

A Escolha do Espaço Ativo em Cálculos Multiconfiguracionais.

Adalberto V. S. Araujo¹ (IC) e Antonio Carlos Borin¹ (PQ)

¹ Universidade de São Paulo, Instituto de Química, Av. Prof. Lineu Prestes, 748. 05508-900, São Paulo, SP, Brazil

*adalberto.araujo@usp.br

Palavras Chave: Espaço Ativo, CASSCF, CASPT2//CASSCF.

Introdução

O estudo computacional de espectros de absorção e emissão de compostos orgânicos e inorgânicos é uma tarefa difícil, pois requer o uso de bases atômicas com funções difusas e de polarização, métodos correlacionados que possam recuperar as energias de correlação dinâmica e não dinâmica, bem como o cálculo de diversos estados eletrônicos de diversos tipos (valência e Rydberg, por exemplo). Dentre os métodos teóricos disponíveis, os mais apropriados são os multiconfiguracionais (variacionais e perturbativos). A escolha do espaço ativo, orbitais e elétrons que serão utilizados na construção da função de onda de ordem zero, é a etapa central para todos eles. Neste trabalho, escolhemos modelos para ilustrar a construção do espaço ativo, empregando a intuição química e conceitos de teoria de grupo. Além disso, os cálculos são realizados com softwares disponíveis gratuitamente (GAMESS, FIREFLY, MOLDEN, GABEDIT), bem como licenciados (MOLCAS).

Resultados e Discussão

Vamos utilizar o pirrol como exemplo (Figura 1). Para calcular o espectro eletrônico é necessário investigar transições eletrônicas $\pi \rightarrow \pi^*$ e $\pi \rightarrow \sigma^*$; as excitações $\sigma \rightarrow \pi^*$ e elétrons 1s podem ser congelados.

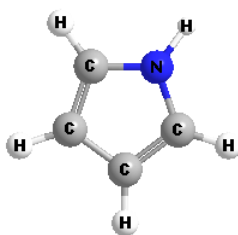


Figura 1. Esqueleto molecular do pirrol. Plano molecular: yz.

Além disso, como os estados de valência podem se misturar com os de Rydberg, é necessário considerar os orbitais de Rydberg 3s, 3p e 3d. Como a molécula tem simetria C_{2v} (a_1 , b_2 , b_1 , a_2), o espaço ativo seria descrito como (4, 2, 5, 3), que é um espaço ativo relativamente grande. Empregando teoria de grupo, obtemos espaços

ativos menores, específicos para determinados tipos de excitações eletrônicas, por exemplo, para descrever apenas as transições eletrônicas $\pi \rightarrow \pi^*$. Os orbitais π e π^* têm simetria a_1 e a_2 ; logo, os estados eletrônicos gerados serão de simetria A_1 e B_2 . Portanto, podemos empregar o espaço ativo (0, 0, 5, 3), menor do que o proposto inicialmente; logo, o cálculo será mais rápido. Empregando argumentos semelhantes, podemos escolher espaços ativos apropriados para descrever estados eletrônicos de outras naturezas, que serão menores que o espaço ativo total proposto inicialmente, tornando o cálculo muito rápido. Esse tipo de análise é fundamental quando as moléculas que estão sendo investigadas são muito grandes, para as quais o espaço ativo total seria grande, podendo inclusive inviabilizar o cálculo. É importante lembrar que, devido às restrições de hardware, espaços ativos contendo mais do que 12 elétrons em 12 orbitais dificilmente podem ser empregados.

Além destes aspectos, a análise da função de onda empregando a população eletrônica dos orbitais envolvidos será discutida, para que a natureza dos estados eletrônicos possa ser identificada e as transições eletrônicas adequadamente atribuídas.

Conclusões

Diversos exemplos ilustram a necessidade de se escolher adequadamente o espaço ativo a ser empregado em cálculos multiconfiguracionais. O uso de teoria de grupo e a análise das funções de onda são fundamentais para a realização dos cálculos e interpretação dos resultados. Todos os cálculos apresentados podem ser executados em computadores pessoais.

Agradecimentos

FAPESP, CNPq, NAP-PhotTech the USP Consortium for Photochemical Technology.

¹ GAMESS <http://www.msg.ameslab.gov/games/>

² FIREFLY <http://classic.chem.msu.su/gran/games/index.html>

³ MOLDEN <http://www.cmbi.ru.nl/molden/>

⁴ GABEDIT <http://gabedit.sourceforge.net/>

⁵ MOLCAS <http://molcas.org/>