

Desempenho do método TD-M052X no cálculo de energias verticais de excitação eletrônica comparado a outros métodos TD-DFT, CCSD e CASPT2.

Pedro Antonio Muniz Vazquez (PQ), Euzébio G. Barbosa* (PG), Márcia Miguel Castro Ferreira (PQ)
euzebiob@iqm.unicamp.br

Instituto de Química, UNICAMP, São Paulo-SP.

Palavras Chave: Excitações eletrônicas, teoria do funcional da densidade, CCSD, CAS PT2

Introdução

O novo metafuncional híbrido de troca e correlação M05-2X¹ melhorou drasticamente, em relação aos outros funcionais, o desempenho do tratamento de interações não-covalentes.² Tais melhorias permitem a inserção da teoria do funcional de densidade no estudo de sistemas onde as interações não ligadas devem ser corretamente representadas. M05-2X, implementado recentemente no programa Gaussian'03 (versão E01), mostra-se capaz de representar diversas propriedades de moléculas orgânicas com exatidão superior a outros métodos funcionais.³

Devido às diversas melhorias deste funcional resolvemos investigar o seu desempenho no cálculo de excitações eletrônicas (TD-DFT) e compara-lo com outros métodos DFT e CASPT2 usando o método CCSD como referência.

Resultados e Discussão

Oito estados eletrônicos da geometria cristalográfica da molécula de imidazol⁴ foram investigados usando os funcionais M05-2X, B3LYP, B3LYP-CS00⁵, PBE0 e os resultados comparados com métodos de ordem superior perturbativos multiconfiguracional CASPT2 e o método Coupled Cluster com excitações simples e duplas. A função de base aug-cc-pVDZ foi usada em todos os métodos citados. Os resultados são mostrados na **Tabela 1**.

Tabela 1. Energias dos estados excitados para o imidazol.*

M05-2X	B3LYP	B3LYP CS00 ⁵	B3LYP LB ¹	PBE0	CAS PT2 ⁶	CCSD
Simetria A''						
5.85	4.88	4.80	5.28	5.14	5.71	5.41
6.79	5.83	5.93	6.73	6.07	6.38	6.33
6.82	6.03	6.09	6.82	6.28	6.52	6.57
7.03	6.54	6.56	6.87	6.69	6.62	6.98
7.59	6.52	6.65	7.16	6.80	7.10	7.01
Simetria A'						
6.70	6.06	6.25	6.44	6.36	6.49	6.51
7.41	6.22	6.34	6.87	6.44	6.72	6.86
7.68	6.95	6.98	7.13	7.10	7.15	7.13

* Valores de energia em eV. † correção de van Leeuwen-Baerends⁷

O desempenho dos métodos pode ser melhor analisado com o auxílio da **Tabela 2** que mostra os

desvios relativos entre os valores calculados para os métodos DFT e CASPT2 em relação a CCSD.

Tabela 2. Desvios relativos dos métodos DFT e CASPT2 em relação a CCSD no cálculo de estados excitados do imidazol.*

A''	CCSD					
	M052X	B3LYP	B3LYP CS00	PBE0	B3LYP LB	PT2
1	8.2%	9.8%	11.2%	5.0%	2.4%	5.6%
2	7.3%	8.0%	6.4%	4.2%	6.3%	0.8%
3	3.9%	8.2%	7.2%	4.4%	4.0%	0.7%
4	0.8%	6.3%	6.0%	4.1%	1.5%	5.2%
5	8.3%	7.0%	5.1%	3.0%	2.1%	1.3%
Erro médio	5.7%	7.8%	7.2%	4.1%	3.3%	2.7%
A'						
1	2.8%	6.9%	4.1%	2.4%	1.1%	0.4%
2	7.9%	9.3%	7.6%	6.1%	0.1%	2.1%
3	7.6%	2.5%	2.1%	0.4%	0.0%	0.3%
Erro médio	6.1%	6.3%	4.6%	3.0%	0.4%	0.9%

* Valores de energia em eV.

Os resultados mostram que o funcional PBE0 e a correção de Leeuwen-Baerends⁷, otimizados para o estudo de energias de excitações, se destacaram em relação aos outros funcionais enquanto o M05-2X teve desempenho aquém às expectativas.

Conclusões

Dos resultados obtidos conclui-se que, para esta molécula, o funcional M05-2X, embora uma potencial alternativa ao popular B3LYP, não é vantajoso para o cálculo de energias de excitações apresentando performance inferior ao PBE0. O seu desempenho na otimização de geometria de estados excitados do imidazol está sendo investigado.

Agradecimentos

Os autores gostariam de agradecer a CAPES e CNPQ pela ajuda financeira.

¹ Zhao, Y., Schultz, N.E.; Truhlar, D. G. J. Chem. Theory Comput. **2006**, 2, 364. ² Zhao, Y.; Truhlar, D. G. J. Chem. Theory Comput. **2007**, 3, 289.

³ Zhao, Y.; Truhlar, D. G. Org. Lett., **2006**, 8, 5753. ⁴ Craven, B. M. McMullan, R. K. Bell, J. D.; Freeman H. C. Acta Cryst. **1977**. B33. 2585.

⁵ Casida M.E.; Salahub, D.R. J. Chem. Phys. **2000**.113, 8918. ⁶ Serrano-Andrs, L., Flscher, M. P., Roos, B.O.; Merchn, M. J. Phys. Chem., **1996**, 100, 6484. ⁷ van Leeuwen, R.; Baerends, E.J. Phys. Rev. A. **1994**. 49. 2421.