

Estudo da dependência das intensidades de absorção no infravermelho, em função do método e do conjunto de funções de base.

Thiago C. F. Gomes*¹ (PG), Luciano N. Vidal¹ (PG), Roy E. Bruns¹ (PQ), Pedro A. M. Vazquez¹ (PQ)

1 – DFQ - Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), CP 6154, CEP 13084-862

*tgomes@iqm.unicamp.br

Palavras Chave: Intensidades, Infravermelho, CCSD, MP2, Sadlej, Aug-cc-pVTZ

Introdução

A intensidade de absorção na região do infravermelho é proporcional ao quadrado da derivada do momento dipolar molecular em relação ao respectivo modo normal de vibração e, uma vez que o valor destas derivadas reflete a variação da distribuição de cargas na molécula durante os movimentos vibracionais, é esperado que a utilização de métodos correlacionados, que permitem descrever com maior fidedignidade a distribuição de carga eletrônica molecular, e de conjuntos de funções de base que incluam funções difusas e de polarização, que fornecem uma melhor descrição do efeito do campo elétrico sobre a nuvem eletrônica molecular, resulte em intensidades de absorção boa qualidade. Neste estudo foi avaliada a dependência das intensidades de absorção, calculadas a partir de tensores polares atômicos obtidos numericamente, em função do método e do conjunto de funções de base. Foram utilizados os métodos CCSD e MP2 e os conjuntos de base aug-cc-pVDZ¹, aug-cc-pVTZ¹, e Sadlej-pVTZ² que são conjuntos de funções gaussianas para uso em cálculos correlacionados contendo funções difusas e de polarização, apropriados para calcular propriedades elétricas. Os cálculos dos momentos dipolares moleculares foram realizados utilizando o programa DALTON-2.0³ e as derivadas numéricas do momento dipolar molecular foram calculadas utilizando o programa PLACZEK⁴, este último desenvolvido pelo nosso grupo de pesquisa.

Resultados e Discussão

Na Tabela 1 são apresentadas as intensidades fundamentais na região do infravermelho calculadas para o metano, utilizando os métodos MP2 e CCSD, com as funções de base Sadlej-pVTZ, aug-cc-pVDZ e aug-cc-pVTZ. Os resultados que mais se aproximam das intensidades experimentais são aqueles obtidos com o método CCSD para o estiramento assimétrico (3019 cm⁻¹) e com o método MP2 para a deformação angular assimétrica (1306 cm⁻¹). O cálculo realizado no nível CCSD/Sadlej-pVTZ foi o que mais se aproximou da intensidade experimental para o estiramento assimétrico, 30^o Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química

enquanto o resultado obtido no nível MP2/aug-cc-pVTZ foi o que reproduziu melhor a intensidade experimental para a deformação angular assimétrica.

Tabela 1. Intensidades de absorção na região do infravermelho (em km/mol) para o metano, calculadas nos níveis CCSD e MP2, com os conjuntos de base Sadlej-pVTZ, aug-cc-pVDZ e aug-cc-pVTZ.

ν_i (cm ⁻¹)	3019 (F2)	1306 (F2)
MP2		
Sadlej-pVTZ	50.9	27.4
aug-cc-pVDZ	58.6	27.7
aug-cc-pVTZ	48.6	32.8
CCSD		
Sadlej-pVTZ	69.8	22.2
aug-cc-pVDZ	77.4	22.9
aug-cc-pVTZ	66.2	28.9
Experimental	68.8	34.2

* As intensidades experimentais são a média dos resultados encontrados na referências 5, 6 e 7.

Conclusões

O cálculo de intensidades de absorção no infravermelho a partir de tensores polares atômicos obtidos numericamente, com os métodos CCSD e MP2 e conjuntos de base Sadlej-pVTZ, aug-cc-pVDZ e aug-cc-pVTZ fornecem resultados bons em comparação com as intensidades experimentais e, em geral, as bases pVTZ geram melhores resultados.

Agradecimentos

T.C.F.G. agradece ao CNPq pela bolsa de mestrado concedida (processo 132571/2006-4) e L.N.V. agradece ao CNPq pela bolsa de doutorado concedida (processo 141888/2004-0).

¹Dunning Jr., T. H., *J. Chem. Phys.* **1989**, *90*, 1007.

²Sadlej, A. J., *Collec. Czech. Chem. Commun.* **1988**, *53*, 1995.

³Dalton, a molecular electronic structure program, Release 2.0 (2005), veja <http://www.kjemi.uio.no/software/dalton/dalton.html>

⁴Vidal, L. N. e Vazquez, P. A. M., *Química Nova* **2003**, *26*, 507.

⁵Bode, J. H. G. e Smit W. M. A., *J. Phys. Chem.* **1980**, *84*, 198.

⁶Saeki, S.; Mizuno S.; Kondo S., *Spectrochim. Acta, Part A* **1976**, *32*, 403.

⁷Heicklen, J., *Spectrochim. Acta, Part A* **1961**, *17*, 201.

Sociedade Brasileira de Química (SBQ)