

Aplicação em moléculas de bases atômicas obtidas com nova proposta de discretização das equações Griffin-Wheeler-Hartree-Fock.

Ricardo Celeste¹ (PQ)*, Roberto Luiz Andrade Haiduke² (PQ) e Albérico Borges Ferreira da Silva³ (PQ)

(1) UNICENTRO (rricardoceleste@yahoo.com.br), (2) UFPR, (3) IQSC-USP.

Palavras Chave: Bases Atômicas, Bases Gaussianas, Coordenada Geradora, Moléculas.

Introdução

Em 1986, uma versão integral das equações Griffin-Wheeler-Hartree-Fock (GW-HF) foi apresentada na literatura¹, inspirada no Método da Coordenada Geradora (MCG), introduzido por Griffin e Wheeler nos anos 1950². A versão integral das equações de Hartree-Fock foi denominada de Método da Coordenada Geradora Hartree-Fock (MCG-HF).

Recentemente, foi proposto por Barbosa e da Silva³ uma modificação no modo de se obter as bases do MCG-HF, gerando funções de base Gaussianas acuradas, compactas e eficientes. Aplicou-se este novo esquema de discretização das equações GW-HF para obtenção de bases gaussianas atômicas, que agora são usadas em cálculos para moléculas.

Resultados e Discussão

Neste trabalho desenvolvemos cálculos para um conjunto de moléculas formadas por átomos do primeiro e segundo período, cujas estruturas foram otimizadas em nível DFT com funcional híbrido B3LYP⁴ no programa *Gaussian03*, com nossas bases de qualidade quádrupla e quádrupla zeta, cujos resultados foram comparados com as bases CC-PVQZ e CC-PV5Z (quádrupla e quádrupla zeta, respectivamente) de Dunning⁵ e com dados experimentais⁶ (distância de ligação, momento de dipolo, ângulo de ligação, frequências vibracionais). Comparamos o tempo computacional despendido por nossas bases e as de Dunning acima citadas, pois este é um parâmetro de importância capital quando se trata de cálculos de estrutura eletrônica em ambiente molecular. Em alguns casos como a molécula de CO₂, o tempo gasto para otimização com a base CC-PVQZ é aproximadamente seis vezes maior que tempo gasto com nossa base, partindo da mesma condição inicial de otimização e utilizando o mesmo computador. Apresentamos na Tabela I dados a respeito dos cálculos com a molécula de CO₂ como ilustração de nossos resultados.

Tabela I. Resultados calculados e experimentais para a molécula CO₂ com nossa base quádrupla zeta e a bases CC-PVQZ.

	-E (hartrees)	D (Å)	Frequência (cm ⁻¹)	Tempo (s)
Nossa base	188.6733659	1.1594	? _u =644.1 S _u =2417.7 S _g =1373.8	281
CC-PVQZ	188.6766199	1.1588	? _u =674.9 S _u =2408.0 S _g =1371.8	1771
Exp.		1.1600	? _u =667 S _u =2349 S _g =1333	

Os valores calculados com ambas as bases para o momento de dipolo e ângulo de ligação <OCO são iguais aos respectivos valores experimentais.

Conclusões

A qualidade dos resultados obtidos para a molécula de CO₂ é extensiva às outras moléculas calculadas, evidencia a qualidade das bases desenvolvidas para átomos com esta nova técnica de discretização das equações GW-HF e nos dá segurança na aplicação destas bases (atômicas) em cálculos de otimização de estrutura e propriedades de moléculas.

Agradecimentos

Fundação Araucária, CAPES, CNPq.

¹ Mohallem J. R., Dreizler, R. M. e Trsic, M. Int. J. Quant. Chem. Symp, **1986**, 20, 45.

² Griffin, J. J. e Wheeler, J. A. Phys. Rev., **1957**, 108, 311.

³ Barbosa, R. C. e da Silva, A. B. F., Mol. Phys., **2003**, 101, 1073.

⁴ Becke, A. D., J. Chem. Phys. **1993**, 98, 5648; Lee, C., Yang, W. e Parr, R. G., Phys. Rev. B **1988**, 37, 785.

⁵ Dunning, Jr., T. H., J. Chem. Phys. **1989**, 90, 1007.

⁶ Lide, D. R., ed., CRC Handbook of Chemistry and Physics, CRC Press, Boca Raton, FL, **2005**.