



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



Palavras-chave: Espectroscopia Raman, Polarizabilidade Molecular, Pseudo-Potenciais
 André H.A. Malavazi <andrehamalavazi@yahoo.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

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. Para um estudo completo, o desempenho das bases pSBKJG, 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 estuda a função de onda CAM-B3LYP/pStuttgart, 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 à programas capazes de calcular as propriedades desejadas.

Método

As geometrias moleculares foram otimizadas pelo programa GAMESS no nível aug-cc-pVDZ/MP2. Os cálculos de energias de excitação e de polarizabilidades dinâmicas foram realizados usando o programa Dalton-2.0-cam obtido diretamente dos autores, tanto para Sadlej-pVTZ quanto para ecp-pStuttgart.

Resultados

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, como referência foram usadas as bases aug-cc-pVTZ e Sadlej-pVTZ. Em seguida comparamos CAM-B3LYP/ecp-pStuttgart com CAM-B3LYP/Sadlej-pVTZ, que é o fim deste trabalho.

Para melhor visualização dos dados obtidos apresentaremos os seguintes gráficos:

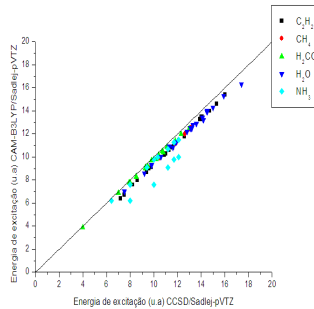


Figura 1: Gráfico comparativo CAM-B3LYP/Sadlej-pVTZ X CCSD/Sadlej-pVTZ (Energia de excitação)

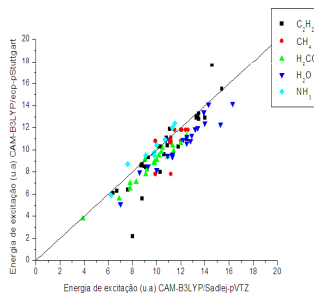


Figura 2: Gráfico comparativo CAM-B3LYP/ecp-pStuttgart X CAM-B3LYP/Sadlej-pVTZ (Energia de excitação)

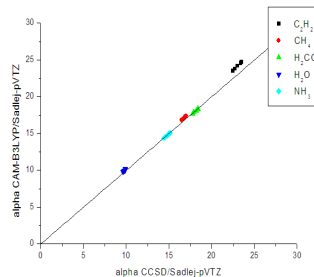


Figura 3: Gráfico comparativo CAM-B3LYP/Sadlej-pVTZ X CCSD/Sadlej-pVTZ (Polarizabilidade média)

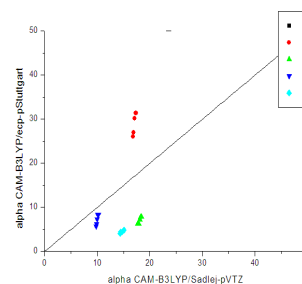


Figura 4: Gráfico comparativo CAM-B3LYP/ecp-pStuttgart X CAM-B3LYP/Sadlej-pVTZ (Polarizabilidade média)

Observamos que CAM-B3LYP/Sadlej-pVTZ obteve resultados muito próximos ao CCSD/Sadlej-pVTZ tanto para o cálculo da energia de excitação quanto para a polarizabilidade média. Se CAM-B3LYP junto ao pseudo-potencial for um bom método, esperamos que ele se aproxime razoavelmente aos pontos obtidos com Sadlej-pVTZ, porém não é o que observamos. Para término da análise apresentaremos os erros RMS entre os métodos:

Tabela de erros RMS entre CAM-B3LYP/Sadlej-pVTZ x CAM-B3LYP/ecp-pStuttgart

Energia de excitação (eV)	C_2H_2	CH_4	H_2CO	H_2O	NH_3
Energia de excitação (eV)	1,70	1,12	1,01	1,58	0,63
Polarizabilidade média	7,38	5,40	2,66	2,69	2,12

É necessário ressaltar que ambos os métodos obtiveram os resultados em intervalos de tempo parecidos.

Conclusão

Com os dados obtidos podemos afirmar que o a utilização do pseudo-potencial, para o cálculo das propriedades já apresentadas, junto a esta base não é muito eficiente, visto que o tempo necessário para seu cálculo é bem próximo ao obtido com Sadlej-pVTZ e sua precisão está longe de justificar seu uso.

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.