	88.05387062300	0.35241	1.0649000000000
	83.44800000000	0.72828	0.774593639550
S 3 1.00		0.4045300000000	0.31834
	45.64873130300	0.23743	P 3 1.00
	27.03991490500	0.28671	0.210376996980
	6.4880000000000	0.15761	0.0674700000000
S 3 1.00		0.0474605000000	0.05711
	4.966452232600	0.53903	D 2 1.00
	2.011624204700	0.33722	0.5608000000000
	0.5074199000000	0.19568	0.1490600000000
S 2 1.00		****	
	0.356610770130	0.57332	
	0.135072214770	0.42589	
P 5 1.00			
	261.9823343900	0.00906	
	61.30689473600	0.06448	
	19.10372988700	0.24265	
	6.656772037800	0.46417	
	2.395963516100	1.96306	
P 4 1.00			
	2.3649200000000	1.59729	
	0.8144000000000	0.12459	
	0.617761616790	0.17193	
	0.3251800000000	0.35409	
P 3 1.00			
	0.169933768710	0.32382	
	0.0803940000000	0.17020	
	0.0416960000000	0.01593	
D 2 1.00			
	2.9206000000000	0.00159	
	0.1242700000000	0.01066	

Cl 0			
S 6 1.00			
	10449.82756600	0.00540	
	1571.736522100	0.04127	
	357.1206552300	0.17665	
	100.2518593500	0.87173	
	97.58000000000	0.75131	
	51.92378943400	0.30851	
S 3 1.00			
	30.81272755400	0.22183	
	10.548000000000	0.18786	
	7.3040000000000	0.22756	
S 3 1.00			
	5.704576097500	0.70943	
	2.350837680900	0.47132	
	1.0590000000000	0.04129	
S 2 1.00			
	0.446051246720	0.71693	
	0.168488561900	0.41446	
P 5 1.00			
	307.6679056900	0.00880	

Base aNLO-V: H, C, N, O, F, Si, P, S e Cl

		3.593050648200	0.31317
		0.987470000000	0.10629
	S 3 1.00		
		0.402451473630	0.49676
		0.305400000000	0.13329
		0.130901826680	0.39437
	S 1 1.00		
		0.056107689020	1.00000
	P 4 1.00		
		9.468097062100	0.03790
		2.010354514200	0.19174
		0.783900000000	0.10661
		0.547710047070	0.31378
	P 4 1.00		
		0.197330000000	0.58063
		0.152686137950	0.30638
		0.101660000000	0.29351
		0.043029300000	0.04053
	P 1 1.00		
		0.018212872890	1.00000
	D 2 1.00		
		2.486000000000	0.00226
		0.164120000000	0.00997

	N 0		
	S 4 1.00		
		1712.841585300	0.00554
		257.6481267700	0.04099
		58.45824585300	0.18400
		16.19836790500	0.45739
	S 3 1.00		
		5.035732000000	0.47932
		5.005260080900	0.37384
		4.775700000000	0.43818
	S 3 1.00		
		1.475900000000	0.06040
		0.587318565710	0.01064
		0.187645922530	0.00287
	S 1 1.00		
		0.059952118490	1.00000
	P 4 1.00		
		13.57147023300	0.04112
		2.925737287400	0.20646
		1.149209000000	0.11259
		0.799277507540	0.33796
	P 4 1.00		
		0.281150000000	0.63876
		0.219543480340	0.39014
		0.148770000000	0.28174
		0.059277000000	0.01966
	P 1 1.00		
		0.023618758680	1.00000
	D 2 1.00		
		8.522000000000	0.00074
		2.803000000000	0.00550

	O 0		
	S 4 1.00		
		1238.401693800	0.00121
		186.2900499200	0.00909
		42.25117634600	0.04239
		11.67655793200	0.12681
	S 3 1.00		
		3.623200000000	0.50933
H 0			
S 3 1.00			
		13.01070100000	0.01759
		4.089700000000	0.01363
		1.962257200000	0.10663
S 3 1.00			
		0.965800000000	0.03721
		0.444537960000	0.45523
		0.121949620000	0.50768
S 1 1.00			
		0.033454307970	1.00000
P 2 1.00			
		2.616630000000	0.00234
		0.462800000000	0.52392

B 0			
S 4 1.00			
		839.3183008600	0.00568
		126.2646484300	0.04277
		28.62060076300	0.18111
		11.17200000000	0.04306
S 3 1.00			
		7.879372271000	0.40343
		2.617600000000	0.43444
		2.408885717200	0.00049
S 3 1.00			
		0.588240000000	0.06243
		0.251051090360	0.64987
		0.083648866069	0.38705
S 1 1.00			
		0.027871349950	1.00000
P 4 1.00			
		34.10060000000	0.00239
		8.312000000000	0.02445
		6.033222361900	0.02697
		3.859000000000	0.05509
P 4 1.00			
		1.249915786600	0.11914
		0.898600000000	0.07911
		0.338716763500	0.48435
		0.096415632351	0.83299
P 1 1.00			
		0.02744468288	1.00000
D 2 1.00			
		1.013920000000	0.00729
		0.253290000000	0.04353

C 0			
S 4 1.00			
		1238.401693800	0.00121
		186.2900499200	0.00909
		42.25117634600	0.04239
		11.67655793200	0.12681
S 3 1.00			
		3.623200000000	0.50933

2266.176778500 0.00549
 340.8701019100 0.04061
 77.36313516700 0.18319
 21.47964494000 0.45632
 S 3 1.00
 6.658943312400 0.75554
 6.115900000000 0.34797
 2.074130000000 0.07662
 S 3 1.00
 0.809759756680 0.05028
 0.608900000000 0.03807
 0.255307722340 0.00331
 S 1 1.00
 0.107048830820 1.00000
 P 4 1.00
 81.600800000000 0.00446
 17.72150431700 0.02656
 8.721800000000 0.04297
 3.863550544000 0.13752
 P 4 1.00
 3.588800000000 0.34638
 1.048092088300 0.48722
 0.276415444110 0.45248
 0.067065000000 0.04877
 P 1 1.00
 0.016271573530 1.00000
 D 2 1.00
 7.198000000000 0.00133
 0.282200000000 0.00855

 F 0
 S 4 1.00
 2894.832599000 0.00544
 435.4193912000 0.04032
 98.84332886600 0.18236
 27.48519800100 0.45562
 S 3 1.00
 8.540549817100 0.67503
 7.606400000000 0.06318
 2.757004000000 0.09879
 S 3 1.00
 1.065457803800 0.46772
 0.816992000000 0.16811
 0.332473467480 0.40540
 S 1 1.00
 0.135299496910 1.00000
 P 4 1.00
 22.69663392400 0.04156
 8.546200000000 0.02777
 4.987233925700 0.18827
 1.960299000000 0.15287
 P 4 1.00
 1.349161395400 0.34074
 0.475750000000 0.28814
 0.348298819770 0.17039
 0.079310000000 0.05272
 P 1 1.00
 0.018059424100 1.00000
 D 2 1.00

5.275600000000 0.00192
 1.258140000000 0.00986

 Si 0
 S 6 1.00
 6903.711868600 0.00556
 1038.434641900 0.04237
 235.8758148000 0.18076
 66.06938516900 0.33612
 59.10000040000 0.75100
 34.35348173000 0.38164
 S 3 1.00
 20.24794576100 0.15692
 19.75041540000 0.01540
 9.009500000000 0.11578
 S 3 1.00
 5.275000000000 0.14545
 3.637078819200 0.55426
 1.400204859900 0.53851
 S 2 1.00
 0.204844148050 0.79234
 0.077994095468 0.34379
 S 1 1.00
 0.029696132330 1.00000
 P 5 1.00
 179.8390737300 0.01022
 41.90725884600 0.06819
 15.01200000000 0.08748
 12.95529436700 0.13465
 5.812000000000 0.19165
 P 4 1.00
 4.438326739300 0.25181
 1.687000000000 0.56510
 1.546224790400 0.87676
 0.813920000000 0.17477
 P 3 1.00
 0.356076123020 0.40315
 0.295403000000 0.05578
 0.100085137620 0.70834
 P 1 1.00
 0.033909725940 1.00000
 D 2 1.00
 1.890000000000 0.00012
 0.095830000000 0.01542

 P 0
 S 6 1.00
 8002.479510600 0.00550
 1203.681359000 0.04195
 273.4422703100 0.17933
 76.65554151700 0.06931
 69.99900000000 0.81977
 39.79168343900 0.05314
 S 3 1.00
 38.52639900000 0.31484
 23.51692743500 0.16055
 10.69997000000 0.11675
 S 3 1.00

5.818000000000	0.17544	0.617761616790	0.17193
4.277034332300	0.38675	0.325180000000	0.35409
1.694025688800	0.27516	P 3 1.00	
S 2 1.00		0.169933768710	0.32382
0.275676746440	0.79728	0.080394000000	0.17020
0.104955900990	0.35364	0.041696000000	0.01593
S 1 1.00		P 1 1.00	
0.039958905840	1.00000	0.021625449860	1.00000
P 5 1.00		D 2 1.00	
219.5075582300	0.00951	2.920600000000	0.00159
51.27415503000	0.06702	0.124270000000	0.01066
15.92159589200	0.24882	****	
5.506991348100	0.46703	CI 0	
1.989900000000	0.79667	S 6 1.00	
P 4 1.00		10449.82756600	0.00540
1.953771942600	0.77712	1571.736522100	0.04127
0.625200000000	0.13115	357.1206552300	0.17665
0.478033979320	0.11653	100.2518593500	0.87173
0.259420000000	0.39571	97.580000000000	0.75131
P 3 1.00		51.92378943400	0.30851
0.136579526210	0.28324	S 3 1.00	
0.076630000000	0.17165	30.81272755400	0.22183
0.037503000000	0.02832	10.548000000000	0.18786
P 1 1.00		7.304000000000	0.22756
0.018354104250	1.00000	S 3 1.00	
D 2 1.00		5.704576097500	0.70943
0.986950000000	0.00710	2.350837680900	0.47132
0.256409000000	0.03357	1.059000000000	0.04129
****		S 2 1.00	
S 0		0.446051246720	0.71693
S 6 1.00		0.168488561900	0.41446
9184.930301000	0.00545	S 1 1.00	
1381.510550300	0.04151	0.063643798110	1.00000
313.8714758000	0.17882	P 5 1.00	
89.52000100000	0.32952	307.6679056900	0.00880
88.05387062300	0.35241	72.10201551500	0.06316
83.448000000000	0.72828	22.53268026200	0.24065
S 3 1.00		7.899176544400	0.46731
45.64873130300	0.23743	2.876726832100	0.49701
27.03991490500	0.28671	P 4 1.00	
6.488000000000	0.15761	2.379910000000	0.14743
S 3 1.00		1.064900000000	0.12806
4.966452232600	0.53903	0.774593639550	0.29624
2.011624204700	0.33722	0.404530000000	0.31834
0.507419900000	0.19568	P 3 1.00	
S 2 1.00		0.210376996980	0.38843
0.356610770130	0.57332	0.067470000000	0.15502
0.135072214770	0.42589	0.047460500000	0.05711
S 1 1.00		P 1 1.00	
0.051160830610	1.00000	0.033385194310	1.00000
P 5 1.00		D 2 1.00	
261.9823343900	0.00906	0.560800000000	0.15095
61.30689473600	0.06448	0.149060000000	0.78201
19.10372988700	0.24265	****	
6.656772037800	0.46417		
2.395963516100	1.96306		
P 4 1.00			
2.364920000000	1.59729		
0.814400000000	0.12459		

Base mDZP: Pt

		20.4982599100000	0.2514720
	D 2 1.00	7.62902460000000	0.8834692
		2.83936376000000	0.1643180
Pt 0	D 1 1.00	1.05675194000000	1.0000000
S 10 1.00	D 1 1.00	0.39330102000000	1.0000000
2791808.07651936	D 1 1.00	0.14637843200000	1.0000000
882487.585263010	F 4 1.00	81.7135631700000	0.0793122
278953.393928960		26.0146541400000	0.3352332
83026.9057573900		9.24164592000000	0.5453495
33189.8704027900		3.08336027000000	0.3452752
13267.5966580400	F 1 1.00	0.84883040000000	1.0000000
5303.70016346000	****		
2181.30805267000			
928.843254870000			
395.519464140000			
S 1 1.00			
168.419855230000			
S 1 1.00			
71.7164392800000			
S 2 1.00			
30.5382501100000			
13.0037789000000			
S 2 1.00			
5.53726114000000			
2.35787314000000			
S 2 1.00			
1.00402809000000			
0.42753462000000			
S 1 1.00			
0.18205253000000			
S 1 1.00			
0.07752150000000			
P 7 1.00			
25389.7289708500			
7404.32819925000			
2613.69445646000			
1062.96770831000			
472.671195580000			
218.476837050000			
100.983789100000			
P 2 1.00			
46.6764614400000			
21.5746712600000			
P 2 1.00			
9.97218782000000			
4.60931843000000			
P 2 1.00			
2.13050704000000			
0.98475736000000			
P 1 1.00			
0.45517196000000			
P 1 1.00			
0.12639299000000			
P 1 1.00			
0.04712598000000			
D 5 1.00			
944.749676680000			
298.598541310000			
113.415719320000			
46.7212923600000			

Base mDZP: Pd

		0.9264147900000000	1.0000000
	D 1 1.00		
		0.2580691600000000	1.0000000
	D 1 1.00		
		2.8657600000000000	1.0000000
	F 2 1.00		
		0.8520000000000000	0.7777500
		0.2090600000000000	0.7542600
	F 1 1.00		
		0.0791900000000000	1.0000000

Pd 0			
S 9 1.00			
	11437261.29738128	-0.0000541	
	2265314.717755390	-0.0002977	
	674634.3027792800	-0.0008502	
	289534.1173080700	-0.0025894	
	109592.1601824300	-0.0076746	
	50658.86455336000	-0.0199140	
	18996.48708033000	-0.0826723	
	6957.421239180000	-0.2535416	
	2708.315205120000	-0.7091924	
S 2 1.00			
	1099.108900270000	-0.4251586	
	470.5147719800000	-0.6060142	
S 1 1.00			
	208.5975827100000	1.0000000	
S 2 1.00			
	75.90415599000000	-0.3630796	
	36.51735265000000	-0.6590607	
S 1 1.00			
	16.59126357000000	1.0000000	
S 2 1.00			
	7.308776120000000	-0.8001196	
	3.251874550000000	-0.2195095	
S 1 1.00			
	1.464602300000000	1.0000000	
S 1 1.00			
	0.579775080000000	1.0000000	
P 7 1.00			
	20874.80782355000	0.0003250	
	4901.351382420000	0.0025474	
	1777.983996720000	0.0116861	
	695.7458114900000	0.0513639	
	283.7887945700000	0.1731098	
	122.4840920200000	0.3935534	
	55.58056926000000	0.4992533	
P 1 1.00			
	26.03274009000000	1.0000000	
P 2 1.00			
	11.98636537000000	-0.5493334	
	5.542357950000000	-0.4948079	
P 3 1.00			
	2.087266200000000	0.4139406	
	0.897611840000000	0.5380567	
	0.333796470000000	0.1419057	
P 1 1.00			
	0.416898200000000	1.0000000	
P 1 1.00			
	0.086449100000000	1.0000000	
D 6 1.00			
	479.0352860600000	0.0049787	
	130.5104248400000	0.0471359	
	45.84800195000000	0.2014848	
	17.97001702000000	0.4356330	
	7.221024350000000	0.4435415	
	2.641843130000000	0.1131532	
D 1 1.00			

Base kPd-ADZP: Pd

			2.69607535019275	0.26589
			0.98039103643373	0.49765
			0.35650583143045	0.35074
			0.12963848415653	0.17024
Pd 0				
S 4 1.00			D 1 1.00	
581101.931661187	0.00041		0.04714126696601	1.00000
114785.566747889	0.00176		F 1 1.00	
51015.8074435062	0.00272		1.19298399600000	1.00000
22673.6921971139	0.00961		****	
S 3 1.00				
10077.1965320506	0.02355			
4478.75401424471	0.06268			
1990.55733966432	0.14677			
S 3 1.00				
884.692150961918	0.29093			
393.196511538630	0.38137			
174.754005128280	0.20974			
S 3 1.00				
77.6684467236801	0.34103			
34.5193096549689	0.67843			
15.3419154022084	0.18508			
S 2 1.00				
6.81862906764818	0.95332			
3.03050180784364	0.30350			
S 2 1.00				
1.34688969237495	0.90624			
0.59861764105553	0.45860			
S 2 1.00				
0.26605228491357	0.05182			
0.11824545996159	0.00121			
S 1 1.00				
0.05255353776071	1.00000			
S 1 1.00				
0.02335712789365	1.00000			
P 4 1.00				
7483.09768702081	0.00224			
1197.29562992333	0.02327			
478.918251969332	0.06901			
191.567300787733	0.24751			
P 2 1.00				
76.6269203150931	0.47645			
30.6507681260372	0.33469			
P 2 1.00				
12.2603072504149	0.60261			
4.90412290016596	0.50424			
P 2 1.00				
1.96164916006638	0.57856			
0.78465966402655	0.54465			
P 2 1.00				
0.31386386561062	0.10426			
0.12554554624425	0.00467			
P 1 1.00				
0.05021821849770	1.00000			
P 1 1.00				
0.02008728739908	1.00000			
D 4 1.00				
424.028936742082	0.01221			
56.0699420485398	0.18790			
20.3890698358326	0.42763			
7.41420721303005	0.50701			
D 4 1.00				

**Base NMR-TZPP-DKH: H-He, Li-Ne,
Na-Ar, K-Ca, Ga-Kr, Rb-Sr, In-Xe e Pt**

H 0			0.19802350732085	0.10002
S 5 1.00			P 1 1.00	
282.952156333090	0.00043		0.06093030994488	1.00000
87.0622019486430	0.00051		P 1 1.00	
26.7883698303517	0.00616		0.01874778767535	1.00000
8.24257533241590	0.01303		D 1 1.00	
2.53617702535874	0.09949		0.10096000000000	1.00000
S 1 1.00			D 1 1.00	
0.78036216164884	1.00000		0.02515190000000	1.00000
S 1 1.00			****	
0.24011143435349	1.00000		Be 0	
P 1 1.00			S 6 1.00	
0.88150000000000	1.00000		3698.37837673510	0.00047
P 1 1.00			1232.79279224503	0.00080
0.17989200000000	1.00000		410.930930748344	0.00414
****			136.976976916115	0.01463
He 0			45.6589923053716	0.05544
S 5 1.00			15.2196641017905	0.17346
740.476789898990	0.00061		S 1 1.00	
227.839012276612	0.00080		5.07322136726351	1.00000
70.1043114697269	0.00847		S 1 1.00	
21.5705573753006	0.01883		1.69107378908784	1.00000
6.63709457701556	0.12702		S 1 1.00	
S 1 1.00			0.56369126302928	1.00000
2.04218294677402	1.00000		S 1 1.00	
S 1 1.00			0.18789708767643	1.00000
0.62836398362278	1.00000		S 1 1.00	
P 1 1.00			0.06263236255881	1.00000
0.40665000000000	1.00000		P 4 1.00	
P 1 1.00			12.9682345009339	0.00153
0.10300500000000	1.00000		3.99022600028737	0.00916
****			1.22776184624227	0.02681
Li 0			0.37777287576685	0.15139
S 6 1.00			P 1 1.00	
1938.64066093683	0.00047		0.11623780792826	1.00000
646.213553645611	0.00085		P 1 1.00	
215.404517881870	0.00435		0.03576547936254	1.00000
71.8015059606235	0.01550		D 1 1.00	
23.9338353202078	0.05814		0.09500000000000	1.00000
7.97794510673594	0.17847		D 1 1.00	
S 1 1.00			0.03369000000000	1.00000
2.65931503557865	1.00000		****	
S 1 1.00			B 0	
0.88643834519288	1.00000		S 6 1.00	
S 1 1.00			5999.94392789177	0.00049
0.29547944839763	1.00000		1999.98130929725	0.00078
S 1 1.00			666.660436432418	0.00407
0.09849314946588	1.00000		222.220145477473	0.01424
S 1 1.00			74.0733818258243	0.05419
0.03283104982196	1.00000		24.6911272752748	0.17144
P 4 1.00			S 1 1.00	
6.79777571224838	0.00082		8.23037575842492	1.00000
2.09162329607642	0.00607		S 1 1.00	
0.64357639879275	0.00854		2.74345858614164	1.00000
			S 1 1.00	
			0.91448619538055	1.00000
			S 1 1.00	
			0.30482873179352	1.00000

S 1 1.00			S 1 1.00		
0.10160957726451	1.00000		5.59594282988522	1.00000	
P 4 1.00			S 1 1.00		
23.2858597400602	0.00395		1.86531427662841	1.00000	
7.16487992001854	0.01788		S 1 1.00		
2.20457843692878	0.08695		0.62177142554280	1.00000	
0.67833182674732	0.30283		S 1 1.00		
P 1 1.00			0.20725714184760	1.00000	
0.20871748515302	1.00000		P 4 1.00		
P 1 1.00			54.1425482486954	0.00397	
0.06422076466247	1.00000		16.6592456149832	0.01954	
D 1 1.00			5.12592172768714	0.09979	
0.29582000000000	1.00000		1.57720668544220	0.32845	
D 1 1.00			P 1 1.00		
0.07482900000000	1.00000		0.48529436475145	1.00000	
****			P 1 1.00		
C 0			0.14932134300045	1.00000	
S 6 1.00			D 1 1.00		
8846.12353391750	0.00053		0.47700000000000	1.00000	
2948.70784463917	0.00077		D 1 1.00		
982.902614879722	0.00405		0.15026000000000	1.00000	
327.634204959907	0.01403		****		
109.211401653302	0.05345		O 0		
36.4038005511008	0.17027		S 6 1.00		
S 1 1.00			16178.1182314232	0.00060	
12.1346001837003	1.00000		5392.70607714106	0.00078	
S 1 1.00			1797.56869238035	0.00410	
4.04486672790009	1.00000		599.189564126785	0.01388	
S 1 1.00			199.729854708928	0.05277	
1.34828890930003	1.00000		66.5766182363094	0.16924	
S 1 1.00			S 1 1.00		
0.44942963643334	1.00000		22.1922060787698	1.00000	
S 1 1.00			S 1 1.00		
0.14980987881111	1.00000		7.39740202625660	1.00000	
P 4 1.00			S 1 1.00		
37.2940933931704	0.00396		2.46580067541887	1.00000	
11.4751056594370	0.01889		S 1 1.00		
3.53080174136525	0.09461		0.82193355847296	1.00000	
1.08640053580469	0.31889		S 1 1.00		
P 1 1.00			0.27397785282432	1.00000	
0.33427708793991	1.00000		P 4 1.00		
P 1 1.00			73.8543986696091	0.00402	
0.10285448859689	1.00000		22.7244303598797	0.02013	
D 1 1.00			6.99213241842453	0.10470	
0.47750000000000	1.00000		2.15142535951524	0.33605	
D 1 1.00			P 1 1.00		
0.11998000000000	1.00000		0.66197703369700	1.00000	
****			P 1 1.00		
N 0			0.20368524113754	1.00000	
S 6 1.00			D 1 1.00		
12238.3269689590	0.00056		0.92880000000000	1.00000	
4079.44232298633	0.00077		D 1 1.00		
1359.81410766211	0.00406		0.22975000000000	1.00000	
453.271369220703	0.01391		****		
151.090456406901	0.05299		F 0		
50.3634854689670	0.16952		S 6 1.00		
S 1 1.00			20667.2444707645	0.00064	
16.7878284896557	1.00000		6889.08149025484	0.00080	

	2296.36049675161	0.00415	****		
	765.453498917205	0.01387			
	255.151166305735	0.05266		Na 0	
	85.0503887685783	0.16909		S 7 1.00	
S 1 1.00				31321.7882062675	0.00075
	28.3501295895261	1.00000		11389.7411659154	0.00056
S 1 1.00				4141.72406033289	0.00338
	9.45004319650870	1.00000		1506.08147648469	0.00937
S 1 1.00				547.665991448977	0.03217
	3.15001439883623	1.00000		199.151269617810	0.09988
S 1 1.00				72.4186434973853	0.26599
	1.05000479961208	1.00000		S 1 1.00	
S 1 1.00				26.3340521808674	1.00000
	0.35000159987069	1.00000		S 1 1.00	
P 4 1.00				9.57601897486087	1.00000
	96.4499406668461	0.00404		S 1 1.00	
	29.6769048205680	0.02047		3.48218871813123	1.00000
	9.13135532940555	0.10772		S 1 1.00	
	2.80964779366325	0.33893		1.26625044295681	1.00000
P 1 1.00				S 1 1.00	
	0.86450701343485	1.00000		0.46045470652975	1.00000
P 1 1.00				S 1 1.00	
	0.26600215797995	1.00000		0.16743807510173	1.00000
D 1 1.00				S 1 1.00	
	5.20600000000000	1.00000		0.06088657276426	1.00000
D 1 1.00				S 1 1.00	
	1.26196000000000	1.00000		0.02214057191428	1.00000
****				P 5 1.00	
				178.294442601278	0.00312
Ne 0				59.4314808670927	0.01387
S 6 1.00				19.8104936223642	0.07165
	25707.6640864843	0.00069		6.60349787412142	0.24531
	8569.22136216144	0.00081		2.20116595804047	0.45426
	2856.40712072048	0.00422		P 1 1.00	
	952.135706906826	0.01390		0.73372198601349	1.00000
	317.378568968942	0.05261		P 1 1.00	
	105.792856322981	0.16902		0.24457399533783	1.00000
S 1 1.00				P 1 1.00	
	35.2642854409936	1.00000		0.08152466511261	1.00000
S 1 1.00				P 1 1.00	
	11.7547618136645	1.00000		0.02717488837087	1.00000
S 1 1.00				P 1 1.00	
	3.91825393788818	1.00000		0.00905829612362	1.00000
S 1 1.00				D 1 1.00	
	1.30608464596272	1.00000		0.71800000000000	1.00000
S 1 1.00				D 1 1.00	
	0.43536154865424	1.00000		0.02200700000000	1.00000
P 4 1.00				****	
	121.951492739873	0.00398		Mg 0	
	37.5235362276534	0.02035		S 7 1.00	
	11.5457034546626	0.10802		37510.6242965580	0.00080
	3.55252413989618	0.33217		13640.2270169302	0.00057
P 1 1.00				4960.08255161098	0.00346
	1.09308435073729	1.00000		1803.66638240399	0.00941
P 1 1.00				655.878684510542	0.03220
	0.33633364638070	1.00000		238.501339822015	0.09973
D 1 1.00				86.7277599352783	0.26594
	1.72700000000000	1.00000		S 1 1.00	
D 1 1.00				31.5373672491921	1.00000
	0.33900000000000	1.00000			

S 1 1.00			0.03129606969050	1.00000
	11.4681335451608	1.00000	P 5 1.00	
S 1 1.00			315.701422325933	0.00247
	4.17023038005846	1.00000	105.233807441978	0.01119
S 1 1.00			35.0779358139925	0.06086
	1.51644741093035	1.00000	11.6926452713308	0.22866
S 1 1.00			3.89754842377695	0.47751
	0.55143542215649	1.00000	P 1 1.00	
S 1 1.00			1.29918280792565	1.00000
	0.20052197169327	1.00000	P 1 1.00	
S 1 1.00			0.43306093597522	1.00000
	0.07291708061573	1.00000	P 1 1.00	
S 1 1.00			0.14435364532507	1.00000
	0.02651530204209	1.00000	P 1 1.00	
P 5 1.00			0.04811788177502	1.00000
	242.439497447181	0.00272	P 1 1.00	
	80.8131658157269	0.01226	0.01603929392501	1.00000
	26.9377219385756	0.06523	D 1 1.00	
	8.97924064619188	0.23545	0.13374000000000	1.00000
	2.99308021539729	0.46651	D 1 1.00	
P 1 1.00			0.03523030000000	1.00000
	0.99769340513243	1.00000	****	
P 1 1.00			Si 0	
	0.33256446837748	1.00000	S 7 1.00	
P 1 1.00			51615.1902970292	0.00090
	0.11085482279249	1.00000	18769.1601080106	0.00059
P 1 1.00			6825.14913018567	0.00365
	0.03695160759750	1.00000	2481.87241097661	0.00954
P 1 1.00			902.499058536948	0.03233
	0.01231720253250	1.00000	328.181475831618	0.09954
D 1 1.00			119.338718484225	0.26580
	1.16800000000000	1.00000	S 1 1.00	
D 1 1.00			43.3958976306271	1.00000
	0.02476000000000	1.00000	S 1 1.00	
****			15.7803264111371	1.00000
Al 0			S 1 1.00	
S 7 1.00			5.73830051314078	1.00000
	44273.8728850149	0.00085	S 1 1.00	
	16099.5901400054	0.00058	2.08665473205119	1.00000
	5854.39641454742	0.00355	S 1 1.00	
	2128.87142347179	0.00947	0.75878353892771	1.00000
	774.135063080651	0.03225	S 1 1.00	
	281.503659302055	0.09962	0.27592128688280	1.00000
	102.364967018929	0.26588	S 1 1.00	
S 1 1.00			0.10033501341193	1.00000
	37.2236243705197	1.00000	S 1 1.00	
S 1 1.00			0.03648545942252	1.00000
	13.5358634074617	1.00000	P 5 1.00	
S 1 1.00			397.544332209017	0.00229
	4.92213214816789	1.00000	132.514777403006	0.01039
S 1 1.00			44.1715924676685	0.05746
	1.78986623569741	1.00000	14.7238641558895	0.22262
S 1 1.00			4.90795471862984	0.48446
	0.65086044934451	1.00000	P 1 1.00	
S 1 1.00			1.63598490620995	1.00000
	0.23667652703437	1.00000	P 1 1.00	
S 1 1.00			0.54532830206998	1.00000
	0.08606419164886	1.00000	P 1 1.00	
S 1 1.00			0.18177610068999	1.00000

P 1 1.00			24743.9749559457	0.00062
0.06059203356333	1.00000		8997.80907488934	0.00385
P 1 1.00			3271.93057268703	0.00972
0.02019734452111	1.00000		1189.79293552256	0.03255
D 1 1.00			432.651976553657	0.09949
0.22602000000000	1.00000		157.327991474057	0.26562
D 1 1.00		S 1 1.00	57.2101787178390	1.00000
0.05745000000000	1.00000	S 1 1.00	20.8037013519414	1.00000
****		S 1 1.00	7.56498230979689	1.00000
P 0		S 1 1.00	2.75090265810796	1.00000
S 7 1.00		S 1 1.00	1.00032823931199	1.00000
59538.0043013517	0.00095	S 1 1.00	0.36375572338618	1.00000
21650.1833823097	0.00061	S 1 1.00	0.13227480850406	1.00000
7872.79395720353	0.00375	S 1 1.00	0.04809993036511	1.00000
2862.83416625583	0.00963	P 5 1.00	587.120519822969	0.00207
1041.03060591121	0.03243		195.706839940990	0.00932
378.556583967713	0.09950		65.2356133136632	0.05280
137.656939624623	0.26570		21.7452044378877	0.21361
S 1 1.00			7.24840147929591	0.49401
50.0570689544083	1.00000	P 1 1.00	2.41613382643197	1.00000
S 1 1.00		P 1 1.00	0.80537794214399	1.00000
18.2025705288757	1.00000	P 1 1.00	0.26845931404800	1.00000
S 1 1.00		P 1 1.00	0.08948643801600	1.00000
6.61911655595482	1.00000	P 1 1.00	0.02982881267200	1.00000
S 1 1.00		D 1 1.00	0.41409000000000	1.00000
2.40695147489266	1.00000	D 1 1.00	0.09856000000000	1.00000
S 1 1.00		****		
0.87525508177915	1.00000	Cl 0		
S 1 1.00		S 7 1.00	77142.8171643825	0.00106
0.31827457519242	1.00000		28051.9335143209	0.00064
S 1 1.00			10200.7030961167	0.00396
0.11573620916088	1.00000		3709.34658040607	0.00983
S 1 1.00			1348.85330196584	0.03269
0.04208589424032	1.00000		490.492109805761	0.09952
P 5 1.00			178.360767202095	0.26555
487.996723151500	0.00216	S 1 1.00	64.8584608007618	1.00000
162.665574383833	0.00979	S 1 1.00	23.5848948366407	1.00000
54.2218581279445	0.05485	S 1 1.00	8.57632539514206	1.00000
18.0739527093148	0.21770	S 1 1.00		
6.02465090310494	0.48978			
P 1 1.00				
2.00821696770165	1.00000			
P 1 1.00				
0.66940565590055	1.00000			
P 1 1.00				
0.22313521863352	1.00000			
P 1 1.00				
0.07437840621117	1.00000			
P 1 1.00				
0.02479280207039	1.00000			
D 1 1.00				
0.35395000000000	1.00000			
D 1 1.00				
0.08909800000000	1.00000			

S 0				
S 7 1.00				
68045.9311288506	0.00101			

3.11866378005166	1.00000	30.1197353675147	0.20671
S 1 1.00		10.0399117891716	0.50026
1.13405955638242	1.00000	P 1 1.00	
S 1 1.00		3.34663726305719	1.00000
0.41238529322997	1.00000	P 1 1.00	
S 1 1.00		1.11554575435240	1.00000
0.14995828844726	1.00000	P 1 1.00	
S 1 1.00		0.37184858478413	1.00000
0.05453028670810	1.00000	P 1 1.00	
P 5 1.00		0.12394952826138	1.00000
694.985360568515	0.00200	P 1 1.00	
231.661786856172	0.00895	0.04131650942046	1.00000
77.2205956187239	0.05113	D 1 1.00	
25.7401985395746	0.21011	0.97800000000000	1.00000
8.58006617985821	0.49738	D 1 1.00	
P 1 1.00		0.17390000000000	1.00000
2.86002205995274	1.00000	****	
P 1 1.00		K 0	
0.95334068665091	1.00000	S 7 1.00	
P 1 1.00		97125.5380804180	0.00125
0.31778022888364	1.00000	38850.2152321672	0.00019
P 1 1.00		15540.0860928669	0.00355
0.10592674296121	1.00000	6216.03443714676	0.00630
P 1 1.00		2486.41377485870	0.01977
0.03530891432040	1.00000	994.565509943481	0.05354
D 1 1.00		397.826203977392	0.14240
0.55696000000000	1.00000	S 1 1.00	
D 1 1.00		159.130481590957	1.00000
0.15619100000000	1.00000	S 1 1.00	
****		63.6521926363828	1.00000
Ar 0		S 1 1.00	
S 7 1.00		25.4608770545531	1.00000
86832.7508045278	0.00112	S 1 1.00	
31575.5457471010	0.00065	10.1843508218212	1.00000
11482.0166353095	0.00408	S 1 1.00	
4175.27877647617	0.00994	4.07374032872850	1.00000
1518.28319144588	0.03285	S 1 1.00	
552.102978707593	0.09957	1.62949613149140	1.00000
200.764719530034	0.26547	S 1 1.00	
S 1 1.00		0.65179845259656	1.00000
73.0053525563759	1.00000	S 1 1.00	
S 1 1.00		0.26071938103862	1.00000
26.5474009295912	1.00000	S 1 1.00	
S 1 1.00		0.10428775241545	1.00000
9.65360033803317	1.00000	S 1 1.00	
S 1 1.00		0.04171510096618	1.00000
3.51040012292115	1.00000	S 1 1.00	
S 1 1.00		0.01668604038647	1.00000
1.27650913560769	1.00000	P 5 1.00	
S 1 1.00		939.701818408268	0.00188
0.46418514022098	1.00000	341.709752148461	0.00651
S 1 1.00		124.258091690350	0.03474
0.16879459644399	1.00000	45.1847606146725	0.13797
S 1 1.00		16.4308220416991	0.37971
0.06137985325236	1.00000	P 1 1.00	
P 5 1.00		5.97484437879968	1.00000
813.232854922897	0.00195	P 1 1.00	
271.077618307632	0.00862	2.17267068319988	1.00000
90.3592061025441	0.04968	P 1 1.00	

0.79006206661814	1.00000	P 1 1.00	0.32884853613009	1.00000
P 1 1.00		P 1 1.00	0.11958128586549	1.00000
0.28729529695205	1.00000	P 1 1.00	0.04348410395109	1.00000
P 1 1.00		P 1 1.00	0.01581240143676	1.00000
0.10447101707347	1.00000	P 1 1.00	0.00574996415882	1.00000
P 1 1.00		D 1 1.00	0.58203000000000	1.00000
0.03798946075399	1.00000	D 1 1.00	0.01626400000000	1.00000
P 1 1.00		****		
0.01381434936509	1.00000	Ga 0		
P 1 1.00		S 7 1.00	269795.949467113	0.00208
0.00502339976912	1.00000		107918.379786845	0.00015
D 1 1.00			43167.3519147382	0.00519
0.06425000000000	1.00000		17266.9407658953	0.00767
D 1 1.00			6906.77630635811	0.02277
0.01475200000000	1.00000		2762.71052254324	0.05600
****			1105.08420901730	0.14376
Ca 0		S 1 1.00	442.033683606919	1.00000
S 7 1.00		S 1 1.00	176.813473442768	1.00000
108024.462565608	0.00131	S 1 1.00	70.7253893771070	1.00000
43209.7850262433	0.00019	S 1 1.00	28.2901557508428	1.00000
17283.9140104973	0.00367	S 1 1.00	11.3271858859195	1.00000
6913.56560419893	0.00639	S 1 1.00	4.53087435436781	1.00000
2765.42624167957	0.01996	S 1 1.00	1.81234974174713	1.00000
1106.17049667183	0.05365	S 1 1.00	0.72493989669885	1.00000
442.468198668732	0.14243	S 1 1.00	0.28997595867954	1.00000
S 1 1.00		S 1 1.00	0.11599038347182	1.00000
176.987279467493	1.00000	S 1 1.00	0.04639615338873	1.00000
S 1 1.00		S 1 1.00	0.01855846135549	1.00000
70.7949117869971	1.00000	P 5 1.00	1075.61651952108	0.00186
S 1 1.00			391.133279825847	0.00634
70.7949117869971	1.00000		142.230283573035	0.03404
S 1 1.00			51.7201031174674	0.13595
28.3179647147988	1.00000		18.8073102245336	0.38002
S 1 1.00		P 1 1.00	6.83902189983040	1.00000
28.3179647147988	1.00000	P 1 1.00	2.48691705448378	1.00000
S 1 1.00		P 1 1.00	0.90433347435774	1.00000
11.3271858859195	1.00000			
S 1 1.00				
4.53087435436781	1.00000			
S 1 1.00				
1.81234974174713	1.00000			
S 1 1.00				
0.72493989669885	1.00000			
S 1 1.00				
0.28997595867954	1.00000			
S 1 1.00				
0.11599038347182	1.00000			
S 1 1.00				
0.04639615338873	1.00000			
S 1 1.00				
0.01855846135549	1.00000			
P 5 1.00				
1075.61651952108	0.00186			
391.133279825847	0.00634			
142.230283573035	0.03404			
51.7201031174674	0.13595			
18.8073102245336	0.38002			
P 1 1.00				
6.83902189983040	1.00000			
P 1 1.00				
2.48691705448378	1.00000			
P 1 1.00				
0.90433347435774	1.00000			

	0.97670549384848	1.00000		60.2754140779231	0.38008
P 1 1.00			P 1 1.00		
	0.35516563412672	1.00000		21.9183323919720	1.00000
P 1 1.00			P 1 1.00		
	0.12915113968244	1.00000		7.97030268798983	1.00000
P 1 1.00			P 1 1.00		
	0.04696405079362	1.00000		2.89829188654176	1.00000
P 1 1.00			P 1 1.00		
	0.01707783665222	1.00000		1.05392432237882	1.00000
D 4 1.00			P 1 1.00		
	86.5273407140598	0.01415		0.38324520813775	1.00000
	28.8424469046866	0.07862	P 1 1.00		
	9.61414896822886	0.29225		0.13936189386827	1.00000
	3.20471632274295	0.47640	P 1 1.00		
D 1 1.00				0.05067705231574	1.00000
	1.06823877424765	1.00000	P 1 1.00		
D 1 1.00				0.01842801902390	1.00000
	0.35607959141588	1.00000	D 4 1.00		
F 1 1.00				103.323872881955	0.01065
	1.39300000000000	1.00000		34.4412909606517	0.06154
F 1 1.00				11.4804303202172	0.24342
	0.29500000000000	1.00000		3.82681010673908	0.42195
****			D 1 1.00		
Ge 0				1.27560336891303	1.00000
S 7 1.00			D 1 1.00		
	288464.300807374	0.00216		0.42520112297101	1.00000
	115385.720322950	0.00014	F 1 1.00		
	46154.2881291798	0.00535		1.79800000000000	1.00000
	18461.7152516719	0.00779	F 1 1.00		
	7384.68610066877	0.02308		0.37080000000000	1.00000
	2953.87444026751	0.05627	****		
	1181.54977610700	0.14396	As 0		
S 1 1.00			S 7 1.00		
	472.619910442801	1.00000		307826.456351107	0.00224
S 1 1.00				123130.582540443	0.00013
	189.047964177120	1.00000		49252.2330161771	0.00551
S 1 1.00				19700.8932064708	0.00793
	75.6191856708482	1.00000		7880.35728258834	0.02341
S 1 1.00				3152.14291303534	0.05658
	30.2476742683393	1.00000		1260.85716521413	0.14418
S 1 1.00			S 1 1.00		
	12.0990697073357	1.00000		504.342866085654	1.00000
S 1 1.00			S 1 1.00		
	4.83962788293428	1.00000		201.737146434261	1.00000
S 1 1.00			S 1 1.00		
	1.93585115317371	1.00000		80.6948585737046	1.00000
S 1 1.00			S 1 1.00		
	0.77434046126949	1.00000		32.2779434294818	1.00000
S 1 1.00			S 1 1.00		
	0.30973618450779	1.00000		12.9111773717927	1.00000
S 1 1.00			S 1 1.00		
	0.12389447380312	1.00000		5.16447094871709	1.00000
S 1 1.00			S 1 1.00		
	0.04955778952125	1.00000		2.06578837948684	1.00000
P 5 1.00			S 1 1.00		
	3447.23569341747	0.00200		0.82631535179474	1.00000
	1253.54025215181	0.00559	S 1 1.00		
	455.832818964294	0.03055		0.33052614071789	1.00000
	165.757388714289	0.12381	S 1 1.00		

	0.13221045628716	1.00000		5.50111334109626	1.00000
S 1 1.00			S 1 1.00		
	0.05288418251486	1.00000		2.20044533643850	1.00000
P 5 1.00			S 1 1.00		
	3710.76571989537	0.00203		0.88017813457540	1.00000
	1349.36935268922	0.00558	S 1 1.00		
	490.679764614263	0.03044		0.35207125383016	1.00000
	178.429005314278	0.12317	S 1 1.00		
	64.8832746597373	0.37966		0.14082850153206	1.00000
P 1 1.00			S 1 1.00		
	23.5939180580863	1.00000		0.05633140061283	1.00000
P 1 1.00			P 5 1.00		
	8.57960656657684	1.00000		3985.45434090047	0.00206
P 1 1.00				1449.25612396381	0.00557
	3.11985693330067	1.00000		527.002226895930	0.03034
P 1 1.00				191.637173416702	0.12256
	1.13449343029115	1.00000		69.6862448788006	0.37916
P 1 1.00			P 1 1.00		
	0.41254306556042	1.00000		25.3404526832002	1.00000
P 1 1.00			P 1 1.00		
	0.15001566020379	1.00000		9.21471006661826	1.00000
P 1 1.00			P 1 1.00		
	0.05455114916501	1.00000		3.35080366058846	1.00000
P 1 1.00			P 1 1.00		
	0.01983678151455	1.00000		1.21847405839580	1.00000
D 4 1.00			P 1 1.00		
	120.738502480645	0.00822		0.44308147578029	1.00000
	40.2461674935482	0.04899	P 1 1.00		
	13.4153891645161	0.20377		0.16112053664738	1.00000
	4.47179638817202	0.37159	P 1 1.00		
D 1 1.00				0.05858928605359	1.00000
	1.49059879605734	1.00000	P 1 1.00		
D 1 1.00				0.02130519492858	1.00000
	0.49686626535245	1.00000	D 4 1.00		
F 1 1.00				138.866769429536	0.00998
	1.20300000000000	1.00000		46.2889231431787	0.06105
F 1 1.00				15.4296410477262	0.26478
	0.52800000000000	1.00000		5.14321368257541	0.50391
****			D 1 1.00		
Se 0				1.71440456085847	1.00000
S 7 1.00			D 1 1.00		
	327891.906565205	0.00232		0.57146818695282	1.00000
	131156.762626082	0.00013	F 1 1.00		
	52462.7050504328	0.00568		1.36700000000000	1.00000
	20985.0820201731	0.00807	F 1 1.00		
	8394.03280806925	0.02375		0.37750000000000	1.00000
	3357.61312322770	0.05691	****		
	1343.04524929108	0.14442	Br 0		
S 1 1.00			S 7 1.00		
	537.218099716432	1.00000		348670.995115554	0.00241
S 1 1.00				139468.398046222	0.00012
	214.887239886573	1.00000		55787.3592184887	0.00585
S 1 1.00				22314.9436873955	0.00821
	85.9548959546291	1.00000		8925.97747495819	0.02409
S 1 1.00				3570.39098998328	0.05725
	34.3819583818516	1.00000		1428.15639599331	0.14467
S 1 1.00			S 1 1.00		
	13.7527833527407	1.00000		571.262558397324	1.00000
S 1 1.00			S 1 1.00		

	228.505023358930	1.00000		59227.7862108855	0.00602
S 1 1.00				23691.1144843542	0.00838
	91.4020093435719	1.00000		9476.44579374168	0.02445
S 1 1.00				3790.57831749667	0.05765
	36.5608037374287	1.00000		1516.23132699867	0.14496
S 1 1.00			S 1 1.00		
	14.6243214949715	1.00000		606.492530799468	1.00000
S 1 1.00			S 1 1.00		
	5.84972859798860	1.00000		242.597012319787	1.00000
S 1 1.00			S 1 1.00		
	2.33989143919544	1.00000		97.0388049279149	1.00000
S 1 1.00			S 1 1.00		
	0.93595657567818	1.00000		38.8155219711659	1.00000
S 1 1.00			S 1 1.00		
	0.37438263027127	1.00000		15.5262087884664	1.00000
S 1 1.00			S 1 1.00		
	0.14975305210851	1.00000		6.21048351538655	1.00000
S 1 1.00			S 1 1.00		
	0.05990122084340	1.00000		2.48419340615462	1.00000
P 5 1.00			S 1 1.00		
	4271.50436123164	0.00209		0.99367736246185	1.00000
	1553.27431317514	0.00557	S 1 1.00		
	564.827022972778	0.03025		0.39747094498474	1.00000
	205.391644717374	0.12196	S 1 1.00		
	74.6878708063178	0.37861		0.15898837799390	1.00000
P 1 1.00			S 1 1.00		
	27.1592257477519	1.00000		0.06359535119756	1.00000
P 1 1.00			P 5 1.00		
	9.87608209009161	1.00000		4569.15321048500	0.00210
P 1 1.00				1661.51025835818	0.00555
	3.59130257821513	1.00000		604.185548493884	0.03013
P 1 1.00				219.703835815958	0.12132
	1.30592821026005	1.00000		79.8923039330755	0.37796
P 1 1.00			P 1 1.00		
	0.47488298554911	1.00000		29.0517468847547	1.00000
P 1 1.00			P 1 1.00		
	0.17268472201786	1.00000		10.5642715944563	1.00000
P 1 1.00			P 1 1.00		
	0.06279444437013	1.00000		3.84155330707501	1.00000
P 1 1.00			P 1 1.00		
	0.02283434340732	1.00000		1.39692847530000	1.00000
D 4 1.00			P 1 1.00		
	157.766242822167	0.00798		0.50797399101818	1.00000
	52.5887476073889	0.04987	P 1 1.00		
	17.5295825357963	0.22405		0.18471781491570	1.00000
	5.84319417859877	0.44250	P 1 1.00		
D 1 1.00				0.06717011451480	1.00000
	1.94773139286626	1.00000	P 1 1.00		
D 1 1.00				0.02442549618720	1.00000
	0.64924379762209	1.00000	D 4 1.00		
F 1 1.00				177.474462647000	0.00821
	1.64800000000000	1.00000		59.1581542156666	0.05222
F 1 1.00				19.7193847385555	0.24181
	0.45490000000000	1.00000		6.57312824618518	0.49339
****			D 1 1.00		
Kr 0				2.19104274872839	1.00000
S 7 1.00			D 1 1.00		
	370173.663818035	0.00249		0.73034758290946	1.00000
	148069.465527214	0.00012	F 1 1.00		
				7.20000000000000	1.00000

F 1 1.00			P 1 1.00		
1.92000000000000	1.00000		0.20462348408398	1.00000	
****			P 1 1.00		
			0.08184939363359	1.00000	
Rb 0			P 1 1.00		
S 8 1.00			0.03273975745344	1.00000	
392413.538871747	0.00291		P 1 1.00		
174406.017276332	0.00121		0.01309590298137	1.00000	
77513.7854561475	0.00618		P 1 1.00		
34450.5713138433	0.00406		0.00523836119255	1.00000	
15311.3650283748	0.01612		D 4 1.00		
6805.05112372214	0.02895		198.300084142550	0.00579	
3024.46716609873	0.07070		72.1091215063816	0.03057	
1344.20762937721	0.14967		26.2214987295933	0.14013	
S 1 1.00			9.53509044712485	0.32666	
597.425613056539	1.00000		D 1 1.00		
S 1 1.00			3.46730561713631	1.00000	
265.522494691795	1.00000		D 1 1.00		
S 1 1.00			1.26083840623138	1.00000	
118.009997640798	1.00000		D 1 1.00		
S 1 1.00			0.45848669317505	1.00000	
52.4488878403546	1.00000		D 1 1.00		
S 1 1.00			0.16672243388184	1.00000	
23.3106168179354	1.00000		D 1 1.00		
S 1 1.00			0.06062633959339	1.00000	
10.3602741413046	1.00000		F 1 1.00		
S 1 1.00			0.25700000000000	1.00000	
4.60456628502427	1.00000		F 1 1.00		
S 1 1.00			0.04480000000000	1.00000	
2.04647390445523	1.00000		****		
S 1 1.00					
0.90954395753566	1.00000		Sr 0		
S 1 1.00			S 8 1.00		
0.40424175890474	1.00000		415400.951303001	0.00301	
S 1 1.00			184622.645023556	0.00126	
0.17966300395766	1.00000		82054.5088993583	0.00637	
S 1 1.00			36468.6706219370	0.00412	
0.07985022398118	1.00000		16208.2980541942	0.01643	
S 1 1.00			7203.68802408632	0.02922	
0.03548898843608	1.00000		3201.63912181614	0.07111	
S 1 1.00			1422.95072080718	0.14978	
0.00701017055528	1.00000		S 1 1.00		
P 5 1.00			632.422542580967	1.00000	
4878.60403261144	0.00215		S 1 1.00		
1951.44161304458	0.00409		281.076685591541	1.00000	
780.576645217830	0.02061		S 1 1.00		
312.230658087132	0.07495		124.922971374018	1.00000	
124.892263234853	0.23593		S 1 1.00		
P 1 1.00			55.5213206106747	1.00000	
49.9569052939411	1.00000		S 1 1.00		
P 1 1.00			24.6761424936332	1.00000	
19.9827621175765	1.00000		S 1 1.00		
P 1 1.00			10.9671744416148	1.00000	
7.99310484703058	1.00000		S 1 1.00		
P 1 1.00			4.87429975182878	1.00000	
3.19724193881223	1.00000		S 1 1.00		
P 1 1.00			2.16635544525724	1.00000	
1.27889677552489	1.00000		S 1 1.00		
P 1 1.00			0.96282464233655	1.00000	
0.51155871020996	1.00000		S 1 1.00		

	0.42792206326069	1.00000		721440.197342146	0.00430
S 1 1.00				320640.087707620	0.00191
	0.19018758367142	1.00000		142506.705647831	0.00880
S 1 1.00				63336.3136212583	0.00480
	0.08452781496507	1.00000		28149.4727205593	0.02037
S 1 1.00				12510.8767646930	0.03256
	0.03756791776226	1.00000		5560.38967319689	0.07645
S 1 1.00				2471.28429919862	0.15141
	0.00742082326168	1.00000	S 1 1.00		
P 5 1.00				1098.34857742161	1.00000
	5200.12530516786	0.00219	S 1 1.00		
	2080.05012206714	0.00409		488.154923298493	1.00000
	832.020048826857	0.02059	S 1 1.00		
	332.808019530743	0.07461		216.957743688219	1.00000
	133.123207812297	0.23521	S 1 1.00		
P 1 1.00				96.4256638614306	1.00000
	53.2492831249189	1.00000	S 1 1.00		
P 1 1.00				42.8558506050803	1.00000
	21.2997132499675	1.00000	S 1 1.00		
P 1 1.00				19.0470447133690	1.00000
	8.51988529998702	1.00000	S 1 1.00		
P 1 1.00				8.46535320594178	1.00000
	3.40795411999481	1.00000	S 1 1.00		
P 1 1.00				3.76237920264079	1.00000
	1.36318164799792	1.00000	S 1 1.00		
P 1 1.00				1.67216853450702	1.00000
	0.54527265919917	1.00000	S 1 1.00		
P 1 1.00				0.74318601533645	1.00000
	0.21810906367967	1.00000	S 1 1.00		
P 1 1.00				0.33030489570509	1.00000
	0.08724362547187	1.00000	S 1 1.00		
P 1 1.00				0.14680217586893	1.00000
	0.03489745018875	1.00000	S 1 1.00		
P 1 1.00				0.06524541149730	1.00000
	0.01395898007550	1.00000	S 1 1.00		
P 1 1.00				0.01288798251799	1.00000
	0.00558359203020	1.00000	P 5 1.00		
D 4 1.00				9603.73327671673	0.00270
	220.108492415919	0.00604		3841.49331068669	0.00416
	80.0394517876068	0.03235		1536.59732427468	0.02084
	29.1052551954934	0.15136		614.638929709871	0.07160
	10.5837291619976	0.36262		245.855571883948	0.22693
D 1 1.00			P 1 1.00		
	3.84862878618094	1.00000		98.3422287535794	1.00000
D 1 1.00			P 1 1.00		
	1.39950137679307	1.00000		39.3368915014317	1.00000
D 1 1.00			P 1 1.00		
	0.50890959156112	1.00000		15.7347566005727	1.00000
D 1 1.00			P 1 1.00		
	0.18505803329495	1.00000		6.29390264022908	1.00000
D 1 1.00			P 1 1.00		
	0.06729383028907	1.00000		2.51756105609163	1.00000
F 1 1.00			P 1 1.00		
	3.27000000000000	1.00000		1.00702442243665	1.00000
F 1 1.00			P 1 1.00		
	0.36000000000000	1.00000		0.40280976897466	1.00000
****			P 1 1.00		
In 0				0.16112390758986	1.00000
S 8 1.00			P 1 1.00		
				0.06444956303595	1.00000

P 1 1.00			0.06823365017965	1.00000
	0.02577982521438	1.00000	S 1 1.00	
P 1 1.00			0.01347825188734	1.00000
	0.01031193008575	1.00000	P 5 1.00	
D 4 1.00			10090.6583042438	0.00275
	521.281193644755	0.00445	4036.26332169752	0.00418
	189.556797689002	0.02551	1614.50532867901	0.02089
	68.9297446141825	0.13449	645.802131471604	0.07137
	25.0653616778845	0.38864	258.320852588642	0.22613
D 1 1.00			P 1 1.00	
	9.11467697377619	1.00000	103.328341035457	1.00000
D 1 1.00			P 1 1.00	
	3.31442799046407	1.00000	41.3313364141826	1.00000
D 1 1.00			P 1 1.00	
	1.20524654198693	1.00000	16.5325345656731	1.00000
D 1 1.00			P 1 1.00	
	0.43827146981343	1.00000	6.61301382626922	1.00000
D 1 1.00			P 1 1.00	
	0.15937144356852	1.00000	2.64520553050769	1.00000
F 1 1.00			P 1 1.00	
	1.15500000000000	1.00000	1.05808221220308	1.00000
F 1 1.00			P 1 1.00	
	0.15700000000000	1.00000	0.42323288488123	1.00000
****			P 1 1.00	
			0.16929315395249	1.00000
Sn 0			P 1 1.00	
S 8 1.00			0.06771726158100	1.00000
	754482.145507175	0.00443	P 1 1.00	
	335325.398003189	0.00198	0.02708690463240	1.00000
	149033.510223639	0.00905	P 1 1.00	
	66237.1156549509	0.00487	0.01083476185296	1.00000
	29438.7180688671	0.02077	D 4 1.00	
	13083.8746972742	0.03290	554.302506505741	0.00437
	5815.05542101078	0.07701	201.564547820269	0.02511
	2584.46907600479	0.15160	73.2961992073707	0.13316
S 1 1.00			26.6531633481348	0.38900
	1148.65292266880	1.00000	D 1 1.00	
S 1 1.00			9.69205939932174	1.00000
	510.512410075020	1.00000	D 1 1.00	
S 1 1.00			3.52438523611700	1.00000
	226.894404477787	1.00000	D 1 1.00	
S 1 1.00			1.28159463131527	1.00000
	100.841957545683	1.00000	D 1 1.00	
S 1 1.00			0.46603441138737	1.00000
	44.8186477980813	1.00000	D 1 1.00	
S 1 1.00			0.16946705868632	1.00000
	19.9193990213695	1.00000	F 1 1.00	
S 1 1.00			1.31400000000000	1.00000
	8.85306623171977	1.00000	F 1 1.00	
S 1 1.00			0.19993000000000	1.00000
	3.93469610298656	1.00000	****	
S 1 1.00				
	1.74875382354958	1.00000	Sb 0	
S 1 1.00			S 8 1.00	
	0.77722392157759	1.00000	788469.880369889	0.00457
S 1 1.00			350431.057942173	0.00205
	0.34543285403449	1.00000	155747.136863188	0.00930
S 1 1.00			69220.9497169724	0.00493
	0.15352571290422	1.00000	30764.8665408766	0.02118
S 1 1.00			13673.2740181674	0.03324

	6077.01067474106	0.07757		213.942942484356	0.02490
	2700.89363321825	0.15179		77.7974336306750	0.13271
S 1 1.00				28.2899758657000	0.39174
	1200.39717031922	1.00000	D 1 1.00		
S 1 1.00				10.2872639511636	1.00000
	533.509853475210	1.00000	D 1 1.00		
S 1 1.00				3.74082325496860	1.00000
	237.115490433427	1.00000	D 1 1.00		
S 1 1.00				1.36029936544313	1.00000
	105.384662414856	1.00000	D 1 1.00		
S 1 1.00				0.49465431470659	1.00000
	46.8376277399361	1.00000	D 1 1.00		
S 1 1.00				0.17987429625694	1.00000
	20.8167234399716	1.00000	F 1 1.00		
S 1 1.00				0.591000000000000	1.00000
	9.25187708443183	1.00000	F 1 1.00		
S 1 1.00				0.249800000000000	1.00000
	4.11194537085859	1.00000	****		
S 1 1.00					
	1.82753127593715	1.00000	Te 0		
S 1 1.00			S 8 1.00		
	0.81223612263873	1.00000		823421.739133200	0.00471
S 1 1.00				365965.217392533	0.00212
	0.36099383228388	1.00000		162651.207730015	0.00956
S 1 1.00				72289.4256577844	0.00500
	0.16044170323728	1.00000		32128.6336256819	0.02159
S 1 1.00				14279.3927225253	0.03358
	0.07130742366101	1.00000		6346.39676556680	0.07815
S 1 1.00				2820.62078469636	0.15198
	0.01408541701946	1.00000	S 1 1.00		
P 5 1.00				1253.60923764283	1.00000
	10593.5679984705	0.00281	S 1 1.00		
	4237.42719938822	0.00419		557.159661174589	1.00000
	1694.97087975529	0.02095	S 1 1.00		
	677.988351902115	0.07114		247.626516077595	1.00000
	271.195340760846	0.22531	S 1 1.00		
P 1 1.00				110.056229367820	1.00000
	108.478136304338	1.00000	S 1 1.00		
P 1 1.00				48.9138797190311	1.00000
	43.3912545217354	1.00000	S 1 1.00		
P 1 1.00				21.7395020973472	1.00000
	17.3565018086941	1.00000	S 1 1.00		
P 1 1.00				9.66200093215430	1.00000
	6.94260072347766	1.00000	S 1 1.00		
P 1 1.00				4.29422263651302	1.00000
	2.77704028939106	1.00000	S 1 1.00		
P 1 1.00				1.90854339400579	1.00000
	1.11081611575643	1.00000	S 1 1.00		
P 1 1.00				0.84824150844702	1.00000
	0.44432644630257	1.00000	S 1 1.00		
P 1 1.00				0.37699622597645	1.00000
	0.17773057852103	1.00000	S 1 1.00		
P 1 1.00				0.16755387821176	1.00000
	0.07109223140841	1.00000	S 1 1.00		
P 1 1.00				0.07446839031634	1.00000
	0.02843689256336	1.00000	S 1 1.00		
P 1 1.00				0.03309706236282	1.00000
	0.01137475702535	1.00000	P 5 1.00		
D 4 1.00				11112.8685886149	0.00287
	588.343091831980	0.00433		4445.14743544596	0.00420

1778.05897417838	0.02100	S 1 1.00	
711.223589671353	0.07092	258.435265957158	1.00000
284.489435868541	0.22448	S 1 1.00	
P 1 1.00		114.860118203181	1.00000
113.795774347417	1.00000	S 1 1.00	
P 1 1.00		51.0489414236362	1.00000
45.5183097389666	1.00000	S 1 1.00	
P 1 1.00		22.6884184105050	1.00000
18.2073238955866	1.00000	S 1 1.00	
P 1 1.00		10.0837415157800	1.00000
7.28292955823466	1.00000	S 1 1.00	
P 1 1.00		4.48166289590222	1.00000
2.91317182329386	1.00000	S 1 1.00	
P 1 1.00		1.99185017595654	1.00000
1.16526872931754	1.00000	S 1 1.00	
P 1 1.00		0.88526674486957	1.00000
0.46610749172702	1.00000	S 1 1.00	
P 1 1.00		0.39345188660870	1.00000
0.18644299669081	1.00000	S 1 1.00	
P 1 1.00		0.17486750515942	1.00000
0.07457719867632	1.00000	S 1 1.00	
P 1 1.00		0.07771889118197	1.00000
0.02983087947053	1.00000	S 1 1.00	
P 1 1.00		0.03454172941421	1.00000
0.01193235178821	1.00000	P 5 1.00	
D 4 1.00		11648.9850075240	0.00292
623.411014015678	0.00424	4659.59400300961	0.00422
226.694914187519	0.02441	1863.83760120385	0.02107
82.4345142500071	0.13071	745.535040481538	0.07070
29.9761870000026	0.38961	298.214016192615	0.22364
D 1 1.00		P 1 1.00	
10.9004316363646	1.00000	119.285606477046	1.00000
D 1 1.00		P 1 1.00	
3.96379332231439	1.00000	47.7142425908184	1.00000
D 1 1.00		P 1 1.00	
1.44137938993250	1.00000	19.0856970363274	1.00000
D 1 1.00		P 1 1.00	
0.52413795997546	1.00000	7.63427881453095	1.00000
D 1 1.00		P 1 1.00	
0.19059562180926	1.00000	3.05371152581238	1.00000
F 1 1.00		P 1 1.00	
1.16700000000000	1.00000	1.22148461032495	1.00000
F 1 1.00		P 1 1.00	
0.27850000000000	1.00000	0.48859384412998	1.00000
****		P 1 1.00	
I 0		0.19543753765199	1.00000
S 8 1.00		P 1 1.00	
859363.607413965	0.00485	0.07817501506080	1.00000
381939.381072873	0.00220	P 1 1.00	
169750.836032388	0.00983	0.03127000602432	1.00000
75444.8160143947	0.00506	P 1 1.00	
33531.0293397310	0.02202	0.01250800240973	1.00000
14902.6797065471	0.03393	D 4 1.00	
6623.41320290982	0.07875	659.513527911096	0.00418
2943.73920129326	0.15218	239.823101058580	0.02410
S 1 1.00		87.2084003849383	0.12959
1308.32853390811	1.00000	31.7121455945230	0.38986
S 1 1.00		D 1 1.00	
581.479348403606	1.00000	11.5316893070993	1.00000
		D 1 1.00	

	4.19334156621792	1.00000		49.9808687979168	1.00000
D 1 1.00			P 1 1.00		
	1.52485147862470	1.00000		19.9923475191667	1.00000
D 1 1.00			P 1 1.00		
	0.55449144677262	1.00000		7.99693900766669	1.00000
D 1 1.00			P 1 1.00		
	0.20163325337186	1.00000		3.19877560306668	1.00000
F 1 1.00			P 1 1.00		
	1.39970000000000	1.00000		1.27951024122667	1.00000
F 1 1.00			P 1 1.00		
	0.33030000000000	1.00000		0.51180409649067	1.00000
****			P 1 1.00		
				0.20472163859627	1.00000
Xe 0			P 1 1.00		
S 8 1.00				0.08188865543851	1.00000
	896311.370071247	0.00500	P 1 1.00		
	398360.608920554	0.00227		0.03275546217540	1.00000
	177049.159520246	0.01011	P 1 1.00		
	78688.5153423317	0.00513		0.01310218487016	1.00000
	34972.6734854808	0.02245	D 4 1.00		
	15543.4104379914	0.03428		696.657557998873	0.00477
	6908.18241688509	0.07935		253.330021090499	0.02750
	3070.30329639337	0.15239		92.1200076692724	0.14842
S 1 1.00				33.4981846070081	0.45045
	1364.57924284150	1.00000	D 1 1.00		
S 1 1.00				12.1811580389121	1.00000
	606.479663485111	1.00000	D 1 1.00		
S 1 1.00				4.42951201414984	1.00000
	269.546517104494	1.00000	D 1 1.00		
S 1 1.00				1.61073164150903	1.00000
	119.798452046442	1.00000	D 1 1.00		
S 1 1.00				0.58572059691238	1.00000
	53.2437564650852	1.00000	D 1 1.00		
S 1 1.00				0.21298930796814	1.00000
	23.6638917622601	1.00000	F 1 1.00		
S 1 1.00				0.98700000000000	1.00000
	10.5172852276711	1.00000	F 1 1.00		
S 1 1.00				0.23200000000000	1.00000
	4.67434899007606	1.00000	****		
S 1 1.00					
	2.07748844003381	1.00000	Pt 0		
S 1 1.00			S 9 1.00		
	0.92332819557058	1.00000		2164481.60896527	0.01232
S 1 1.00				1082240.80448263	0.01297
	0.41036808692026	1.00000		541120.402241316	0.02637
S 1 1.00				270560.201120658	0.00904
	0.18238581640900	1.00000		135280.100560329	0.03498
S 1 1.00				67640.0502801646	0.01222
	0.08106036284845	1.00000		33820.0251400823	0.06052
S 1 1.00				16910.0125700411	0.06493
	0.03602682793264	1.00000		8455.00628502057	0.13819
P 5 1.00			S 1 1.00		
	12202.3605463664	0.00298		4227.50314251028	1.00000
	4880.94421854656	0.00424	S 1 1.00		
	1952.37768741863	0.02113		2113.75157125514	1.00000
	780.951074967450	0.07048	S 1 1.00		
	312.380429986980	0.22278		1056.87578562757	1.00000
P 1 1.00			S 1 1.00		
	124.952171994792	1.00000		528.437892813786	1.00000
P 1 1.00			S 1 1.00		

264.218946406893	1.00000	48.9446489801175	0.53206
S 1 1.00		D 1 1.00	
132.109473203446	1.00000	19.5778595920470	1.00000
S 1 1.00		D 1 1.00	
66.0547366017232	1.00000	7.83114383681879	1.00000
S 1 1.00		D 1 1.00	
33.0273683008616	1.00000	3.13245753472752	1.00000
S 1 1.00		D 1 1.00	
16.5136841504308	1.00000	1.25298301389101	1.00000
S 1 1.00		D 1 1.00	
8.25684207521540	1.00000	0.50119320555640	1.00000
S 1 1.00		D 1 1.00	
4.12842103760770	1.00000	0.20047728222256	1.00000
S 1 1.00		D 1 1.00	
2.06421051880385	1.00000	0.08019091288902	1.00000
S 1 1.00		D 1 1.00	
1.03210525940192	1.00000	0.03207636515561	1.00000
S 1 1.00		F 4 1.00	
0.51605262970096	1.00000	82.2896809794193	0.06187
S 1 1.00		29.9235203561525	0.24823
0.25802631485048	1.00000	10.8812801295100	0.49956
S 1 1.00		3.95682913800363	0.40380
0.12901315742524	1.00000	F 1 1.00	
S 1 1.00		1.43884695927405	1.00000
0.06450657871262	1.00000	F 1 1.00	
P 7 1.00		0.52321707609965	1.00000
32357.9152575654	0.00502	G 1 1.00	
14381.2956700291	0.00202	2.670000000000000	1.00000
6391.68696445736	0.01807	G 1 1.00	
2840.74976198105	0.03662	0.909600000000000	1.00000
1262.55544976936	0.11172	****	
561.135755453047	0.25586		
249.393669090243	0.42608		
P 1 1.00			
110.841630706775	1.00000		
P 1 1.00			
49.2629469807888	1.00000		
P 1 1.00			
21.8946431025728	1.00000		
P 1 1.00			
9.73095249003235	1.00000		
P 1 1.00			
4.32486777334771	1.00000		
P 1 1.00			
1.92216345482120	1.00000		
P 1 1.00			
0.85429486880942	1.00000		
P 1 1.00			
0.37968660835974	1.00000		
P 1 1.00			
0.16874960371544	1.00000		
P 1 1.00			
0.07499982387353	1.00000		
P 1 1.00			
0.03333325505490	1.00000		
D 5 1.00			
1911.90035078584	0.00433		
764.760140314335	0.01778		
305.904056125734	0.08971		
122.361622450294	0.31123		