



## Introduction to Computational Quantum Calculations in Ionic and Molecular Systems

Ézio Raul A. de Sá<sup>1,2</sup>, Rayla Kelly M. Costa<sup>3</sup>, Rudielson dos S. Silva<sup>3</sup>, Adenilson Felipe S. Silva<sup>2</sup>, Tiago Linus S. Coelho<sup>2</sup>, Francisco das Chagas A. Lima<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Piauí (IFPI)  
Código Postal – 64605-500 – Picos – PI – Brasil

<sup>2</sup>Programa de Pós-Graduação em Química – Universidade Federal do Piauí (UFPI)  
Código Postal – 64.049-550 – Teresina – PI – Brasil

<sup>3</sup>Departamento de Química – Universidade Estadual do Piauí (UESPI)  
Código Postal – 64.002-150 – Teresina – PI – Brasil

{ezio.sa@ifpi.edu.br, raylakell12503@outlook.com,  
rudielson.santos1@gmail.com, felipetruu@hotmail.com,  
tiagolinusquimico@gmail.com, fdcalima@gmail.com}

**Abstract.** *The advancement of research in Computational Chemistry has contributed to the development of several areas in addition to Chemistry. The activities carried out in this study have different practical applications, with the purpose of helping the understanding of students, teachers, and researchers beginning in the area. The present work uses the GaussView 6 and Gaussian 09 software with the application of Hartree-Fock, ab initio, and semi-empirical calculation methods, in order to obtain the geometric, electronic, and energetic properties of the ionic and molecular systems. With this, it is possible to understand basic knowledge for the execution of theoretical calculations from the use of computational methods commonly used in scientific works. Such applications facilitate access to information, knowledge, and collaborate for scientific and technological development, which has provided great educational and industrial advances, such as the increase in teaching and learning methodologies, the planning of new products, and the use of alternative materials.*

**Keywords:** *Computational Chemistry; Quantum Calculations; Applications; Learning.*

**Resumo.** *O avanço das pesquisas em Química Computacional tem contribuído para o desenvolvimento de diversas áreas além da Química. As atividades realizadas nesse estudo apresentam diferentes aplicações práticas, com a finalidade de auxiliar a compreensão dos estudantes, professores e pesquisadores iniciantes na área. O presente trabalho faz o uso dos softwares GaussView 6 e Gaussian 09 com a aplicação dos métodos de cálculo Hartree-Fock, ab initio e semi-empírico, a fim de se obter as propriedades geométricas, eletrônicas e energéticas dos sistemas iônicos e moleculares. Com isso, é possível compreender os conhecimentos básicos para a execução dos cálculos teóricos a partir da utilização dos métodos computacionais comumente empregados nos trabalhos científicos. Tais aplicações facilitam o*



*acesso à informação, ao conhecimento e colaboram para o desenvolvimento científico e tecnológico, o qual tem proporcionado grandes avanços educacionais e industriais, como o incremento de metodologias de ensino e aprendizagem, o planejamento de novos produtos e a utilização de materiais alternativos.*

**Palavras-chave:** *Química Computacional; Cálculos Quânticos; Aplicações; Aprendizagem.*

## 1. Introdução

O progresso das pesquisas em Química Computacional (QC) tem contribuído para o desenvolvimento de diversas áreas além da Química. A Química Quântica e os métodos computacionais tem adquirido cada vez mais destaque na comunidade científica, a partir do desenvolvimento tecnológico provocado por uma grande expansão no século XXI, que proporcionou aumento do poder computacional, redução dos custos na aquisição dos materiais e equipamentos eletrônicos, e o acesso à informação (ALCAMÍ, MÓ e YÁÑEZ, 2001).

Com isso, os estudos realizados com QC, são orientados por metodologias bem definidas e com finalidades específicas, conforme os sistemas em análise. Os métodos Empíricos e Semi-Empíricos (SE) são desenvolvidos a partir de parâmetros experimentais derivados da Química Quântica, Mecânica Estatística, Mecânica Clássica, dentre outras. Já os métodos não empíricos, conhecidos como *ab initio*, são desenvolvidos exclusivamente com base em dados teóricos, não apresentando informações experimentais (GILBERT, 2007). Os métodos *ab initio* descrevem precisamente pequenos sistemas (com poucos átomos, elétrons), no entanto seu uso não é apropriado para o cálculo de macromoléculas (proteínas, ácidos nucleicos, polímeros), devido de um alto custo computacional (tempo de cálculo). Por outro lado, o método conhecido por Teoria do Funcional da Densidade (DFT, do inglês *Density Functional Theory*) realiza cálculos baseados na estrutura eletrônica do sistema, descrevendo com boa precisão grandes sistemas, sem a necessidade de uma alta demanda computacional (ATKINS, PAULA e FRIEDMAN, 2009).

Diante disso, a escolha de um método apropriado para um determinado tipo de problema é um trabalho que requer conhecimento científico da área, tornando-se às vezes uma tarefa complexa. O custo computacional associado à metodologia escolhida também deve ser levado em consideração, pois determina o tempo de processamento e arquitetura computacional necessária para a realização dos cálculos (ATKINS, PAULA e FRIEDMAN, 2009).

Tais métodos e parâmetros de cálculo podem ser aplicados com o auxílio de ferramentas como softwares computacionais que utilizam algoritmos na execução das ações para a solução dos problemas. Atualmente existe uma grande variedade de softwares em QC disponíveis nas versões pagas e gratuitas. Os pacotes computacionais apresentam ferramentas apropriadas para cada tipo de investigação, com programas desenvolvidos para cálculos, edição e análise de dados, e visualização gráfica de estruturas e propriedades químicas (MORGON, 2001). A partir dos resultados gerados no ambiente computacional, é possível definir as propriedades geométricas, eletrônicas e energéticas dos íons, átomos e moléculas, dentre elas o calor de formação, a entalpia,



a energia eletrônica, a entropia, a energia livre de Gibbs, os orbitais de fronteira *Highest Occupied Molecular Orbital* (HOMO) e *Lowest Unoccupied Molecular Orbital* (LUMO), a energia de ionização, a afinidade eletrônica, a densidade eletrônica, as cargas atômicas, o momento dipolo, etc (COHEN et al., 1990; KOROLKOVAS e BURCKHALTER, 1976; BOYD, 1990; CLARK, 1987; BREWSTER et al., 1994).

Dentre os softwares (pagos e gratuitos) de modelagem molecular para a realização dos cálculos em Química Quântica, estão os pacotes SPARTAN (HEHRE, 2016), Gaussian (FRISCH et al., 2010), GAMESS (SCHMIDT, BALDRIDGE e BOATZ, 2016), HyperChem (HYPERCHEM, 2013), Q-Chem (ADAMS, ADAMSON e ASPURU, 2010), ACES II (STANTON, GAUSS e WATTS, 2014), ADF (BAERENDS e ZIEGLER, 2013), MOLPRO (WERNER e KNOWLES, 2012), MOPAC2012 (STEWART, 2013), MOPAC2016 (STEWART, 2016), ORCA (NEESE, 2012), DALTON (AIDAS et al., 2014), TINKER (RACKERS et al., 2018) e etc.

Portanto a compreensão e aplicação dos softwares de modelagem molecular são de grande relevância para a comunidade científica que trabalham com as aplicações em QC e nas áreas correlacionadas, permitindo a execução de cálculos complexos e a obtenção de propriedades físico-químicas com o auxílio de recursos computacionais. Os resultados obtidos podem e devem ser interpretados e associados aos conhecimentos teóricos e práticos disponíveis na literatura (VEIT e ARAUJO, 2004).

Com base na análise dos resultados obtidos no estudo de Sá et al. (2020a), entende-se que os estudantes do curso de Licenciatura em Química, podem adquirir uma melhor compreensão dos conceitos e dos cálculos termodinâmicos quando associam as aulas teóricas com as atividades práticas computacionais, proporcionando uma melhor interpretação dos dados teóricos ao relacioná-los com os experimentais. Portanto, a modelagem molecular pode ser uma ferramenta útil para estudantes, professores e pesquisadores, contudo, é necessário que o operador tenha conhecimentos sobre os detalhes químicos e computacionais do sistema (SÁ et al., 2020b).

Dessa forma, o trabalho tem como objetivo reproduzir aplicações práticas de QC para estudantes, professores e pesquisadores, a partir de metodologias comumente utilizadas nessa área, a fim de melhorar a compreensão dos conceitos relacionados. As atividades realizadas buscam demonstrar como reproduzir e interpretar os cálculos quânticos para íons e moléculas, a fim de obter propriedades geométricas, eletrônicas e energéticas dos sistemas investigados.

## 2. Detalhes Computacionais

As atividades apresentadas foram propostas com base nos exercícios da 2ª edição do livro “*Exploing Chemistry With Electronic Structure Methods*” dos autores James B. Foresman e Aeleen Frisch, publicado em 1996. Esse é um livro base com aplicações do pacote computacional Gaussian.

Para a visualização e modelagem dos sistemas iônicos, moleculares e os seus respectivos resultados, foi utilizado o software GaussView 6.0.8. Para a realização dos cálculos quânticos aplicou-se o software Gaussian 09. O suporte computacional utilizado foi um notebook com processador *Intel(R) Core(TM) i7-5500T CPU @ 2.40 GHz*, 8,00 GB de memória RAM com interface *Windows 10 Home Single Language* e

sistema operacional de 64 bits para efetivação dos cálculos teóricos, porém os mesmos podem ser reproduzidos com configurações inferiores.

A Tabela 1 demonstra as atividades realizadas, na qual são apresentados os detalhes computacionais para cada sistema, com as suas respectivas palavras-chave para a descrição dos cálculos nos arquivos de entrada (*input*) e os tipos de resultados obtidos nos arquivos de saída (*output*). O tipo de cálculo realizado foi executado conforme o objetivo da atividade, os quais abrangem os processos para a obtenção da Energia (Energy), Otimização geométrica (OPT), Frequência vibracional (FREQ), além de outras propriedades. Os métodos aplicados nesse trabalho são o Hartree Fock, *ab initio* e o semi-empírico, com base no tipo de problema. Foram usados os conjuntos de bases desenvolvidos por Pople, Peterson e colaboradores. Para fins didáticos, optou-se por utilizar conjuntos de base do tipo *Gaussian Type Orbitals* (GTO) com funções polarizadas e difusas, que podem ser aplicadas também a computadores mais modestos.

**Tabela 1. Descrição das atividades teóricas para a obtenção das propriedades geométricas, eletrônicas e energéticas dos sistemas moleculares e iônicos com o uso do software Gaussian 09.**

Atividades	Moléculas	Tipos de cálculos	Métodos	Funções de base
Energia do ponto único	Propeno Formaldeído Acetona	Energy	HF	6-31g(d)
Otimização de geometria	Propeno (0° e 180°) Álcool vinílico (0° e 180°) Acetaldeído	OPT	HF	6-31g(d)
Cálculo de frequência	Álcool vinílico (0° e 180°)	FREQ	HF	6-31g(d)
Conjuntos de bases	Fluoreto de Hidrogênio	OPT	MP4	3-21g; 6-31g; 6-31g(d); 6-31g(d,p); 6-31+g(d,p); 6-31++g(d,p); 6-311g(d,p); 6-311++g(d,p); 6-311g(3df,3pd); 6-311++g(3df,3pd)
Métodos computacionais	Isobutano e n-butano	OPT	AM1 PM3 HF MP2	6-31g(d)
Conjuntos de bases completos	Água e Hidroxila	Energy	CBS-40	

Cargas moleculares	Cátion alil	Default Pop=CHelpG Pop=NPA Pop=MK	MP2	6-31g(d)
Estados excitados	Metilenciclopropeno	(NStates=5) Density=All	CIS	6-31+g(d)
		OPT+FREQ	MP2	6-31g(d)

### 3. Resultados e Discussão

#### 3.1. Cálculo de energia do ponto único (*Single point*)

Os cálculos do tipo *single point* são as configurações mais básicas para a obtenção de informações fundamentais acerca de uma molécula. Os conceitos por trás desse tipo de cálculo não só auxiliam na obtenção de dados termodinâmicos sobre um sistema, como também compõem a base dos procedimentos mais complexos, como por exemplo, a otimização de geometrias (FORESMAN e FRISCH, 1996).

Para a aplicação desse tipo cálculo, utilizou-se a molécula do propeno a fim de obter a energia Hartree-Fock para as coordenadas estabelecidas, o momento dipolo, a orientação padrão das coordenadas cartesianas e as cargas atômicas de Mulliken. O plano da molécula é correspondente ao plano “xy”, devido apresentar valores nulos para as coordenadas atômicas no eixo z.

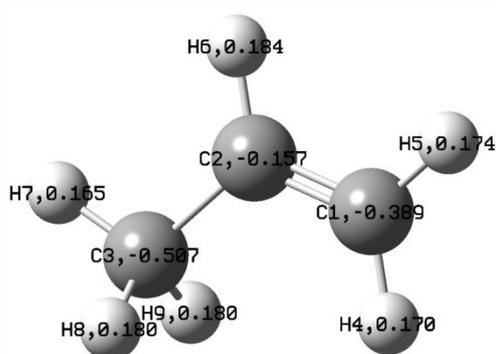
Após 12 ciclos de cálculos é possível observar na Tabela 2, a geometria molecular, os valores energéticos e eletrônicos da molécula, a partir da energia mínima potencial encontrada para uma determinada orientação espacial.

**Tabela 2. Propriedades eletrônicas do propeno para uma orientação padrão pelo modelo HF/6-31G(d).**

Molécula	Fórmula Molecular	Fórmula Estrutural (3D)*	Energia Hartree-Fock (Hartree)	Carga Total	Momento Dipolo (Debye)
Propeno	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>		-117.066	0	0.302

\*Representação hipotética dos átomos: Carbono (cinza) e Hidrogênio (branco).

Na Figura 1 é apresentada a distribuição das cargas atômicas de Mulliken para o propeno, obtida após os cálculos eletrônicos para sistemas multieletrônicos, com fundamentos baseados na Mecânica Quântica.



Átomo		Carga
1	C	-0.389
2	C	-0.157
3	C	-0.507
4	H	0.170
5	H	0.174
6	H	0.184
7	H	0.165
8	H	0.180
9	H	0.180

**Figura 1. Distribuição das cargas atômicas de Mulliken na molécula propeno utilizando o modelo HF/6-31G(d). As cores representativas dos átomos são: Carbono (cinza) e Hidrogênio (branco).**

Pode-se observar que na Figura 1, que as cargas negativas estão distribuídas nos átomos de carbono, sendo que a do carbono central (2) é relativamente menor, em módulo, que a dos demais. Cada átomo de hidrogênio possui uma pequena carga positiva na molécula e a soma das cargas atômicas de Mulliken na molécula se anula, comprovando a neutralidade do propeno para o sistema em estudo.

Em outra aplicação, realizou-se o cálculo das propriedades eletrônicas do formaldeído e da acetona ao substituir os hidrogênios do formaldeído pelos grupos metilas presentes na acetona, como mostra a Tabela 3.

**Tabela 3. Propriedades eletrônicas do formaldeído e da acetona calculadas pelo modelo HF/6-31G(d).**

Molécula	Fórmula Molecular	Fórmula Estrutural (3D)*	Energia Hartree-Fock (Hartree)	Momento Dipolo (Debye)
Formaldeído	CH <sub>2</sub> O		-113.857	3.034
Acetona	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O		-191.952	3.428

\*Representação hipotética dos átomos: Oxigênio (vermelho), Carbono (cinza) e Hidrogênio (branco).

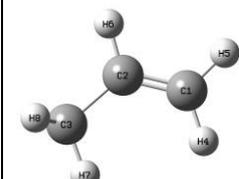
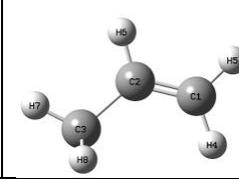
As energias para os dois sistemas na Tabela 3 não podem ser comparáveis, pois são estruturas diferentes em quantidades de átomos, sendo tal estratégia aplicável somente a compostos isômeros. Ao analisarmos os seus momentos dipolo, notamos que os grupos metila da acetona têm o efeito de aumentar a magnitude do momento dipolar, provocando um distanciamento do oxigênio. Isso significa que os centros de carga positiva e negativa estão mais afastados na acetona do que no formaldeído.

### 3.2. Otimização de geometria

O cálculo de *single point* tem grande relevância na obtenção de informações moleculares sobre geometrias específicas. Contudo, as moléculas nos sistemas reais se apresentam no seu estado de menor energia, a partir de geometrias em equilíbrio com o meio em que estão inseridas. Dessa forma, a otimização de geometria é um recurso fundamental para a QC, possibilitando o estudo de espécies químicas com dados que se aproximam dos observados em sistemas experimentais. O entendimento por trás da otimização das geometrias está ligado diretamente ao conceito de superfície de energia potencial, sendo possível, através do desenvolvimento de uma série de cálculos *single point* obter estruturas químicas em seus estados de menor energia (FORESMAN e FRISCH, 1996).

Nessa seção, apresenta-se à otimização geométrica de duas conformações do propeno, no qual os ângulos diedros (C1-C2-C3-H7) possuem valores de 0° e 180°. Observa-se na Tabela 4, as principais diferenças eletrônicas para cada conformação da molécula.

**Tabela 4. Propriedades eletrônicas do propeno para cada ângulo diedro após os cálculos de otimização geométrica com o modelo HF/6-31G(d).**

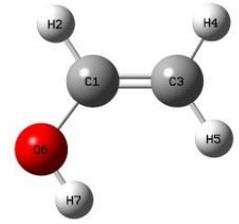
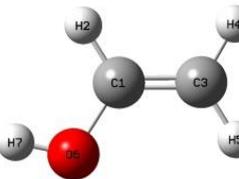
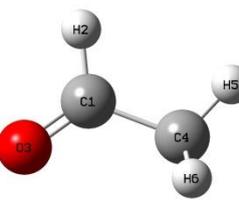
Molécula	Ângulo Diedro C1-C2-C3-H7	Fórmula Estrutural (3D)*	Energia Hartree-Fock (Hartree)	Carga Total	Momento Dipolo Total (Debye)
Propeno	0°		-117.071	0	0.306
Propeno	180°		-117.068	0	0.307

\*Representação hipotética dos átomos: Carbono (cinza) e Hidrogênio (branco).

Na Tabela 4 é perceptível que a conformação para o ângulo diedro do propeno a 0° apresenta um menor mínimo global na superfície de energia potencial. Mostra-se melhor estabilidade para o ângulo diedro (C1-C2-C3-H7) a 0° do que a 180°. Os momentos dipolos são muito semelhantes em magnitude, diferenciando apenas em direção, quanto ao plano do átomo de hidrogênio.

No exemplo descrito na Tabela 5, é determinada a energia do ponto zero (mínimo global) através do cálculo de otimização dos isômeros de fórmula molecular (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O), sendo estes representados por moléculas do acetaldeído e do álcool vinílico com ângulos diedros (C1-C2-C3-H7) de 0° e 180°.

**Tabela 5. Propriedades eletrônicas dos isômeros de fórmula molecular C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O obtidas com os cálculos de otimização geométrica pelo modelo HF/6-31G(d).**

Molécula	Ângulo Diedro C3-C1-O6-H7	Fórmula Estrutural (3D)*	Energia Hartree-Fock (Hartree)
Álcool vinílico	0°		-152.889
	180°		-152.885
Acetaldeído			-152.914

\*Representação hipotética dos átomos: Oxigênio (vermelho), Carbono (cinza) e Hidrogênio (branco).

Na Tabela 5 são definidos os mínimos globais para cada isômero na superfície de energia potencial. A forma estrutural que apresenta a menor energia é a do acetaldeído, cerca de 0.02544 Hartree mais estável do que o isômero de menor energia do álcool vinílico (ângulo diedro de 0°).

### 3.3. Cálculo de frequência

A partir dos cálculos de frequências vibracionais de uma estrutura molecular, podem-se obter dados como simulação de espectros importantes na pré-identificação de compostos químicos, a elucidação de mecanismos de reação por meio do estudo de espécies intermediárias e estados de transição (FORESMAN e FRISCH, 1996).

A Tabela 6 apresenta algumas propriedades eletrônicas obtidas a partir dos cálculos de frequência, após a otimização geométrica das moléculas do álcool vinílico com ângulos diedros (C1-C2-C3-H7) de 0° e 180°.

**Tabela 6. Propriedades eletrônicas do álcool vinílico para cada ângulo diedro obtidas com os cálculos de frequência pelo modelo HF/6-31G(d).**

Molécula	Ângulo Diedro C3-C1-O6-H7	Fórmula Estrutural (3D)*	Energia Hartree-Fock (Hartree)	Carga Total	Momento Dipolo (Debye)
Álcool vinílico	0°		-152.889	0	1.056
Álcool vinílico	180°		-152.885	0	2.095

\*Representação hipotética dos átomos: Oxigênio (vermelho), Carbono (cinza) e Hidrogênio (branco).

Pode-se observar na Tabela 6, que a conformação do ângulo diedro a 0° do álcool vinílico apresenta a menor energia, sendo esta considerada o mínimo global para a orientação espacial. A conformação a 180° representa um mínimo local na superfície da energia potencial da molécula.

Na Tabela 7 são descritos todos os modos, intensidades e frequências vibracionais para os dois isômeros do álcool vinílico (0° e 180°).

**Tabela 7. Frequências vibracionais dos isômeros do álcool vinílico (0° e 180°) a partir do modelo HF/6-31G(d).**

Modos	Isômero 0°		Isômero 180°	
	Frequência (cm <sup>-1</sup> )	Intensidade	Frequência (cm <sup>-1</sup> )	Intensidade
1	458.04	151.09	186.40	140.38
2	532.67	15.89	517.62	4.01
3	784.52	0.61	785.18	5.87
4	964.75	93.27	987.73	83.84
5	1047.07	14.70	1048.74	59.73
6	1128.14	16.66	1103.97	12.61
7	1233.18	229.70	1236.19	12.76
8	1446.43	3.19	1419.36	266.06
9	1467.80	5.32	1476.08	15.46
10	1594.32	23.55	1581.51	0.29
11	1877.56	196.91	1907.54	112.77
12	3334.37	8.16	3344.59	18.20

13	3404.10	6.01	3363.91	9.33
14	3433.81	20.13	3442.82	13.54
15	4096.53	53.65	4146.22	111.14

Ao comparar as frequências para ambos os isômeros do álcool vinílico na Tabela 7, é notório a semelhança dos valores entre os modos 2 a 15. Por outro lado, o modo 1 apresenta uma diferença significativa entre os isômeros, sendo ocasionada pela deformação angular simétrica fora do plano (torção) sofrida pelo ângulo diedro (C3-C1-O6-H7).

### 3.4. Cálculo com diferentes conjuntos de bases

O conjunto de base pode ser descrito com ferramentas matemáticas capazes de representar orbitais atômicos por meio de cálculos baseados nas teorias da Mecânica Quântica. Na QC é previsto que quanto mais robusto for o conjunto de base (ou seja, com uma maior quantidade de parâmetros matemáticos aplicados para uma melhor descrição do sistema) maior será a precisão dos resultados. Diante disso, uma das partes fundamentais do estudo dos compostos químicos por meio de parâmetros computacionais, é a escolha de um conjunto de base adequado para cada sistema investigado, de forma que esse ofereça precisão, baixo custo computacional e resultados semelhantes aos experimentais (FORESMAN e FRISCH, 1996).

Com base no comprimento de ligação experimental (H-F) do Fluoreto de Hidrogênio (HF), no valor de 0,917 Å, obtido através do *Computational Chemistry Comparison and Benchmark DataBase* (CCCBDB), busca-se definir na Tabela 8 o conjunto de base que melhor descreve o resultado teórico desse comprimento de ligação em relação ao seu valor experimental.

**Tabela 8. Comprimento de ligação (H-F) do Fluoreto de Hidrogênio determinado por diferentes conjuntos de bases utilizando o método MP4.**

Conjunto de base	Comprimento de ligação (H-F) teórico (Å)	Comprimento de ligação (H-F) experimental* (Å)
3-21 G	0.962	0.917
6-31 G	0.948	
6-31 G(d)	0.935	
6-31 G(d,p)	0.921	
6-31 +G(d,p)	0.926	
6-31 ++G(d,p)	0.926	
6-311 G(d,p)	0.913	
6-311 ++G(d,p)	0.917	
6-311 G(3df,3pd)	0.914	
6-311 ++G(3df,3pd)	0.917	

\*Valor experimental disponível no banco de dados CCCBDB (<https://cccbdb.nist.gov/>).

O comprimento de ligação previsto pelos conjuntos de base 6-311++G(d,p) e 6-311++G(3df,3pd) para a molécula HF (Tabela 8), são os que melhor descrevem a sua conformação, em decorrência da proximidade entre os valores teóricos e o experimental. As aproximações presentes nestas funções de base representam as funções de ondas eletrônicas, evidenciadas com a adição das funções primitivas as funções difusas e polarizadas, as quais melhoram os resultados das propriedades geométricas da molécula a partir da flexibilização de uma porção dos orbitais atômicos e da descrição do momento dipolo (HEHRE, 2003).

### 3.5. Métodos computacionais

Na QC, a representação de um sistema molecular depende do tipo de método teórico escolhido. É ideal que o método selecionado proporcione o equilíbrio entre uma modelagem computacional precisa e um custo computacional razoável.

Com isso, a seguinte atividade propõe realizar otimizações geométricas dos isômeros isobutano e n-butano ( $C_4H_{10}$ ) com diferentes métodos teóricos de cálculo propostos na Tabela 9, a fim de determinar as energias de *single point* e as diferenças energéticas entre os isômeros, confrontando-as com o valor experimental ( $-1,64 \text{ kcal mol}^{-1}$ ) disponível no CCCBDB.

**Tabela 9. Diferenças energéticas entre os isômeros com base em alguns métodos computacionais.**

Método	Energia mínima do isobutano (Hartree)	Energia mínima do n-butano (Hartree)	$\Delta E^*$ (Hartree)	$\Delta E^*$ (kcal mol <sup>-1</sup> )
AM1	-0.047	-0.050	0.003	1.76
PM3	-0.047	-0.046	-0.001	-0.46
HF/6-31 G(d)	-157.299	-157.298	-0.001	-0.36
MP2/6-31 G(d)	-157.829	-157.826	-0.003	-1.69
Experimental**	-	-	-0.003	-1.64

\*Variação de Energia ( $\Delta E$ ) em Hartree e kcal mol<sup>-1</sup>.

\*\*Valor experimental disponível no banco de dados CCCBDB (<https://cccbdb.nist.gov/>).

Dentre os métodos aplicados na Tabela 9, o que melhor descreve os valores das energias mínimas (*single point*) para os isômeros isobutano e n-butano é o MP2 (*ab initio*) associado ao conjunto de base 6-31 G(d), apresentando a melhor aproximação do valor experimental. Por outro lado, o que possui maior discordância é o método AM1 (semi-empírico), podendo ser ocasionado devido ao tamanho do sistema ou pelo uso dos dados experimentais nas aproximações dos resultados, sendo este um método mais apropriado para descrever sistemas macromoleculares, que demandam um maior custo computacional. Já para pequenas moléculas, os métodos *ab initio* apresentam uma melhor precisão na descrição dos resultados (JURG, 2005).

### 3.6. Conjuntos de bases completos

Os métodos *Complete Basis Set* (CBS) desenvolvidos por Petersson e colaboradores aproveitam as tendências complementares, usando conjuntos de bases progressivamente menores à medida que aumenta o nível da teoria. Esses modelos usam a conhecida convergência assintótica dos pares de orbitais naturais das expansões na extrapolação dos cálculos, usando uma base finita definida para o limite estimado completo do conjunto de base (FOESMAN e FRISCH, 1996). Os métodos CBS apresentam alta precisão de cálculo, sendo CBS-4 e CBS-Q os mais conhecidos e utilizados.

Nas Tabelas 10 e 11 encontram-se os dados eletrônicos obtidos para os átomos, íons e moléculas pelo método CBS-4. No qual são calculadas as diferenças energéticas para a obtenção das propriedades eletrônicas, sendo posteriormente comparados com os seus resultados experimentais.

**Tabela 10. Propriedades eletrônicas dos íons e moléculas obtidas pelo método teórico CBS-4. Dentre elas, a Energia de Atomização (EA), a Afinidade por Elétron (AE), o Potencial de Ionização (PI) e a Afinidade por Próton (AP).**

Sistema	Energia Hartree-Fock EM (Hartree)	EA (Hartree)	AE= EM - EM <sup>-</sup> (Hartree)	PI = EM <sup>+</sup> - EM (Hartree)	AP= E(MH) - E(MH <sub>2</sub> <sup>+</sup> ) (Hartree)
H	-0.503	-	-	-	-
O	-74.896	-	-	-	-
H <sub>2</sub> O	-76.347	0.446	-	0.470	0.258
H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	-76.275	-	-	-	-
H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	-75.879	-	-	-	-
H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	-76.607	-	-	-	-
OH	-75.657	-	0.070	-	-
OH <sup>-</sup>	-75.728	-	-	-	-

**Tabela 11. Propriedades eletrônicas dos íons e moléculas obtidas pelo método teórico CBS-4 e os seus respectivos valores experimentais. Fonte: Adaptado de FOESMAN e FRISCH (1996).**

Propriedades Eletrônicas	CBS-4 (eV)	Experimental (eV)	CBS-4 (kcal mol <sup>-1</sup> )	Experimental (kcal mol <sup>-1</sup> )	ΔE* (kcal mol <sup>-1</sup> )
EA (H <sub>2</sub> O)	12.13	9.51	279.85	219.30	-60.55
AE (OH)	1.91	1.83	44.10	42.20	-1.90
PI (H <sub>2</sub> O)	12.78	12.62	294.76	2910	-3.76
AP (H <sub>2</sub> O)	7.03	7.13	162.23	164.5	2.27

\*Variação de Energia (ΔE), em kcal mol<sup>-1</sup>, da diferença entre o valor teórico e o experimental.

Observa-se na Tabela 11 que o método CBS-4 descreve bem a afinidade por elétron, potencial de ionização e a afinidade por próton da molécula de água e do radical hidroxila, mostrando assim uma boa precisão e correlação com os seus valores experimentais. No entanto, não apresenta bons resultados para a energia de atomização, demonstrando um desvio significativo em relação ao valor real.

### 3.7. Análise das cargas moleculares

As cargas atômicas e moleculares representam a densidade eletrônica dos sistemas e as formas de transferências em uma dada reação química, a qual pode ser obtida através da resolução da função de onda por cálculos computacionais ou resultados experimentais (GUERRA et al., 2004). Existem vários formalismos utilizados na Mecânica Quântica para os cálculos de cargas, dentre eles estão os métodos baseados na construção de orbitais moleculares de Mulliken (MULLIKEN, 1955; MULLIKEN, 1962) e o modelo *Natural Population Analysis* (NPA) (REED, WEINSTOCK e WEINHOLD, 1985; GLENDENING et al., 2001), além dos métodos fundamentados na reprodução do Potencial Eletrostático Molecular (MEP, do inglês *Molecular Electrostatic Potential*) através das cargas centradas no núcleo, como os métodos *CHarges from ELectrostatic Potentials Grid-based* (CHELPG) (BRENNEMAN e WIBERG, 1990) e o Merz-Kollman (MK) (SINGH e KOLLMAN, 1984; BESLER, MERZ e KOLLMAN, 1990).

Para uma melhor compreensão do estudo das reações químicas e reatividade das substâncias, é imprescindível conhecer as cargas atômicas e moleculares dos compostos. Assim, a presente seção busca demonstrar o cálculo das cargas dos grupos CH e CH<sub>2</sub> do cátion alil, utilizando diferentes métodos de distribuição de cargas na Tabela 12 para a determinação dos valores elementares.

**Tabela 12. Valores das cargas atômicas dos grupos moleculares obtidas com diferentes métodos de distribuição de carga a partir do modelo MP2/6-31G(d).**

Molécula	Mulliken	NPA	CHELPG	MK
CH	+0.134	-0.024	+0.286	+0.298
CH <sub>2</sub>	+0.306	+0.156	+0.300	+0.624

Observa-se na Tabela 12 que todas as cargas atômicas foram positivas e relativamente maiores para o átomo de hidrogênio do grupo CH<sub>2</sub> do que para o grupo CH. A carga NPA para o átomo de hidrogênio do grupo CH mostrou-se com o valor muito pequeno e negativo.

### 3.8. Cálculos dos estados excitados

A atividade nesta seção envolve o metilenociclopropeno, o qual foi sintetizado pela primeira vez por Staley e Norden em meados de 1980. Eles observaram três picos no espectro ultravioleta (UV) deste sistema, os quais identificaram a existência das propriedades na Tabela 13 (FORESMAN e FRISCH, 1996).

**Tabela 13. Propriedades eletrônicas e geométricas características do metilenociclopropeno presentes no espectro experimental do UV. Fonte: Adaptado de FORESMAN e FRISCH (1996).**

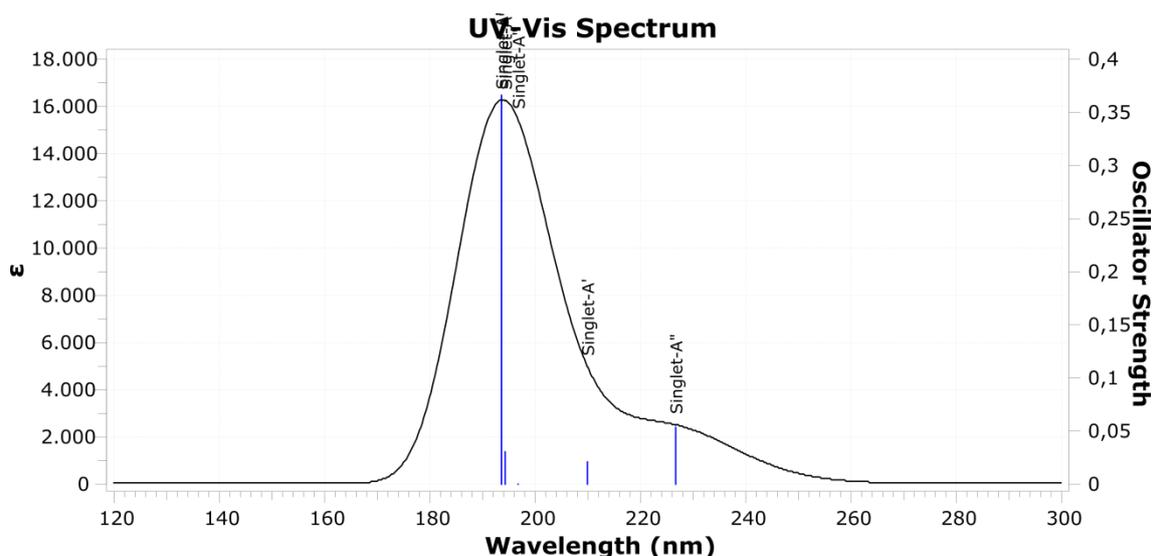
Estado	Simetria	Energia (eV)	Comp. de onda (nm)	Área Relativa
1	$^1B_2$	4.01	309	0.20
2	$^1B_1$	5.12	242	0.01
3	$^1A_1$	6.02	206	1.50

Com é observado nas Tabelas 13 e 14, existe uma boa semelhança entre os valores energéticos dos três estados de transição do metilenociclopropeno. Em ambos os resultados (teórico e experimental) do estado fundamental é o de menor energia, representado pelo estado 1. E o estado mais excitado é o de maior energia, representado pelo estado 3 no experimental (Tabela 13) e o estado 5 no teórico (Tabela 14). Dentre os valores energéticos por estado na Tabela 14, o que mais se aproxima do valor experimental, é o estado 3.

**Tabela 14. Propriedades eletrônicas e geométricas característicos do espectro UV teórico do metilenociclopropeno a partir do modelo RCIS(NStates=5)/6-31+G(d).**

Estado	Multiplicidade	Simetria	Energia (eV)	Comp. de onda (nm)	Força do oscilador
1	Singleto	A''	5.469	226.71	0.053
2	Singleto	A'	5.906	209.94	0.021
3	Singleto	A''	6.301	196.78	0.000
4	Singleto	A'	6.380	194.33	0.030
5	Singleto	A'	6.403	193.62	0.366

Como mostra a Tabela 14 e a Figura 2, os estados excitados 3, 4 e 5 observados, combinam-se facilmente, havendo bastante semelhança entre as suas energias e os comprimentos de onda, demonstrando assim a possibilidade de representarem um único pico no espectro UV-Vis. O terceiro e o quarto estado de excitação não são observados no espectro UV experimental, isso porque o terceiro estado possui um oscilador nulo (zero), o que corresponde a um estado proibido, não sendo identificado por experimentos com um único fóton. O quarto estado é muito próximo em energia ao quinto estado, mas espera-se que seja bem mais fraco com base no seu oscilador, provocando um ocultamento do quarto estado pelo quinto estado excitado.



**Figura 2. Espectro UV para os estados excitados do metilenociclopropeno gerado pelo software GaussView 6.**

É perceptível na Figura 2 e nas Tabelas 13 e 14 que a maior força do oscilador, a maior intensidade e a maior área relativa dos picos, encontram-se presentes no estado mais excitado ( $A_1$ ). Como é observado para o estado 3 no espectro experimental (Tabela 13) e no estado 5 para o espectro teórico (Tabela 14). A Tabela 15 demonstra os valores do momento dipolo e as cargas para os átomos de carbono na molécula metilenociclopropeno, a partir de diferentes tipos de densidades.

**Tabela 15. Métodos de obtenção do momento dipolar e das cargas dos estados excitados do metilenociclopropeno, a partir do modelo RCIS(NStates=5)/6-31+G(d).**

Densidade	Momento dipolo (Debye)	Cargas			
		C1	C2	C3	C4
SCF	-2.394	-0.505	-0.201	-0.101	-0.101
CI <i>one-particle</i>	4.759	-0.004	-0.055	-0.425	-0.425
CI	2.563	-0.219	-0.240	-0.311	-0.311

Os resultados da Tabela 15 mostram que o método CI *one-particle* apresenta a maior magnitude do momento dipolar, enquanto o método de Campo Auto-Consistente (SCF, do inglês *Self-Consistent Field*) é o de menor magnitude. Isso significa que os centros de cargas positivas e negativas estão mais afastados, quanto maior for o seu momento dipolar.

#### 4. Considerações Finais

As atividades reproduzidas neste trabalho proporcionam conhecimentos básicos sobre conceitos e aplicações da Química Computacional, através de orientações direcionadas a estratégias e métodos computacionais aplicados a pequenos sistemas iônicos e moleculares. Este material servirá como suporte para estudantes, professores e pesquisadores que estejam iniciando nessa área e desejem utilizar tais metodologias nas suas aulas e pesquisas. Para tornar o conhecimento mais sólido e aprofundado, é



necessário explorar mais recursos, metodologias, conceitos e aplicações teóricas, contudo o presente trabalho atende ao objetivo proposto.

Após a execução das atividades, entende-se que a reprodução dos exercícios se tornam mais acessíveis ao trabalhar com sistemas similares, ou ainda mais complexos, nos quais sejam necessários apenas ajustes ao método ou a função de base adequada ao problema e ao recurso computacional disponível. Dessa forma, o trabalho oferece um suporte e estimula os estudantes e pesquisadores a utilizarem as ferramentas computacionais nas práticas de ensino e pesquisas, nas grades curriculares dos cursos superiores e de pós-graduação nas áreas de Química, Física, Biologia, Farmácia, Bioinformática, Ciências dos Materiais, Engenharias e outros.

### **Agradecimentos**

Agradecemos ao apoio do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Piauí (IFPI), campus Picos, ao Grupo de Química Quântica Computacional & Planejamento de Fármacos da Universidade Estadual do Piauí (GQQC&PF-UESPI) e ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Piauí (PPGQ-UFPI).

### **5. Referências**

- Adams, T. R., Adamson, R. D. and Aspuru, G. A. (2010) "Q-Chem", <https://www.qchem.com/qchem-website/about-qchem4.html>, Inc. Pittsburgh, EUA.
- Aidas, K., Angeli, C., Bak, K. L., Bakken, V., et al (2014). "The Dalton quantum chemistry program system", Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science, 4 (3), 269-284. <https://doi.org/10.1002/wcms.1172>
- Alcamí, M., Mó, O. and Yáñez, M. (2001) "Computational chemistry: A useful (sometimes mandatory) tool in mass spectrometry studies", Mass Spectrometry Reviews, 20 (4), p. 195-245. <https://doi.org/10.1002/mas.10005>
- Atkins, P., Paula, J. and Friedman, R. (2009) "Quanta, matter, and change: a molecular approach to physical chemistry". New York: W. H. Freeman and Company.
- Baerends, E. J. and Ziegler, T. (2013) ADF® molecular modeling suite, <https://www.scm.com/>, Universidade de Amsterdam, Holanda.
- Besler, B. H. Merz, K. M. and Kollman, P. A. (1990) "Atomic charges derived from semiempirical methods. Journal of Computational Chemistry, 11 (4), 531-439. <https://doi.org/10.1002/jcc.540110404>
- Boyd, D. B. (1990) "Compendium of software for molecular modeling", In: Lipkowitz, K. B.; Boyd, D. B. (eds) Reviews in computational chemistry, New York: VCH Pub.
- Breneman, C. M. and Wilberg, K. B. (1990) "Determining atom-centered monopoles from molecular electrostatic potentials- The Need for high sampling density in formamide conformational-analysis". Journal of Computational Chemistry. 11 (3), 361- 373. <https://doi.org/10.1002/jcc.540110311>
- Brewster, M. E, Pop, E., Huang, M. J. and Bodor, N. (1994) "Contributions of molecular-orbital techniques to the study of dihydropyridines", Heterocycles, 37 (2), 1373-1415. <https://doi.org/10.1002/chin.199435320>



- Clark, T. (1987) "A handbook of computational chemistry: a practical guide to chemical structure and energy calculations", *American Scientist*, 75 (1), 79-80.
- Cohen, N. C., Blaney, J. M., Humblet, C., Gund, P. and Barry, D. C. (1990) "Molecular modeling software and methods for medicinal chemistry", *Journal of Medicinal Chemistry*, 33 (3), 883-894. <https://doi.org/10.1021/jm00165a001>
- Foresman, J. B. and Frisch, A. (1996) "Exploing Chemistry With Electronic Structure Methods", 2<sup>nd</sup> ed. Gaussian.
- Frisch M. J., Trucks G. W., Schlegel H. B., Scuseria G. E., Robb M. A., Cheeseman J. R., et al. (2010) "Gaussian09", <http://gaussian.com/>, Revision C.01; Gaussian, Inc.: Wallingford, CT, EUA.
- Gilbert, A. (2007) "Introduction to computational quantum chemistry: theory", The Australian National University, Craig Building.
- Glendening, D., Badenhoop, J. K., Reed, A. E. Carpenter, J. E. Bohmann, J. A., Morales, C. M. and Weinhold, F. (2001) "NBO 5.G". Theoretical Chemistry Institute, University of Wiaconsin, Madison, WI.
- Guerra, C. F., Handgraaf, J. W., Baerends, E. J. and Bickelhaupt, F. M. (2004). "Voronoi Derformation Density (VDD) Charges: assessment of the Mulliken, Bader, Hirshfeld, Weinhold, and VDD methods for charge analysis". *Journal of Computacional Chemistry*, 25 (2), 189-210. <https://doi.org/10.1002/jcc.10351>
- Hehre, W. J. (2003) "A guide to molecular mechanics and quantum chemical calculations". Wavefunction, Inc. Irvine, EUA, 40-47.
- Hehre, W. J. (2016) "Spartan Student", <https://www.wavefun.com>, Wavefunction. Inc. Irvine, EUA.
- Hyperchem Professional 8.0. (2013) "Hypercube", <http://www.hyper.com/>, Inc. Gainesville, EUA.
- Jurg, H. (2005) "Lecture Notes in Computational Chemistry Electronic Structure Theory". Physical Chemistry Institute University of Zurich. Zurich, Switzerland.
- Korolkovas, A. and Burckhalter, J. H. (1976) "Essential of medicinal chemistry", New York, Wiley-Interscience.
- Morgon, N. H. (2001) "Computação em química teórica: informações técnicas", *Química Nova*, 24 (5), 676-682, 2001. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422001000500015>
- Mulliken, R. S. (1955) "Eletronic population analisys on LCAO-MO molecar wave functions", *Journal of Chemical Physics*, 23 (10), 1833-1840. <https://doi.org/10.1063/1.1740588>
- Mulliken, R. S. (1962) "Criteria for construction of good self-consistent-field molecular orbital wave functions, and significance of LCAO-MO population analisys". *Journal of Chemical Physics*, 36 (12), 3428-3439. <https://doi.org/10.1063/1.1732476>
- Neese, F. (2012) "The ORCA program system". *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science*, 2 (1), 73-78. <https://doi.org/10.1002/wcms.81>



- Rackers, J. A., Wang, Z., Lu, C., Laury, M. L., et al. (2018) "Tinker 8: software tools for molecular design", *Journal of chemical theory and computation*, 14 (10), 5273-5289. <https://doi.org/10.1021/acs.jctc.8b00529>
- Reed, A. E. Weinstock, R. B., and Weinhold, F. (1985) "Natural population analysis". *Journal of Chemical Physics*, 83 (2), 735-746. <https://doi.org/10.1063/1.449486>
- Sá, E. R. A., Nascimento, L. A. e Lima, F. C. A (2020a) "Termodinâmica: uma proposta de ensino a partir da química computacional". *Revista Virtual de Química*, 12 (3), 795-808. <https://doi.org/10.21577/1984-6835.20200062>
- Sá, E. R. A., Silva, R. S., Sá, E. L. A. e Lima, F. C. A. (2020b) "O Uso do MOPAC no Cálculo das Propriedades Termodinâmicas dos Sistemas Moleculares". *In: Sá, E. R. A., Silva, F. I. S. e Sousa, J. A. "Ferramentas de Investigação em Química Computacional e Bioinformática". 1 ed., 29-38, Porto Alegre: Simplíssimo.*
- Schmidt, M.W., Baldridge, K. K. and Boatz, J. A. (2016) "The General Atomic and Molecular Electronic Structure System (GAMESS)", <http://www.msg.ameslab.gov/games/>, Universidade do Estado de Iowa, EUA.
- Singh, U. C. and Kollman, P. A. (1984) "An approach to computing electrostatic charges for molecules". *Journal of Computational Chemistry*, 5 (2), 129-145. <https://doi.org/10.1002/jcc.540050204>
- Stanton, J. F., Gauss, J. and Watts, J. D. (2014) "ACES III", <http://www.qtp.ufl.edu/ACES/download.shtml>, Universidade da Florida, Gainesville, EUA.
- Stewart, J. P. (2016) "MOPAC2016", Stewart Computational Chemistry, <http://openmopac.net/manual/allkeys.html>, Colorado Springs, EUA.
- Stewart, J. P. (2013) "Optimization of parameters for semiempirical methods VI: more modifications to the NDDO approximations and re-optimization of parameters", *Journal of Molecular Modeling*, 19 (1), 1-32. <https://doi.org/10.1007/s00894-012-1667-x>
- Veit, E. A. e Araujo, I. S. (2004) "Modelagem computacional no ensino de Física", *Revista do Centro de Educação da Universidade Federal de Alagoas*, 13 (21), 51-70.
- Werner, H. J. and Knowles, P. J. (2012) "Molpro quantum chemistry package", <https://www.molpro.net/>, Universidade de Stuttgart, Alemanha.