

# Avaliação da correção de counterpoise em dímero de HCl

DOI: 10.5281/zenodo.17503253

Isaac Oliveira Miranda Magalhaes,<sup>a</sup> Luana Lemos Reis,<sup>a</sup> Luiz Henrique Portela,<sup>a</sup> Luyza Lorennna Lacerda Lopes<sup>a</sup> e Joao Batista Lopes Martins<sup>a\*</sup>

Computational chemistry has been established as an essential tool to complement experimental studies, assisting in the interpretation of complex phenomena such as transition states, fluorescence, drug-protein interactions, and synthesis mechanisms. However, at the undergraduate level, this area is still often considered challenging to understand, mainly due to its strong connection with concepts of physical chemistry and quantum mechanics, which require a high level of fundamental equations, such as the Schrodinger equation. Given this, this work presents Density Functional Theory (DFT) calculations through two key points: basis sets and the exchange-correlation functional, exploring their relevance in computational chemistry.

A química computacional tem se consolidado como uma ferramenta essencial para complementar estudos experimentais, auxiliando na interpretação de fenômenos complexos, como estados de transição, fluorescência, interações fármaco-proteína e mecanismos de síntese. No entanto, em nível de graduação, essa área ainda é frequentemente vista como de difícil compreensão, principalmente por sua forte ligação com conceitos da físico-química e da mecânica quântica, que exigem o domínio de equações fundamentais, como a equação de Schrödinger. Diante disso, este trabalho apresenta o cálculo da teoria do funcional da densidade (do inglês *Density Functional Theory*, DFT) através de dois pontos importantes: as funções de base e o funcional de troca e correlação, explorando sua relevância na química computacional.

<sup>a</sup>Universidade de Brasília (UnB). Campus Darcy Ribeiro. Instituto de Química (IQ/UnB).

\*E-mail: lopes@unb.br.

**Palavras-chave:** (HCl)<sub>2</sub>, BSSE, dímero, Counterpoise, DFT.

Recebido em 28 de agosto de 2025,

Aprovado em 17 de outubro de 2025,

Publicado em 03 de novembro de 2025.

## Introdução

A Teoria do Funcional da Densidade (do inglês *Density Functional Theory*, DFT) oferece um equilíbrio entre precisão e custo computacional para cálculos de estrutura eletrônica, porém sua aplicabilidade depende criticamente da seleção de funcionais de troca e correlação (do inglês *Exchange and Correlation energy*, XC) e conjuntos de funções de base, conjuntos matemáticos empregados para descrever orbitais atômicos, dentro da aproximação LCAO (Combinação Linear de Orbitais Atômicos em Moleculares, do inglês *Linear Combination of Atomic Orbitals*). Essas escolhas introduzem erros sistemáticos, como o Erro de Superposição de Base (do inglês *Basis Set Superposition Error*, BSSE), que surge quando funções de base de fragmentos interagentes se sobrepõem artificialmente em sistemas não covalentemente ligados, superestimando energias de interação devido à descrição orbital assimétrica entre dímeros e monômeros. Complementarmente, o Erro de Incompletude da Função de Base (do inglês *Basis Set Incompleteness Error*, BSIE) decorre da truncagem da expansão orbital, comprometendo a convergência para o limite de base completa. Ambos os erros comprometem predições de energias de dissociação, propriedades termodinâmicas,

entre outras. Assim, a confiabilidade de cálculos DFT depende da combinação entre funcionais de densidade de troca e correlação (XC) e conjuntos de funções de base. Esta escolha irá ditar o custo computacional, que por sua vez depende do tamanho de átomos do sistema.

Erros como BSIE e BSSE resultam diretamente de aproximações teórico-computacionais. O BSIE reduz-se, em princípio, com a expansão da base.<sup>1</sup> Enquanto que, o BSSE em interações fracas pode ser corrigido pelo método de contrapeso (CP, do inglês *counterpoise*) de Boys e Bernardi.<sup>2</sup> A literatura apresenta uma intensa discussão sobre o método CP, mostrando que esta é apenas uma tentativa aproximada para remover o BSSE.<sup>3</sup> Os parágrafos devem ser separados por um espaçamento, com exceção dos títulos e subtítulos com o primeiro parágrafo. Aqui deve ser introduzido o restante da introdução. Dessa forma, nessa parte do trabalho os autores devem contextualizar o tema escolhido de forma precisa e sucinta, e estabelecer um elo entre o que já foi publicado nesta mesma linha e o que se pretende publicar. Observe-se que a introdução deve ser motivante, para que o potencial leitor queira continuar lendo. Ela deve elucidar, de imediato, o que os autores do trabalho estão propondo e por que o estão

propondo, ou seja, devem indicar a importância por trás do trabalho.

A química teórica e computacional consolida-se como uma área estratégica na ciência moderna, integrando princípios de química, física, matemática e ciência da computação para prever estruturas, propriedades e comportamentos moleculares com precisão inatingível por métodos exclusivamente experimentais.<sup>4-12</sup> Devido a sua grande importância, a Organização das Nações Unidas (ONU) declarou o ano de 2025 como o Ano Internacional da Ciência e Tecnologia Quântica, pois em 1925 os cientistas alemães Werner Heisenberg, Max Born, e Pascual Jordan apresentavam a sua mecânica matricial, as bases da mecânica quântica, que veio revolucionar a humanidade.<sup>13,14</sup> Logo depois, no início de 1926, foi trazida por Schrödinger a sua formulação da equação de ondas. Um tratamento didático para a evolução histórica da teoria quântica pode ser encontrada no livro de Canuto e colaboradores.<sup>7</sup> Os avanços da teoria quântica ondulatória propiciaram métodos de estrutura eletrônica para descrever sistemas atômicos e moleculares, incluindo:

- Técnicas semi-empíricas, como os métodos derivados da aproximação NDDO (do inglês *Neglect of Diatomic Differential Overlap*) AM1, PM3, PM6 e PM7;
- *Ab initio* Hartree-Fock (RHF, ROHF e UHF);
- Pós-Hartree-Fock, como a teoria da Perturbação Møller-Plesset, MP<sub>n</sub>, onde n é a ordem de perturbação, sendo mais comum o MP2. Outro método bastante usado, apesar de computacionalmente dispendioso, é o método CCSD (do inglês *Coupled Cluster Singles and Doubles*) com excitações simples e duplas;
- Teoria do Funcional da Densidade (DFT).

Métodos como Hartree-Fock, DFT, pós-Hartree-Fock (e.g., CCSD(T), MP2), Dinâmica Molecular e simulações de Monte Carlo permitem estudar desde sistemas moleculares complexos até fenômenos dinâmicos, como decaimentos radioativos e interações enzimáticas.<sup>4-12</sup> Avanços recentes, como métodos híbridos QM/MM (do inglês *Quantum Mechanics/Molecular Mechanics*) e algoritmos de *Machine Learning*, ampliaram aplicações em catálise, biotecnologia, ciência dos materiais e nanotecnologia, resolvendo problemas multiescala ainda intratáveis por métodos isolados de estrutura eletrônica devido ao número de átomos. Apesar de desafios persistentes, como custos elevados e limitações na descrição da correlação eletrônica, a evolução contínua de hardware e algoritmos reforça o papel indispensável desses métodos como pilares para inovação científica e tecnológica.<sup>7</sup> Ainda que

frequentemente percebida como um domínio inacessível, repleto de abstrações matemáticas e requisitos computacionais proibitivos, ela é uma ferramenta essencial para investigar sistemas moleculares, complementando abordagens experimentais. Assim, a química teórica e computacional não apenas reproduz resultados experimentais, mas também permite explorar para além da previsão de sistemas químicos em nível molecular, fornecendo valiosas contribuições para o avanço do conhecimento científico.

Neste caso, foi investigada a dissociação do dímero de ácido clorídrico,  $(\text{HCl})_2 \rightarrow 2\text{HCl}$ , como sistema-modelo para estudos metodológicos de interações intermoleculares. Este complexo de interação de dipolo já foi amplamente estudado por diferentes métodos (DFT, HF e MP2), com energia de dissociação referencial em  $-2,01 \text{ kcal.mol}^{-1}$ , obtida experimentalmente.<sup>15-17</sup> Sua simplicidade estrutural permite avaliar o desempenho de funcionais de densidade e conjuntos de base, enquanto que sua energia de dissociação experimental facilita a quantificação da acurácia dos cálculos. Neste contexto, espera-se com este trabalho facilitar o acesso a essa importante ferramenta teórica, avaliando esta reação sobre dois pontos de vista: a dependência da função de base e o funcional de troca e correlação.

## Metodologia

O presente estudo foi desenvolvido a partir dos laboratórios da disciplina de Tópicos de Físico-Química, que visa estudar duas fontes de erro fundamentais na química computacional: BSSE e BSIE, principalmente para analisar como estes erros são dependentes dos funcionais elegidos. Na aproximação do método CP são utilizados centros atômicos fantasmas, nos quais são adicionadas as funções de base do átomo real, para equilibrar a descrição entre monômeros e dímeros.<sup>20</sup>

A dissociação  $(\text{HCl})_2 \rightarrow 2\text{HCl}$  foi analisada utilizando a DFT, consolidada desde os teoremas de Hohenberg e Kohn (1964), que depois foram escritas na forma das equações de Kohn-Sham, que permitiram o cálculo de um sistema como função da densidade eletrônica.<sup>18,19</sup> A DFT é amplamente aplicada em estudos de estrutura eletrônica, eletronegatividade, potencial químico e reatividade molecular, entre outros.<sup>18,19</sup> Esta ferramenta é particularmente eficaz para sistemas com muitos átomos, pois permite o cálculo com inclusão da energia de correlação com um baixo custo computacional, diferentemente dos métodos pós-HF que demandam alto recurso computacional. Ao mesmo tempo, funcionais DFT têm se mostrado bastante acurados, oferecendo

precisão química adequada. Os cálculos foram realizados no pacote Gaussian 16, empregando doze funcionais de densidade de troca e correlação DFT, categorizados em<sup>20</sup>:

- Puros: BLYP<sup>21,22</sup>, PBE<sup>23</sup>,
- Híbridos: B3LYP<sup>24</sup>, PBE0<sup>25</sup>, B3PW91<sup>26,27</sup>, TPSSh<sup>28</sup>;
- Dispersão: B3LYP-D3<sup>29</sup>, PBE-D3<sup>29</sup>, B3LYP-D3BJ<sup>30</sup>, PBE-D3BJ<sup>30</sup>,  $\omega$ B97XD<sup>31</sup>, M06-2X<sup>32</sup>.

Funcionais DFT implementam estratégias distintas para aproximar a energia de troca-correlação.<sup>33</sup> O BLYP, funcional puro da Aproximação de Gradiente Generalizado (GGA, do inglês *Generalized Gradient Approximation*) vem da combinação do funcional de troca de Becke com o funcional de correlação local e não local de Lee, Yang e Parr.<sup>21,22</sup> Já o B3LYP é um funcional híbrido GGA que utiliza a expressão de correlação não local de Lee, Yang e Parr, o funcional VWN III de correlação local, e o funcional de troca exato de HF.<sup>24</sup> Enquanto que, o  $\omega$ B97XD é um funcional híbrido de alcance separado (RSF, do inglês *Range Separated Functional*) com correção empírica intrínseca para dispersão (D).<sup>31</sup>

A correção de dispersão empírica de Grimme e suas variantes (D3 e D3BJ) adicionam termos de energia e gradientes analíticos que influenciam nas otimizações de geometria, particularmente no ajuste de distâncias interatômicas para sistemas com interações fracas, como ligações de hidrogênio ou interações  $\pi$ - $\pi$ .<sup>29,30</sup> A principal diferença entre as versões D3 padrão e D3BJ reside na função de amortecimento (do inglês *damping*) proposta por Becke e Johnson, que melhora a descrição em distâncias intermediárias e evita a superestimativa em distâncias curtas.<sup>30</sup> Adicionadas posteriormente à convergência do ciclo de autoconsistência (SCF, do inglês *Self-Consistent Field*) como termos empíricos nos funcionais B3LYP-D3, B3LYP-D3BJ, PBE-D3 e PBE-D3BJ, essas correções influenciam as geometrias via gradientes analíticos, mas não afetam a densidade eletrônica durante o ciclo SCF.<sup>29,30</sup> Em contraste, a descrição da dispersão é incluída diretamente no funcional durante o SCF em  $\omega$ B97XD e M06-2X por meio de termos intrínsecos, garantindo assim a autoconsistência entre a densidade eletrônica e a energia total.<sup>31,32</sup>

Foi utilizada a família de funções de base denominadas de consistente-correlacionadas, desenvolvidas pelo grupo de Dunning.<sup>34,35</sup> Trata-se do conjunto cc-pVXZ, adicionando funções difusas que geram a família aug-cc-pVXZ (X = D,T,Q,5,6,7). Este conjunto de funções de base foram

desenhadas para convergir cálculos pós-HF, com uma expansão progressiva de funções gaussianas, incluindo componentes difusas, convergindo para o limite da base completa. Foram usadas as funções aug-cc-pVXZ (X = D, T, Q, 5), onde:

- aug: Denota a inclusão de *funções difusas*, essenciais para descrever regiões distantes de núcleos em interações não covalentes.<sup>36</sup>
- cc-pVXZ: Conjuntos correlacionados consistentes com funções de polarização. O índice X indica a ordem da qualidade na descrição dos orbitais<sup>34</sup>:
  - D: duplo- $\zeta$ ;
  - T: triplo- $\zeta$ ;
  - Q: quadruplo- $\zeta$ ;
  - 5: quíntuplo- $\zeta$ .

Com a expansão hierárquica (D → T → Q → 5), espera-se melhorar a descrição da correlação eletrônica, reduzir o BSIE e convergir assintoticamente para o limite de base completa. Por outro lado, isto consequentemente gerará aumento progressivo do custo computacional. Dessa forma, essas bases permitem avaliar a convergência progressiva de propriedades eletrônicas com a expansão da base, a eficácia do método CP na correção BSSE em diferentes níveis de completude da função de base, bem como a influência de aproximações de troca-correlação no erro absoluto  $|\epsilon|$  da energia de dissociação.

As geometrias foram fixadas em otimizações prévias com as combinações especificadas do banco de dados NCCE31/05 Non Covalent Complexation Energies<sup>37</sup>. O comportamento dos funcionais, considerando o conjunto de funções de base aug-cc-pVXZ no dímero do HCl foi avaliado por meio do cálculo do erro relativo e do erro absoluto ( $|\epsilon|$ ) para as energias de dissociação sem correção e com correção pelo método counterpoise, calculados como:

$$\Delta E_{\text{diss}} = 2E_{\text{HCl}} - E_{(\text{HCl})_2} \quad (1)$$

$$|\epsilon| = |\Delta E_{\text{calc}} - \Delta E_{\text{ref}}| \quad (2)$$

$$E_{\text{rel}} = \frac{|\epsilon|}{\Delta E_{\text{ref}}} \quad (3)$$

em que  $E_{(\text{HCl})_2}$  se refere à energia total do dímero (sistema associado) em seu estado fundamental, obtida via cálculo DFT com funcional e base específicos.  $E_{\text{HCl}}$  é a energia total de um monômero HCl isolado (congelado na geometria do dímero),

calculada com o mesmo funcional/base, sem interações com o fragmento vizinho.  $\Delta E_{diss}$  é a energia necessária para dissociar o dímero em dois monômeros isolados, em que valores positivos indicam reação endotérmica (dímero estável) e valores negativos indicam reação exotérmica (dímero instável). Da mesma forma,  $\Delta E_{calc}$  se refere ao valor calculado de  $\Delta E_{diss}$  com funcional/base específicos.  $\Delta E_{ref}$  é o valor de referência para a energia de dissociação, obtido da base de dados NCCE31.  $|\epsilon|$  é a magnitude do desvio absoluto entre o valor calculado e a referência, medindo a acurácia do método, e  $E_{rel}$  é o erro normalizado pelo valor de referência.

A correção de *counterpoise* (CP) é definida como:

$$E_{CP} = 2E_{HCl} - |E_{HCl}^{\text{dímero}} + E_{HCl}^{\text{dímero}}|$$

em que  $E_{HCl}$  se refere à energia total do monômero do HCl, calculado com a função de base do monômero e com a geometria do monômero no dímero otimizado. Este é um caso particular em que os dois monômeros são iguais. Caso fossem diferentes, esse primeiro termo seria a soma de cada monômero. Neste caso, o mais correto seria colocarmos a escrita como  $E_{HCl}^{\text{HCl}}$ , para enfatizarmos que trata-se da função de base do monômero, mas para simplificação escrevemos apenas o  $E_{HCl}$ . Diferentemente,  $E_{HCl}^{\text{dímero}}$  é a energia de cada um dos monômeros do HCl isolados com a função de base do dímero.

O cálculo é realizado colocando os átomos do primeiro monômero e apenas as posições atômicas do segundo monômero (átomos fantasmas) na mesma geometria do dímero. Assim, o cálculo é feito com o conjunto de base completo do dímero. O mesmo é feito para o segundo monômero, lembrando que neste caso os dois monômeros são praticamente idênticos na geometria. Então,  $E_{CP}$  é a correção da energia de dissociação para remover o BSSE, que é superestimado. Então a relação com a energia de dissociação corrigida é dada por:

$$\Delta E_{diss,CP} = 2E_{HCl}^{\text{dímero}} - E_{(HCl)_2}$$

em que  $E_{(HCl)_2}$  se refere à energia total do dímero ( $HCl$ )<sub>2</sub> calculada com seu próprio conjunto de base completo e corresponde à energia eletrônica do sistema associado no arranjo geométrico otimizado.

O BSIE foi avaliado pela convergência de  $\Delta E_{diss}$  com a expansão da base. Embora eficaz em bases pequenas, o *counterpoise* não elimina o BSIE inerente aos cálculos individuais, pois trata apenas da superposição entre fragmentos, e não da limitação intrínseca da base usada, e pode subestimar energias de interação em conjuntos muito

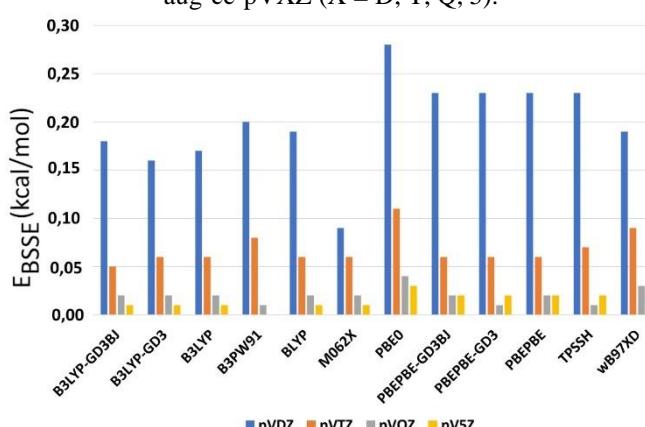
limitados.<sup>1</sup> Em princípio, em bases bem balanceadas, à medida que a base se expande, valores corrigidos e não corrigidos convergem, reduzindo a necessidade do uso de CP. O fenômeno de compensação de erro ocorre quando o BSSE, que superestima, e o BSIE, que subestima a interação, acabam parcialmente cancelando-se. Nesses casos, a energia “não corrigida” pode estar mais perto do valor real do que a corrigida por CP.<sup>3</sup>

## Resultados e discussão

As energias de dissociação sem correção estão relacionadas ao erro BSIE e as energias corrigidas com *counterpoise* estão associadas ao erro BSSE. Neste estudo, devido ao reduzido número de átomos, foi adotada a correção de *counterpoise* concomitante com a otimização de geometria. Em geral, o custo computacional é reduzido com o cálculo da otimização de geometria separada do cálculo da correção CP, o qual é feito em uma etapa somente de cálculo de energia (*single-point*).

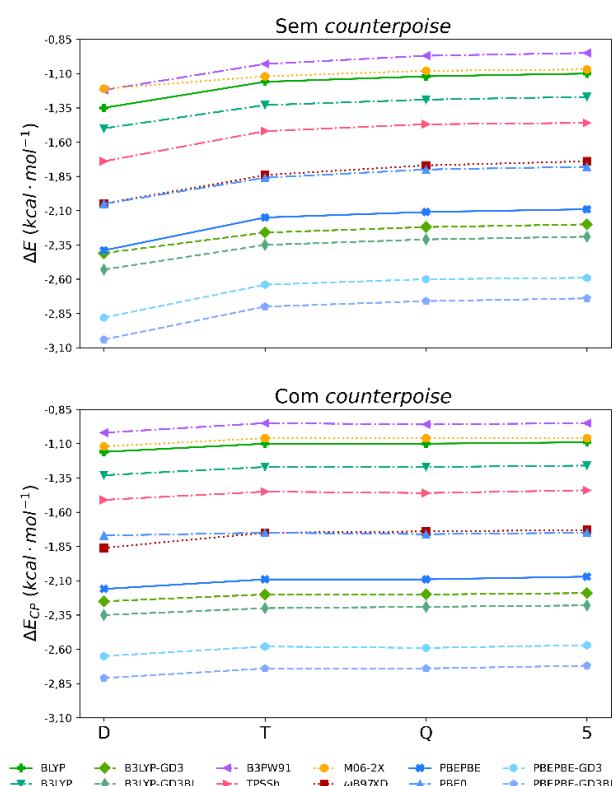
O Gráfico 1 apresenta a energia BSSE, diferença de energia entre o cálculo da estrutura corrigida com *counterpoise* menos a energia da estrutura sem a correção *countepoise*, para os funcionais utilizados com o conjunto de funções de base aug-cc-pVXZ (X = D,T,Q,5). Todos os funcionais apresentaram o mesmo comportamento, de diminuição do erro BSSE com o aumento da função de base. Podemos observar que a função de base aug-cc-pVDZ é a que apresenta maior correção de *counterpoise*, este comportamento é esperado, por ser a base de menor tamanho (duplo- $\zeta$ ) da família de funções de base usada. Por outro lado, as funções aug-cc-pVQZ e aug-cc-pV5Z apresentaram erro BSSE próximos a zero, o que poderia sugerir que para estas funções de base, não seria necessário aplicar o método CP, ou que a contribuição é quase desprezível. Mas há que se levar em conta, que o caso estudado, o dímero do HCl, representa um sistema reduzido em número de átomos e que com o aumento do número de átomos, o erro BSSE torna-se significativo mesmo para estas outras funções de base.

**Gráfico 1.** Energia BSSE em função do conjunto de base aug-cc-pVXZ (X = D, T, Q, 5).



Outro resultado importante é com relação ao funcional M06-2X. Este é o único funcional da série estudada que apresenta erros BSSE inferiores a  $0,1 \text{ kcal.mol}^{-1}$ , mesmo na função de base aug-cc-pVDZ. O Gráfico 2 apresenta dois gráficos comparativos da variação da energia de dissociação com correção (Gráfico 2.a) e sem correção (Gráfico 2.b), associados ao uso do conjunto de funções de base aug-cc-pVXZ (X = D,T,Q,5) da família de Dunning.

**Gráfico 2.** Variação da energia de dissociação  $\Delta E_{\text{diss}}$  em  $\text{kcal.mol}^{-1}$  do dímero de HCl em função do conjunto de base aug-cc-pVXZ (X = D, T, Q, 5) para os doze funcionais.



Observa-se que, tanto para a energia de dissociação corrigida quanto para a não corrigida, a função duplo- $\zeta$  apresentou valor de energia de dissociação com maior erro com relação às demais funções de base. Este resultado está em linha com o pouco uso da função aug-cc-pVDZ na literatura. As demais funções de base apresentam baixa variação da energia de dissociação, de aug-cc-pVTZ para aug-cc-pV5Z, para os funcionais em estudo. Ademais, todos os funcionais se comportaram como o esperado ao convergirem assintoticamente, sendo que apenas três funcionais convergiram para a energia de dissociação experimental de  $-2,01 \text{ kcal.mol}^{-1}$ : PBEPBE, PBE0 e  $\omega$ B97XD.

A Tabela 1 apresenta os resultados do erro absoluto  $|\epsilon|$  para os funcionais utilizados, bem como os valores dos coeficientes de correlação  $r$  e de determinação  $R^2$ . Foi realizada a extrapolação para uma função de base aug-cc-pV6Z (6  $\zeta$ ) e os valores são apresentados.

Ao analisar o erro absoluto das energias sem correção (Tabela 1), os funcionais B3PW91, M06-2X, BLYP, B3LYP, TPSSH,  $\omega$ B97XD e PBE0 apresentaram aumento do erro ao melhorar o conjunto de base, indicando maior sensibilidade ao uso do conjunto de base incompleto. Ao incluir correções de dispersão D3 e D3BJ aos funcionais B3LYP e PBEPBE, o erro é reduzido em relação aos seus funcionais correspondentes sem correção. Isso ocorre devido a influência direta dessas correções na densidade eletrônica e na otimização da geometria.

**Tabela 1.** Erro absoluto  $|\epsilon|$  em kcal.mol<sup>-1</sup>. Coeficiente de correlação r, Coeficiente de determinação R<sup>2</sup> e extração da energia de dissociação para a função aug-cc-pV6Z.

	D	T	Q	5	6	r	R <sup>2</sup>	
B3LYP	0,68	0,74	0,74	0,75	1,23	0,85	0,72	
	D3BJ	0,34	0,29	0,28	0,27	2,25	-0,91	0,83
	D3	0,24	0,19	0,19	0,18	2,17	-0,86	0,74
PBE	0,15	0,08	0,08	0,06	2,04	-0,88	0,78	
	D3BJ	0,8	0,73	0,73	0,71	2,69	-0,88	0,78
		0,64	0,57	0,58	0,56	2,54	-0,83	0,68
B3PW91	0,99	1,06	1,05	1,06	0,92	0,77	0,59	
BLYP	0,85	0,91	0,91	0,92	1,06	0,85	0,72	
M06-2X	0,89	0,95	0,95	0,95	1,03	0,77	0,60	
PBE0	0,24	0,26	0,25	0,26	1,75	0,67	0,45	
TPSSH	0,5	0,56	0,55	0,57	1,42	0,83	0,69	
$\omega$ B97XD	0,15	0,26	0,27	0,28	1,67	0,85	0,73	

Além disso, todos os funcionais tiveram coeficientes de correlação para a variação do erro absoluto com o tamanho da base acima de 0,77, com destaque para o M06-2X e o  $\omega$ B97XD (0,93 e 0,92, respectivamente), com exceção para o PBE0. Ao realizar a extração para a função de base aug-cc-pV6Z, três funcionais chegaram mais próximo ao valor experimental da energia de dissociação: B3LYP-D3BJ (-2,18 kcal.mol<sup>-1</sup>), B3LYP-D3 (-2,11 kcal.mol<sup>-1</sup>) e PBEPBE (-1,95 kcal.mol<sup>-1</sup>).

Com as energias corrigidas pelo método CP, o erro apresenta menor variação com o aumento do tamanho do conjunto de base a partir da tripla- $\zeta$ , aug-cc-pVTZ, até a quíntuplo  $\zeta$ , aug-cc-pV5Z.

Os funcionais PBE0, PBEPBE, e B3LYP-D3 apresentam valores constantes de BSSE. Assim como no BSIE, os funcionais B3PW91, M06-2X e BLYP apresentaram os maiores valores de BSSE e sem variações significativas com o uso de conjunto de bases maiores. Já os funcionais PBEPBE, PBE0 e B3LYP-D3 mantiveram os menores valores de erro absoluto. O acréscimo de correções de dispersão D3 e D3BJ reduzem o erro com o aumento do tamanho do conjunto de bases (de aug-cc-pVDZ até aug-cc-pV5Z). Esse comportamento era esperado uma vez que tanto o PBEPBE quanto o BLYP apresentam grande subestimação da dispersão. Desse modo, os funcionais PBEPBE, PBEPBE-D3, PBEPBE-

D3BJ, B3LYP-D3, B3LYO-D3BJ tem o erro reduzido com o uso de bases maiores.

Ademais, ao analisar a Tabela 1, tem-se que o B3LYP-D3BJ foi o funcional que apresentou o melhor coeficiente de correlação de -0,91, indicando menor oscilação do erro absoluto à medida que se melhora o conjunto de base. Ao extrapolar a função de base para aug-cc-pV6Z, o funcional PBE teve o melhor comportamento ao apresentar a energia de dissociação igual a -2,04 kcal.mol<sup>-1</sup>.

## Conclusões

Este estudo investigou as energias de dissociação do dímero (HCl)<sub>2</sub>, com ênfase na avaliação e correção dos Erros de Superposição (BSSE) e Incompletude (BSIE) da Base por meio do método counterpoise. Os resultados demonstram que a expansão do conjunto de base além de aug-cc-pVTZ produz valores convergentes e consistentes. A inclusão das correções de dispersão de Grimme (D3 e D3BJ) aprimorou significativamente a precisão dos funcionais testados. Dentre estes, B3LYP-D3, B3LYP-D3BJ e PBE0 destacaram-se, exibindo os menores erros absolutos e os maiores coeficientes de correlação e determinação (r e R<sup>2</sup>). Ademais, observou-se uma convergência assintótica do BSSE com o aumento sistemático do conjunto de base para todos os funcionais avaliados.

## Contribuições por Autor

Todos os autores tiveram a mesma contribuição.

## Conflito de interesse

Os autores declaram que não há conflito de interesses.

## Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq, FAPDF, CAPES e UnB.

## Referências

- C. D. Sherrill, B. G. Sumpter, M. O. Sinnokrot, M. S. Marshall e E. G. Hohenstein, *J. Phys. Chem. A*, 1999, **103**, 8625–8633.
- S. F. Boys e F. Bernardi, *Mol. Phys.*, 1970, **19**, 553–566.
- F. B. van Duijneveldt, J. G. C. M. van Duijneveldt-van de Rijdt e J. H. van Lenthe, *Chem. Rev.*, 1994, **94**, 1873–1885.

- 4 J.-L. Lions e P. G. Ciarlet, Computational Chemistry, *Gulf Professional Publishing*, 1990.
- 5 A. A. Ribeiro e I. M. Greca, *Quim. Nova*, 2003, **26**, 542–549.
- 6 J. Schrier, Introduction to Computational Physical Chemistry, *University Science Books*, 2017.
- 7 J. D. M. Vianna, A. Fazzio e S. Canuto, Teoria Quântica de Moléculas e Sólidos: Simulação Computacional, *LF Editorial*, 2004.
- 8 N. H. Morgan e K. Coutinho, Métodos de Química Teórica e Modelagem Molecular, *Livraria da Física*, 2007.
- 9 A. Szabo e N. S. Ostlund, Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory, *Dover Publications*, 1996.
- 10 W. J. Hehre, L. Radom, P. v. R. Schleyer e J. A. Pople, Ab Initio Molecular Orbital Theory, *Wiley-Interscience*, 1986.
- 11 F. Jensen, Introduction to Computational Chemistry, *Wiley*, **3**, 2017.
- 12 T. Helgaker, P. Jorgensen e J. Olsen, Molecular Electronic-Structure Theory, *Wiley*, 2000.
- 13 Nature Editorial, *Nature*, 2025, **7**.
- 14 United Nations General Assembly, International Year of Quantum Science and Technology, 2025. Resolution A/RES/78/287, United Nations General Assembly resolution adopted 7 June 2024, Available via UN Digital Library, 2024.
- 15 G. A. Blake, K. L. Busarow, R. C. Cohen, K. B. Laughlin, Y. T. Lee e R. J. Saykally, *The Journal of Chemical Physics*, 1988, **89**, 6577–6587.
- 16 K. N. Rankin e R. J. Boyd, *Journal of Computational Chemistry*, 2001, **22**, 1590–1597.
- 17 R. C. Guedes, P. C. do Couto e B. J. Costa Cabral, *The Journal of Chemical Physics*, 2003, **118**, 1272–1281.
- 18 P. Hohenberg e W. Kohn, *Phys. Rev.*, 1964, **136**, B864–B871.
- 19 W. Kohn e L. J. Sham, *Phys. Rev.*, 1965, **140**, A1133–A1138.
- 20 Gaussian Inc., Gaussian 16, Revision C.01, Developers: M. J. Frisch, G. W. Trucks, et al., Wallingford, CT, 2016.
- 21 A. D. Becke, *Phys. Rev. A*, 1988, **38**, 3098–3100.
- 22 C. Lee, W. Yang e R. G. Parr, *Phys. Rev. B*, 1988, **37**, 785–789.
- 23 J. P. Perdew, K. Burke e M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.*, 1996, **77**, 3865–3868.
- 24 P. J. Stephens, F. J. Devlin, C. F. Chabalowski e M. J. Frisch, *J. Phys. Chem.*, 1994, **98**, 11623–11627.
- 25 C. Adamo e V. Barone, *J. Chem. Phys.*, 1999, **110**, 6158–6170.
- 26 A. D. Becke, *J. Chem. Phys.*, 1993, **98**, 5648–5652.
- 27 J. P. Perdew e Y. Wang, *Phys. Rev. B*, 1992, **45**, 13244–13249.
- 28 J. Tao, J. P. Perdew, V. N. Staroverov e G. E. Scuseria, *Phys. Rev. Lett.*, 2003, **91**, 146401.
- 29 S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich e H. Krieg, *J. Chem. Phys.*, 2010, **132**, 154104.
- 30 S. Grimme, S. Ehrlich e L. Goerigk, *J. Comput. Chem.*, 2011, **32**, 1456–1465.
- 31 J.-D. Chai e M. Head-Gordon, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2008, **10**, 6615–6620.
- 32 Y. Zhao e D. G. Truhlar, *Theor. Chem. Acc.*, 2008, **120**, 215–241.
- 33 A. D. Becke, *J. Chem. Phys.*, 2014, **140**, 18A301.
- 34 T. H. Dunning, Jr., *J. Chem. Phys.*, 1989, **90**, 1007–1023.
- 35 R. A. Kendall, T. H. Dunning, Jr. e R. J. Harrison, *J. Chem. Phys.*, 1992, **96**, 6796–6806.
- 36 E. Papajak, J. Zheng, H. R. Leverentz e D. G. Truhlar, *J. Chem. Theory Comput.*, 2011, **7**, 3027–3034.
- 37 Y. Zhao e D. G. Truhlar, *J. Phys. Chem. A*, 2005, **109**, 5656–5667.