



Avaliação do funcional CAM-B3LYP e Pseudo-Potenciais pStuttgart no Cálculo de Polarizabilidades Moleculares e Atividades Raman Dinâmicas



André H.A. Malavazi <andrehamalavazi@gmail.com> e Pedro A. M. Vazquez <vazquez@iqm.unicamp.br>

Instituto de Química, Departamento de Físico-Química,
Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP; CEP
13083-970

Palavras-chave: Espectroscopia Raman, Polarizabilidade Molecular, Pseudo-Potenciais

Introdução

Atualmente pode-se obter alta concordância entre os dados teóricos e experimentais de excitações eletrônicas, polarizabilidades e intensidades dinâmicas Raman desde que se utilize um conjunto de funções de base de qualidade similar a aug-cc-pVTZ, ou superior, aliada a inclusão e o tratamento adequado da correlação eletrônica, como o tratamento efetuado pelo método CCSD. Isto, porém, torna-se um fator limitante à sua aplicação para moléculas grandes, já que é exigido um custo computacional elevado. Para contornar este problema utilizam-se métodos alternativos para o tratamento de correlação eletrônica e funções de base mais compactas, onde a demanda de recursos de disco e memória são consideravelmente reduzidos e há razoável concordância com os métodos considerados mais precisos, recuperando uma parte significativa dos efeitos relativísticos. Para um estudo completo, o desempenho das bases pSBKJC, desenvolvidas por Vidal^[2], nos níveis de teoria CCSD e DFT (CAM-B3LYP e PBE0) para o cálculo destas propriedades já fora avaliado por Alamgir^[1], porém não há estudo semelhante utilizando-se as bases pStuttgart no nível DFT utilizando-se o funcional CAM-B3LYP. Este trabalho avalia o desempenho das bases pStuttgart junto ao funcional CAM-B3LYP no nível DFT, de modo que a análise qualitativa e quantitativa dos resultados obtidos informará sua viabilidade prática. Para isso utilizamos cinco moléculas pequenas (CH_4 , NH_3 , H_2O , C_2H_2 e H_2CO), junto a programas capazes de calcular as propriedades desejadas.

Método

Durante a realização deste projeto foram utilizados três programas, nesta ordem: com o programa Gamess (v. 11 Apr 2008) foi realizada a otimização das geometrias moleculares de cada uma das cinco moléculas utilizadas (no nível MP2/aug-cc-pVTZ) e obtido numericamente as matrizes Hessianas; o programa de estrutura eletrônica Dalton (2.0-CAM) foi utilizado para obtenção das polarizabilidades dinâmicas nos seguintes comprimentos de onda: 0, 488, 514.5, 632.8, 1064 nm, e para o cálculo das energias de excitação para os estados eletrônicos mais próximos ao estado fundamental, utilizando o nível pStuttgart/CAM-B3LYP; por fim com o programa PLACZEK foram obtidas as intensidades Raman.

Resultados

A seguir analisamos os resultados obtidos. A análise foi feita em duas etapas, primeiramente verificamos a precisão (já esperada como razoável) utilizando-se CAM-B3LYP/Sadlej-pVTZ com o nível CCSD/Sadlej-pVTZ, em seguida comparamos CAM-B3LYP/ecp-pStuttgart com CAM-B3LYP/Sadlej-pVTZ e verificamos seu desvio. Ressalto que para polarizabilidade e energia de excitação esta primeira etapa não será mostrada aqui, devido sua apresentação em trabalho anterior.

Para melhor visualização dos resultados obtidos apresentaremos os seguintes gráficos:

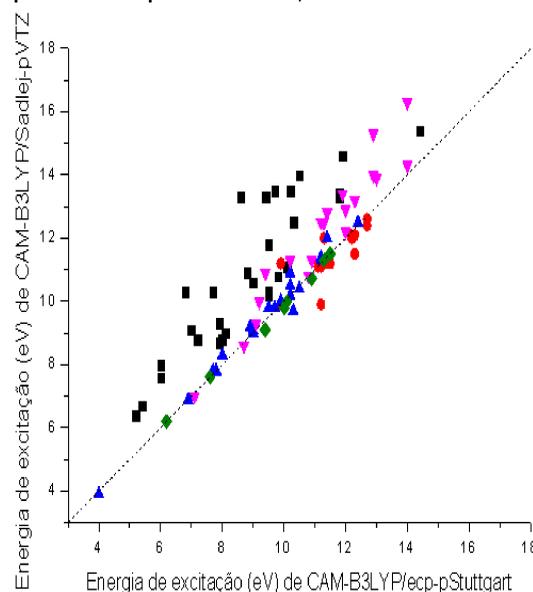


Figura 1: Gráfico comparativo CAM-B3LYP/Sadlej-pVTZ X CAM-B3LYP/ecp-pStuttgart (Energia de excitação)

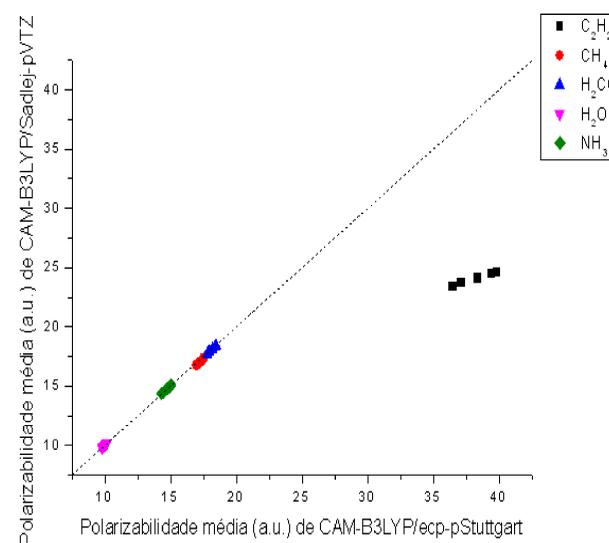


Figura 2: Gráfico comparativo CAM-B3LYP/Sadlej-pVTZ X CAM-B3LYP/ecp-pStuttgart (Polarizabilidade)

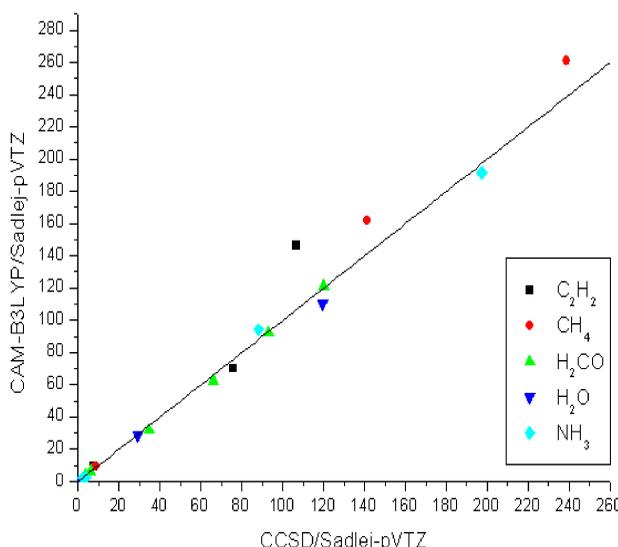


Figura 3: Gráfico comparativo Atividades Raman $-S^n(\pi/2)(514 \text{ nm})$ CCSD/Sadlej-pVTZ x CAM-B3LYP/Sadlej-pVTZ

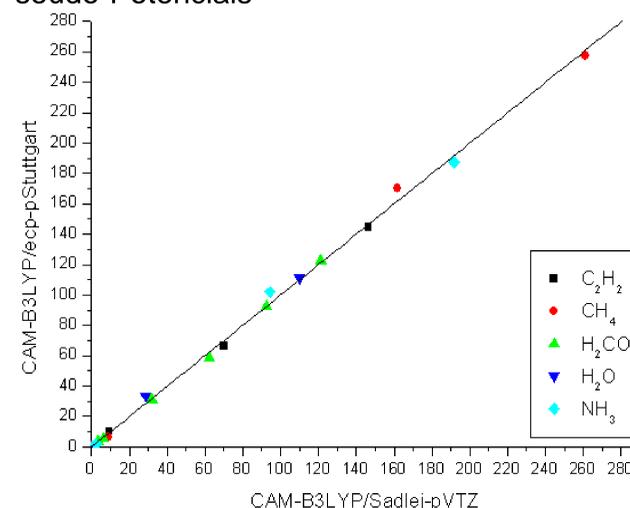


Figura 4: Gráfico comparativo Atividades Raman $-S^n(\pi/2)(514 \text{ nm})$ CAM-B3LYP/Sadlej-pVTZ x CAM-B3LYP/ecp-pStuttgart.

Observamos que CAM-B3LYP/Sadlej-pVTZ obteve resultados muito próximos ao CCSD/Sadlej-pVTZ (para polarizabilidade e energia de excitação isso também é válido). Além disso temos ótimos desempenhos de CAM-B3LYP/ecp-pStuttgart em relação à CAM-B3LYP/Sadlej-pVTZ, porém observamos que algumas moléculas fogem deste comportamento, como C_2H_2 . Tal desvio é provavelmente causado pela simplificação teórica utilizada pelo método TD-DFT para modelar os estados eletrônicos excitados, onde – para este caso - a descrição correta é essencial. Para melhor quantização do desempenho entre os métodos, apresentamos a seguir erros RMS:

Tabela 1: Erros RMS entre CAM-B3LYP/Sadlej-pVTZ x CAM-B3LYP/ecp-pStuttgart. (Intensidade Raman)

	C_2H_2	CH_4	H_2CO	H_2O	NH_3
Intensidades Raman	1,8517	4,5461	1,5794	2,7802	4,2057

Ao compararmos CAM-B3LYP/Sadlej-pVTZ com CAM-B3LYP/ecp-pStuttgart observamos que ambos os métodos possuem desempenhos parecidos, com pequenos desvios entre os resultados. É importante notar que ambos possuem tempos de cálculo muito próximos e demanda computacional muito inferior ao CCSD, na ordem de 95,4%.

Conclusão

Os resultados obtidos foram satisfatórios comparados à referência, visto que em geral houve pequenos desvios. Seu uso é justificado, principalmente, pelo baixo custo computacional exigido para estes cálculos, na ordem de 95,4% inferior ao CCSD para a atividade Raman. É importante notar que a acurácia do método tem suas limitações bem definidas, basta observar os dados do acetileno, podendo gerar grandes desvios e levar a resultados insatisfatórios.

Agradecimentos

A.H.A.M agradece ao CNPQ pela bolsa de iniciação científica e ao Instituto de Química pelos equipamentos.

Referências

- [1] Khan, A.; Vidal, L. N.; Vazquez, P. A. M. VII Workshop em física molecular e espectroscopia 2009, Caderno de Resumos, Joinville, SC.
- [2] Vidal, L. N. Tese de Doutorado 2009, Campinas, SP.