

## Cálculo de propriedades elétricas para as moléculas de HF, CO e CS.

Diego F. da S. Paschoal<sup>1</sup>(IC)\*, Hélio F. Dos Santos<sup>1</sup>(PQ), Marcello F. Costa<sup>1</sup> (PQ)

\*diego\_paschoal@yahoo.com.br

<sup>1</sup>NEQC: Núcleo de Estudos em Química Computacional, Departamento de Química – ICE, UFJF.

Palavras Chave: *ab initio*, funções de base, polarizabilidade, hiperpolarizabilidade, momento de dipolo elétrico.

### Introdução

Propriedades elétricas, como polarizabilidade e hiperpolarizabilidades, são fortemente dependentes do método utilizado. Nesse contexto, métodos altamente correlacionados com funções de base estendidas fornecem, na maioria das situações, resultados satisfatórios. Entretanto, esses níveis de teoria são restritos a sistemas pequenos. Uma alternativa no sentido de dimensionar o custo e benefício do nível de teoria, é balancear a base de funções. Neste trabalho estudamos as moléculas de HF, CO e CS utilizando um conjunto de funções de base ajustado para reproduzir propriedades como momento de dipolo elétrico, polarizabilidade e hiperpolarizabilidades. A influência da correlação eletrônica e da geometria foi também avaliada, realizando cálculos em diversos níveis de teoria; HF, MP2, MP4, MP4(SDQ), CCSD e CCSD(T).

### Resultados e Discussão

Para a molécula de HF, foi utilizado o conjunto de funções de base EPR-III<sup>1</sup>, ajustado com a inclusão de funções primitivas extras (total de 87 GTF).

A otimização da base para a molécula de HF foi realizada primeiramente com a adição de funções de polarização, de modo a obter-se um mínimo de energia. A otimização dos expoentes das funções acrescentadas foi realizada nos níveis Hartree-Fock e CISD. Quando foi verificado que a energia não variava muito (em torno de  $10^{-4}$  u.a.) com a adição dessas novas funções, começamos a verificar a variação das propriedades de interesse, de acordo com o acréscimo de cada nova função. Adicionamos cada função, com os expoentes já otimizados anteriormente, de forma separada para a análise da variação das propriedades de interesse. Para variações maiores que 3%, mantivemos a função, caso contrário, as descartamos. Assim fizemos com todas as funções otimizadas anteriormente. Dessa forma chegamos a uma base otimizada não somente com o critério do mínimo de energia, mas também de forma a reproduzir as propriedades de interesse, e com um baixo custo computacional. Esse mesmo critério será adotado na otimização das bases para as moléculas de CO e CS.

Para as moléculas de CO e CS os cálculos foram realizados utilizando a base de Sadlej<sup>2</sup> descontrainda (78 e 87 GTF respectivamente).

Mostramos que com um conjunto de funções de base pequeno conseguimos reproduzir de forma satisfatória as propriedades de interesse.

31ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química

Na Tabela 1 apresentamos algumas das propriedades elétricas calculadas para as moléculas em estudo.

**Tabela 1.** Momento de dipolo, tensor  $\alpha_{zz}$ , polarizabilidade e primeira hiperpolarizabilidade médias encontradas para as moléculas em estudo<sup>a</sup>.

	$\mu$	$\alpha_{zz}$	$\langle\alpha\rangle$	$\langle\beta\rangle$
Molécula de HF				
Hartree-Fock	0,741	5,55	4,81	-5,1
CCSD(T)	0,707	6,36	5,59	-7,7
Ref. <sup>3</sup> (174GTF)	0,704	6,36	5,60	-7,4
CCSD(T)				
Experimental	0,709 <sup>4</sup>	6,51 <sup>5</sup>	-	-
Molécula de CO				
CCSD(T)	0,0447	15,87	13,23	28,1
Ref. <sup>6</sup> (136 GTF)	0,0514	15,48	13,08	26,6
Experimental	0,0481 <sup>7</sup>	-	13,09 <sup>8</sup>	30,2 <sup>9</sup>
Molécula de CS				
CCSD(T)	0,7750	38,90	28,95	-13,9
Ref. <sup>10</sup> (135GTF)	0,7941	38,50	28,87	-
Experimental	0,77 <sup>11</sup>	-	-	-

<sup>a</sup> Todos os valores apresentados na tabela estão em unidades atômicas; todos os cálculos foram realizados na geometria otimizada; os dados de referência foram obtidos na geometria experimental.

### Conclusões

Nosso trabalho apresenta um estudo inicial, mas bem delineado de propriedades elétricas para as moléculas de HF, CO e CS.

Os resultados obtidos estão de acordo com os valores teóricos encontrados na literatura, com um custo computacional bem inferior, e próximos aos valores experimentais.

Outros estudos estão em progresso no sentido de otimizar o conjunto de funções de base para as moléculas de CO e CS.

### Agradecimentos

CNPq, FAPEMIG.

<sup>1</sup> Barone, V.; *Recent Advances in Density Functional Methods, Part I*, Ed. D. P. Chong (World Scientific Publ. Co., Singapore, 1996).

<sup>2</sup> Sadlej, A. J.; *Collection Czech. Chem. Commun.* **1988**, Vol. 53.

<sup>3</sup> Maroulis, G.; *J. of Molecular Structure* **2003**, 633, 177 - 197.

<sup>4</sup> Oglivie, J. F.; *J. Phys. B* **1988**, 21, 1663.

<sup>5</sup> Guan, J. P.; et. al.; *J. Chem. Phys.* **1993**, 9, 4753.

<sup>6</sup> Maroulis, G.; *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 13466-13473.

<sup>7</sup> Muenter, J. S.; *J. Mol. Spectrosc.* **1975**, 55, 490.

<sup>8</sup> Meerts, W. L.; et. al.; *Chem. Rev.* **1977**, 22, 319.

<sup>9</sup> Shelton, D. P.; *Rice, J. E.; Chem. Rev.* **1994**, 94, 3.

<sup>10</sup> Maroulis, G.; et. al.; P.; *Molecular Physics* **2000**, 98, 481 - 491.

<sup>11</sup> Winnewisser, G., Cook, R. L.; *J. Molec. Spectrosc.* **1968**, 28, 266.