

Estudo de funções de base, para intensidades fundamentais I.V., para o 1,1-difluoroetileno.

Arnaldo F. S. Filho¹ (PG)*, Sérgio H. D. M. Faria¹ (PG) Roy Edward Bruns¹ (PQ).
arnfilho@iqm.unicamp.br

1) Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, CP 6154 13083-970, Campinas, SP, Brasil

Palavras Chave: Infravermelho, função de base, 1,1-difluoroetileno.

Introdução

Há alguns anos, nosso grupo de pesquisa vem calculando intensidades fundamentais I.V., em fase gasosa, para diferentes grupos de moléculas. As intensidades recentemente calculadas no nível MP2/6-311++G(3d,3p) para os clorofluoroetilenos¹, apresentam um grande potencial de melhora, em especial para o 1,1-difluoroetileno. O objetivo deste trabalho foi investigar quais funções de base rendem um melhor resultado para as intensidades I.V. do 1,1-difluoroetileno.

Resultados e Discussão

O programa GAUSSIAN03 gerou as geometrias otimizadas para cada uma das bases trabalhadas, no método MP2. As geometrias otimizadas são então utilizadas pelo GAUSSIAN03 para o cálculo do espectro I.V. para as mesmas funções de base.

A Figura 1 apresenta valores do erro médio quadrático (rms) entre as intensidades experimentais e as calculadas no nível MP2, para diferentes bases.

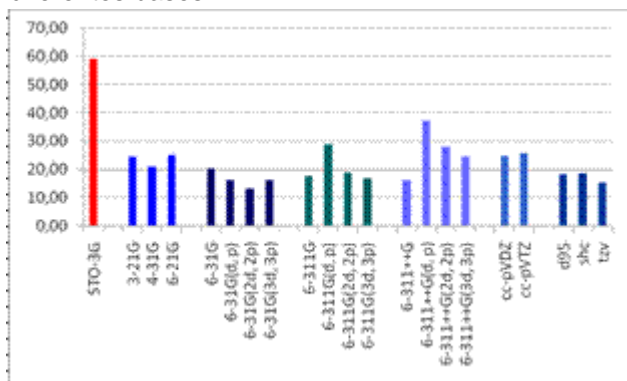


Figura 1. Erro rms entre as intensidades experimentais e as calculadas no nível MP2, para diferentes bases.

As funções dupla-zeta de Pople² com polarização foram as que apresentaram o melhor desempenho, em especial a 6-31G(2d, 2p) com erro rms de 13,2 km/mol. As bases de Dunning³ apresentaram resultados medíocres, com rms por volta de 25 km/mol.

As bases tripla-zeta polarizadas com funções difusas (entre elas a 6-311++G(3d,3p)), tiveram um desempenho inferior às dupla-zeta, com erros variando de 24,6 a 37,1 km/mol. A Figura 2 compara as bases 6-311++G(3d,3p) e 6-31G(2d,2p).

34^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química

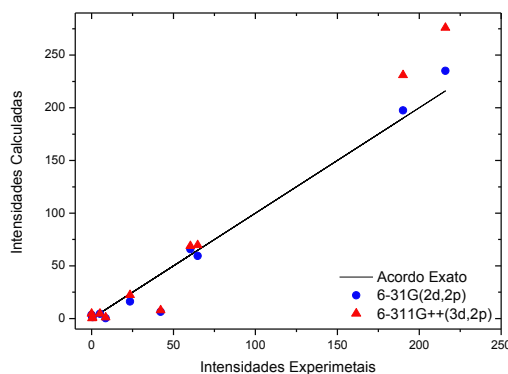


Figura 2. Intensidades calculadas vs. intensidades experimentais

As bases d95, shc e tvz também merecem destaque, pois foram as que melhor representaram as duas bandas intensas problemáticas (ref. 1) em 1728 e 1302 cm^{-1} .

Apesar da melhora para as bandas mais intensas, nenhuma das bases conseguiu reproduzir corretamente o primeiro modo vibracional, em 3070 cm^{-1} .

Conclusões

A escolha da função de base utilizada deve ser feita de maneira cuidadosa. Apesar da função 6-311++G(3d,3p) ser significativamente maior que a função 6-31G(2d, 2p), ela não representava o sistema eletrônico do 1,1-difluoroetileno corretamente. Estudos devem ser realizados no sentido de compreender a maneira que a adição de funções de polarização ou difusas influenciam no cálculo das intensidades fundamentais para o 1,1-difluoroetileno.

Agradecimentos

CAPES, FAPESP e IQM UNICAMP.

- Viçoço, J. S. Jr.; Haiduke, R. L. A.; Faria, H. D. M.; Bruns, J. *Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 515
- J. Almlöf and P.R. Taylor "General contraction of Gaussian basis sets. I. Atomic natural orbitals for first row and second row atoms", *J. Chem Phys.* **86**, 407 (1987)
- T.H. Dunning Jr. "Gaussian basis set for use in correlated molecular calculations. I. the atoms boron through neon and hydrogen" *J. Chem Phys.*, **90** (1989).