

O USO DE PSEUDOPOTENCIAIS E MODELOS HF/MP2/DFT NA PREVISÃO DE FREQUÊNCIAS VIBRACIONAIS EM COMPLEXOS METÁLICOS

Tiago Giannerini, Claudio Alberto Téllez Soto e Eduardo Hollauer*

Instituto de Química, Universidade Federal Fluminense, Outeiro de São João Batista, s/n, 24020-150 Niterói - RJ

Recebido em 20/2/03; aceito em 1/9/03

THE USE OF PSEUDOPOTENTIALS AND HF/MP2/DFT MODELS FOR THE PREDICTION OF VIBRATIONAL FREQUENCIES OF METAL COMPLEXES. Four different pseudopotentials and three methodologies were employed in the calculation of the geometry and the frequencies of metal complexes like $[M(NH_3)_2X_2]$ [X =halogen, M =Zn, Cd], and $[Hg(NH_3)_2]Cl_2$. The vibrational assignments were carefully checked and compared to the theoretically calculated ones. Graphical procedures were employed to estimate family errors and their average behavior. The calculated results show the SBK-X basis set with the best results for the geometries and calculated frequencies, for individual species and statistical results. Its use is recommend, mainly if the neighborhood atoms are described with similar pseudopotentials. Excellent results were also obtained with the Hay and Wadt pseudopotential.

Keywords: *Ab initio* calculation; vibrational frequencies; metal complexes.

INTRODUÇÃO

O desenvolvimento computacional e metodológico das últimas décadas trouxe grande impulso à área da espectroscopia vibracional, seja na etapa de aquisição de dados em laboratório, seja na interpretação de seus resultados. Um de seus usos mais freqüentes é no cálculo teórico de freqüências de vibração¹ que, conjuntamente à análise de coordenadas normais (ACN), são empregadas na atribuição e interpretação de espectros nesta região.

Recentemente, o procedimento de realizar a atribuição espectroscópica na região do infravermelho ganhou força com inúmeros estudos sistemáticos visando calibrar métodos *ab initio* para este fim. O emprego de bases estendidas, o tratamento da energia de correlação com métodos pós-SCF, como a teoria de perturbações Moller-Plessett (MP2), a interações de configuração (CI) e o emprego do funcional densidade (DFT), estão entre as novas iniciativas. Na literatura encontramos amplas revisões do assunto para o modelo *ab initio*²⁻⁵ que, via de regra, exhibe erros não superiores a 10%.

Em outra abordagem, trabalhos envolvendo métodos baratos, como semi-empíricos acoplados ao tratamento de erros médios, mostraram grande sucesso na identificação de tendências de família e atribuições duvidosas⁶⁻¹⁰. Dewar analisou o sucesso do método MINDO/3 na previsão de freqüências vibracionais de compostos orgânicos⁶. Healy e Holder⁷ analisaram as freqüências AM1 de 42 moléculas orgânicas, enquanto Coolidge *et al.*⁸ compararam o comportamento dos modelos AM1, PM3, MNDO e MINDO/3 na previsão de freqüências em 61 compostos orgânicos e inorgânicos. Fausto⁹ analisou o desempenho dos modelos AM1, PM3 e MNDO no cálculo de freqüências em compostos contendo o elemento enxofre. Em trabalho anterior realizado por Ramos *et al.*¹⁰, verificamos, em uma das mais completas avaliações da literatura, que um tratamento de erros médios para as freqüências no modelo AM1 era capaz de reduzir à metade, em muitos casos, o erro de cálculo. Neste caso, é possível obter erros médios em torno de 5%.

Em que pese os excelentes resultados obtidos para compostos orgânicos, não se obteve igual sucesso com compostos organometálicos, complexos inorgânicos e clusters. A razão desta dificuldade tem origem em alguns problemas de cálculo, o maior tamanho molecular, a proximidade energética dos orbitais e a necessidade de um amplo conjunto de base, sem o que não se obtém resultados confiáveis. Estas condições acarretam um custo computacional que é uma ordem de grandeza superior àquela de compostos orgânicos com igual número de átomos, com o agravante de crescente complexidade de interpretação trazida pelo elevado número de alternativas metodológicas, associadas ao tratamento desta propriedade.

Recentemente, Téllez e seu grupo conduziram um detalhado estudo do espectro vibracional de complexos metálicos de amônia e halogêneos¹¹⁻¹⁸. Diversos complexos foram sintetizados, dentre eles o diamindiclorozinco(II) $[Zn(NH_3)_2Cl_2]$ ¹¹, diamindibromozinco(II) $[Zn(NH_3)_2Br_2]$ ¹², diamindiiodozinco(II) $[Zn(NH_3)_2I_2]$ ¹³, diamindiclorocádmio(II) $[Cd(NH_3)_2Cl_2]$ ¹⁴⁻¹⁵, diamindibromocádmio(II) $[Cd(NH_3)_2Br_2]$ ¹⁶, diamindiiodocádmio(II) $[Cd(NH_3)_2I_2]$ ¹⁷ e o cloreto de diaminmercúrio(II) $[Hg(NH_3)_2]Cl_2$ ¹⁸, dentre outros. Estes complexos foram sintetizados, caracterizados por difração de raios-X, e detalhadamente estudados por espectroscopia de absorção na região do infravermelho e de espalhamento Raman. Nestes estudos foram realizados experimentos de substituição isotópica de hidrogênio/nitrogênio, cujos resultados foram submetidos à análise de coordenadas normais. Apesar do minucioso estudo, ainda existem dúvidas no tocante a atribuição das bandas de mais baixa energia e aos modos de vibração de esqueleto. Deve-se destacar que dentre os membros desta família há compostos de estrutura planar, aqueles com os grupos amino em cadeia linear ($Cd(NH_3)_2X_2$, e $[Hg(NH_3)_2]^{2+}$), enquanto outros são tetraédricos ($Zn(NH_3)_2X_2$), o que oferece um rico conjunto de possibilidades para avaliação do comportamento dos métodos de cálculo *ab initio* empregando pseudopotenciais. Adicionalmente, deve-se observar a inexistência de cálculos realizados para esta família comparando os diversos métodos teóricos disponíveis.

Recentemente Lin Zhang *et al.* estudaram diversos complexos amin-metálicos do tipo $M(NH_3)_2X_2$ e haletos metálicos do tipo MX_4 de platina e paládio¹⁹⁻²⁰. Seus estudos mostraram excelentes resultados para o cálculo de geometrias e freqüências na região de

*e-mail: edu@kabir.gqt.uff.br

infravermelho, com emprego de métodos RHF e DFT/B3LYP. Neste trabalho determinaram-se fatores de escalonamento variando entre 1,10 e 1,16, com as maiores bases exibindo os melhores resultados.

CÁLCULOS

Neste trabalho analisamos a capacidade de diversos modelos em reproduzir estruturas, geometrias, energias conformacionais e as respectivas frequências vibracionais dos complexos em pauta. Empregamos vários níveis de cálculo e conjuntos de base. No tocante aos modelos de cálculo realizamos cálculos Hartree-Fock restritos, doravante RHF, teoria de perturbações Moller-Plessett em segunda ordem, denominada MP2 daqui por diante, além de cálculos baseados no funcional densidade empregando o funcional B3LYP, doravante denominado DFT.

Quanto aos conjuntos de base, empregamos bases simples, estendidas e também aquelas de uso combinado com pseudo-potenciais. A base e o pseudo-potencial de Stevens, Basch e Krauss²¹, foram empregados, quer representando exclusivamente o metal, daqui por diante SBK, quer representando todos os elementos pesados, i.e. metal e halogêneos, no caso dito SBK-X. A modificação de Jansen-Cundari^{22,23} ao pseudo-potencial anterior, SBKJC, também foi empregada. Também analisamos o comportamento do pseudo-potencial proposto por Hay e Wadt de Los Alamos²⁴⁻²⁶, doravante HW. Nos casos analisados SBK e SBK-X os demais elementos foram sempre representados por bases atômicas do tipo STO-3G²⁷. Posteriormente à análise caso a caso, realizamos uma análise gráfica/estatística das frequências calculadas quando confrontadas àquelas experimentalmente obtidas, abordagem que julgamos permitir uma discussão mais rica e significativa que a análise caso a caso das moléculas modelo.

Todos os cálculos foram realizados em um cluster Linux Red Hat 7.2 rodando em computadores pessoais Intel 350 e 930 MHz, fazendo uso do programa GAMESS²⁸, versão 6. Os critérios de convergência empregaram 0,0001 Hartree/Bohr de tolerância no gradiente. O método de cálculo empregou a aproximação quadrática.

RESULTADOS

Complexos de Zinco

Diaminodichlorozinco(II) [Zn(NH₃)₂Cl₂]

O diaminodichlorozinco(II) foi estudado por diversos grupos experimentais, empregando espectroscopia IV/Raman com substituição isotópica de hidrogênio e nitrogênio^{11,29-30}. A sua geometria, determinada por difração de raios-X, foi estudada por Nakamoto, Takemoto e Chow³¹. Todos os cálculos realizados com este complexo geraram geometrias tetraédricas do grupo de ponto C_{2v}. Entretanto, dois conformeros são possíveis dependendo da posição dos grupos amônia entre si. Na primeira possibilidade, estrelada, o hidrogênio coplanar ao plano N-Zn-N situa-se externamente, enquanto na segunda o hidrogênio apresenta-se fechando o anel H-N-Zn-N-H, dito eclipsado. A geometria de menor energia é a estrelada, segundo Nakamoto e Takemoto³¹.

Por sua estrutura simples, com carga concentrada sobre o metal e grupos amino lábeis, os diversos cálculos mostraram excelente acordo com resultados experimentais. Obtiveram-se geometrias tetraédricas, cujos principais parâmetros geométricos são apresentados na Tabela 1. Nela pode-se observar que os resultados envolvendo pseudopotenciais são próximos aos experimentais²⁹, com erros nas distâncias não superiores a 0,07 Å para a distância Zn-N e 0,15 Å para a distância Zn-Cl. Via de regra, o tratamento da energia de correlação mostrou distâncias de ligação metal-ligante menores que

aquelas encontradas no modelo RHF, particularmente com as distâncias Zn-N e Zn-Cl, cujos menores valores previstos foram determinados com o modelo MP2, enquanto o modelo DFT gerava resultados intermediários. Vê-se também cálculos com a base SBK-X gerando uma geometria de caráter mais “plano”, exibindo maiores ângulos N-Zn-N e Cl-Zn-Cl que aqueles obtidos por outros cálculos. Curiosamente, o melhor resultado para distâncias de ligação foi obtido com o uso deste tipo de pseudopotencial. Para este complexo os resultados do pseudopotencial HW mostrou resultados similares aos exibidos pelas variações SBK e SBKJC.

Tabela 1. Principais parâmetros geométricos calculados para o complexo diaminodichlorozinco(II) comparados a resultados experimentais³¹ (distâncias em Å e ângulos em graus)

	r (Zn-N)	r (Zn-Cl)	θ (N-Zn-N)	θ (Cl-Zn-Cl)
RHF				
SBK	2,08	2,13	103,2	126,6
SBK-X	2,03	2,31	119,5	131,9
SBKJC	2,09	2,13	101,8	125,8
HW	2,07	2,16	102,9	125,3
MP2				
SBK	2,02	2,12	104,9	123,8
SBK-X	1,98	2,29	121,5	128,5
SBKJC	2,03	2,11	103,6	122,8
HW	2,04	2,16	103,9	122,9
DFT				
SBK	2,04	2,14	109,6	123,8
SBK-X	2,02	2,30	117,2	131,2
SBKJC	2,06	2,14	108,6	122,5
HW	2,07	2,19	108,7	122,6
Exp.	2,02	2,27		

Analisando a barreira conformacional em torno da ligação de amônia, todos os cálculos mostraram a conformação estrelada como a mais estável, em concordância com os resultados de Nakamoto e Takemoto²⁹, entretanto a barreira de energia conformacional mostrou-se muito pequena, da ordem de 0,2 kJ/mol no cálculo RHF-HW, o que torna difícil o cálculo de frequências de torção ao redor desta ligação. Creditamos a este pequeno valor o surgimento de frequências imaginárias envolvendo o modo torção da amônia. Nem o cálculo acurado da geometria de energia mínima, uso de diferentes formas de cálculo da matriz hessiana, analítico quando possível e numérico com um ou dois pontos de cálculo, ou ainda a pesquisa no deslocamento utilizado, eliminou as frequências imaginárias encontradas. Os valores encontrados dependem da base e do tipo de cálculo, mas situam-se em torno de 10 cm⁻¹. Assim sendo, fomos obrigados a considerar, daqui por diante, a discussão dos modos de vibração torsionais como rotações internas livres, e serão omitidos de nossa análise neste trabalho.

Na análise das frequências, observa-se uma sistemática superestimativa das frequências de vibração, tal como pode ser observado na Tabela 2. Adicionalmente vê-se que o cálculo teórico mostra grande precisão na estimativa de frequências envolvendo estiramentos NH, pois neles o desvio padrão encontrado é da ordem de 11,6 cm⁻¹, enquanto que nos estiramentos de ligações metálicas, este erro é sete vezes superior. O resultado que mais chama a atenção é do estiramento Zn-Cl calculado com o modelo RHF/SBK, que superestima por um fator de dois a banda experimental. Claramente não é possível obter o mesmo nível de acuracidade no trabalho com metais, que naquele envolvendo a previsão de frequências vibracionais de compostos orgânicos. Os resultados envolvendo outras bases

mostram um comportamento claro, no qual há uma progressiva diminuição nas frequências calculadas na ordem RHF > MP2 > DFT entre as frequências de estiramento e deformação angular da amônia, isto é, modos que não envolvem o metal. Nos modos de “rocking” a ordem está invertida entre os modelos MP2 e DFT, (RHF > DFT > MP2). Via de regra, nos modos envolvendo o metal, não foi possível encontrar um comportamento bem definido.

Tabela 2. Frequências representativas calculadas (cm^{-1}) para o complexo diamindiclorozinco (II) comparadas a resultados experimentais¹¹

	ν_s (NH)	δ_s (HNH)	ρ (NH ₃)	ν_{as} (ZnN)	ν_{as} (ZnCl)
RHF					
SBK	3884	1408	701	400	502
SBK-X	3875	1465	767	471	337
SBKJC	3880	1387	693	395	501
HW	3884	1470	738	685	466
MP2					
SBK	3618	1344	691	440	504
SBK-X	3611	1385	753	507	339
SBKJC	3612	1324	684	435	502
HW	3612	1413	716	450	457
DFT					
SBK	3533	1309	697	404	476
SBK-X	3536	1312	723	440	333
SBKJC	3537	1272	691	396	466
HW	3528	1369	719	431	428
Exp.	3258	1268	668	422	285

Diamindibromozinco(II) [$\text{Zn}(\text{NH}_3)_2\text{Br}_2$]

O diamindibromozinco(II) é um composto tetraédrico de simetria C_{2v} . A substituição do cloro pelo bromo aumenta a distância de ligação metal-halogênio de 2,27 Å para 2,38 Å. Em sistemas químicos similares, a substituição de elementos ou grupos por outros menos eletronegativos leva ao enfraquecimento de todas as constantes de força. Isto é observado na diminuição das frequências de estiramento Zn-N de 258 cm^{-1} no diamindiclorozinco(II), para 212 cm^{-1} no diamindibromozinco(II). Deve-se observar o comportamento da base RHF/SBK, que exhibe uma relativa insensibilidade em relação à troca dos halogênios no que diz respeito a distâncias de ligação, onde se obteve resultados de 2,02, 2,03 e 2,04 Å nos complexos de zinco com Cl, Br e I. É também visível que esta base gera os menores resultados para as distâncias de ligação metal-halogênio, fato que, consistentemente, gerará as maiores frequências calculadas. À luz desta experiência, desaconselhamos o uso de pseudopotenciais centrados exclusivamente no metal.

No tocante às frequências, Tabela 3, constata-se o mesmo padrão de resultados, com estiramentos sistematicamente superestimados na ordem RHF > MP2 > DFT, enquanto que nas deformações angulares ocorre um comportamento errático. É particularmente notável o fato que as frequências calculadas com ambos os átomos descritos por pseudopotenciais, SBK-X, mostram os melhores resultados, enquanto para aquelas envolvendo átomos diversos o resultado é um dos piores.

Diamindiiodozinco(II) [$\text{Zn}(\text{NH}_3)_2\text{I}_2$]

A substituição do bromo pelo iodo acentua as diferenças já relatadas no caso anterior, aumentando a distância metal-halogênio. A distância metal-nitrogênio pouco se altera, em face de seu acentuado caráter covalente. Os resultados obtidos são, em grande medida, similares àqueles já mencionados para o caso anterior, com a base

Tabela 3. Frequências (cm^{-1}) representativas calculadas para o diamindibromozinco(II) comparadas a resultados experimentais¹²

	ν_s (NH)	δ_s (HNH)	ρ (NH ₃)	ν_{as} (ZnN)	ν_{as} (ZnBr)
RHF					
SBK	3882	1396	687	377	398
SBK-X	3868	1468	764	469	251
SBKJC	3879	1403	711	410	368
HW	3884	1479	747	428	361
MP2					
SBK	3610	1336	679	416	412
SBK-X	3601	1385	746	503	253
SBKJC	3612	1332	700	447	371
HW	3612	1420	725	453	356
DFT					
SBK	3519	1295	672	377	397
SBK-X	3529	1317	724	438	248
SBKJC	3527	1287	706	405	348
HW	3528	1377	727	431	334
Exp.	3247	1244	678	415	212

SBK-X exibindo distâncias de ligação em bom acordo com resultados experimentais e ângulos centrais (N-Zn-N e X-Zn-X) um pouco maiores. As tendências, já descritas anteriormente, cumprem-se também no caso do diamindiiodozinco(II), com frequências superestimadas na ordem RHF > MP2 > DFT. Desta forma, não teceremos quaisquer considerações especiais, legando ao leitor as Tabelas 4 e 5 onde são apresentadas as geometrias e frequências vibracionais apuradas.

Tabela 4. Parâmetros geométricos para o complexo de diamindiiodozinco(II) comparados a resultados experimentais³² (distâncias em Å e ângulos em graus)

	r (Zn-N)	r (Zn-I)	θ (N-Zn-N)	θ (I-Zn-I)
RHF				
SBK	2,10	2,34	95,7	127
SBK-X	2,03	2,65	115,4	129,9
SBKJC	2,07	2,50	104,6	125,8
HW	2,06	2,51	104,6	125,7
MP2				
SBK	2,04	2,29	96,6	126,3
SBK-X	1,98	2,60	116,3	127,1
SBKJC	2,02	2,46	105,8	124,2
HW	2,04	2,50	105,6	124,6
DFT				
SBK	2,08	2,29	98,7	126,9
SBK-X	2,02	2,62	114,6	129,5
SBKJC	2,05	2,49	110,1	124,7
HW	2,07	2,54	109,7	124,7
Exp.	2,10	2,53		

Complexos de Cádmiio

Diamindiclorocádmiio(II) [$\text{Cd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$]

O diamindiclorocádmiio(II) é um complexo planar, pertencendo ao grupo de ponto C_{2v} , no qual os ângulos ao redor do cádmio valem 90° e os átomos de cloro e nitrogênio situam-se em um mesmo plano. Este complexo foi estudado primeiramente por Barrow, Krueger

Tabela 5. Freqüências (cm^{-1}) calculadas para o complexo de diamindiodozinco(II) comparadas a resultados experimentais¹³

	ν_s (NH)	δ_s (HNH)	ρ (NH_3)	ν_{as} (ZnN)	ν_{as} (ZnI)
RHF					
SBK	3880	1404	698	370	295
SBK-X	3864	1472	765	464	206
SBKJC	3876	1418	730	422	287
HW	3884	1493	762	436	288
MP2					
SBK	3604	1347	688	406	320
SBK-X	3594	1389	743	493	214
SBKJC	3608	1351	714	455	293
HW	3614	1433	736	457	287
DFT					
SBK	3513	1268	649	358	307
SBK-X	3524	1335	725	434	206
SBKJC	3536	1307	720	412	279
HW	3531	1392	736	434	272
Exp.	3236	1242	676	406	177

e Basolo³³, que promoveram a análise do seu espectro de infravermelho. Posteriormente, Clark e Williams³⁰ realizaram a atribuição dos modos vibracionais de esqueleto e realizaram cálculos aproximados para as constantes de força. Na década de 90, Tellez e colaboradores^{14,15} promoveram estudos com os seus isótopos deuterados e de ¹⁵N.

Nos cálculos, a substituição do zinco pelo cádmio mostrou uma pequena queda na qualidade dos resultados, e nenhum cálculo foi capaz de reproduzir a geometria planar dos experimentos de MacGillavry³⁴. Todas as geometrias geradas possuem a forma levemente tetraédrica ao redor do cádmio. No tocante a distâncias de ligação, o pseudopotencial combinado SBK-X foi aquele que mostrou os melhores resultados, especialmente quando empregado em cálculos DFT.

Um aspecto interessante é o de que, embora as distâncias de ligação experimentais zinco-nitrogênio pouco se alterem com a mudança do halogênio, nos cálculos dos complexos de cádmio estes se mostraram sensíveis a essa alteração com o aumento dos comprimentos de ligação Cd-N. As distâncias de ligação Cd-Cl, em todos os pseudopotenciais, ficaram abaixo dos resultados experimentais e todas em torno de 2,3 Å, exceto o pseudopotencial SBK-X que confirmou seu melhor comportamento com resultados na faixa de 2,5 Å frente ao resultado experimental de 2,71 Å. Em face do resultado adverso para a geometria quase-planar, nos eximiremos de apresentar as tabelas associadas.

A variação dos comprimentos de ligação tem influência direta nos respectivos modos de vibração, i.e., quando um particular cálculo gera distâncias de ligação Cd-Cl menores que a experimental, as respectivas bandas de estiramento são superestimadas. Também isto ocorre para o estiramento assimétrico Cd-N, cujos resultados para a distância de ligação são, em geral, maiores que o esperado para todas as bases. Consistentes são os resultados para o pseudopotencial SBK-X, que gera a menor distância de ligação Cd-N e a maior frequência de vibração associada. As bandas de média energia, tal como o “rocking” da amônia, apresentam resultados que variam pouco com o método de cálculo.

Deve-se observar que as frequências de estiramento estão todas superestimadas na ordem RHF > MP2 > DFT, com o último apresentando um erro de apenas 8% para o estiramento simétrico ν_s (NH) no pseudopotencial HW.

Diamindibromocádmio (II) [$\text{Cd}(\text{NH}_3)_2\text{Br}_2$]

O complexo diamindibromocádmio(II) teve o seu espectro de IV atribuído por Clark e Williams³⁰ em um trabalho inicial. Posteriormente foi estudado por Téllez e colaboradores¹⁶, que realizaram um cuidadoso trabalho nas atribuições de bandas de IV e de espalhamento Raman com base nos experimentos de atribuição isotópica realizados.

Os parâmetros geométricos presentes na literatura³⁴ apontam para uma estrutura similar à do complexo análogo de cloro, na qual a maior diferença é aumento no comprimento da ligação Cd-X, de 2,71 Å no complexo de cloro a 2,86 Å no composto análogo de bromo. Os cálculos mostraram comportamento semelhante a aqueles obtidos no caso do complexo anterior. Com o pseudopotencial SBK/RHF os resultados convergiram para uma estrutura planar em conformidade com os relatados na literatura. Todavia os comprimentos de ligação Cd-N e Cd-Br mostraram grande diferença para com os resultados experimentais, com a distância Cd-N sistematicamente maior, enquanto a distância Cd-Br sempre subestimada. Não exibiremos a tabela correspondente, porém sabe-se que os melhores resultados obtidos para a geometria são aqueles do pseudopotencial SBK-X, mostrando uma estrutura de ângulos menores que 180°, porém com comprimentos de ligação coerentes com os dados experimentais.

As frequências vibracionais exibem comportamento já discutido, com as bandas de mais alta energia superestimadas na forma RHF > MP2 > DFT. A base SBK mostrou-se especialmente problemática no modelo RHF, as distâncias exageradas para as ligações Cd-N e Cd-Br. Consistentemente este pseudopotencial mostrou os piores resultados nas respectivas frequências de estiramento. O ECP combinado a SBK-X mostrou comportamento similar ao de outros complexos, i.e., quando o estiramento envolve átomos que possuem o ECP, obtém-se excelentes resultados, enquanto no caso contrário, este apresenta os piores resultados.

Diamindiodocádmio(II) [$\text{Cd}(\text{NH}_3)_2\text{I}_2$]

Este composto teve o seu espectro de IV e Raman estudado por Téllez e colaboradores¹⁷. Sua geometria é análoga a dos complexos anteriores, com mínimas diferenças no comprimento da ligação metal-halogênio^{35,36}. Os cálculos revelaram uma geometria planar, em nível RHF e MP2. No entanto os mesmos problemas, com respeito as ligações Cd-N e Cd-Br, se manifestaram nestes cálculos.

No tocante a frequências vibracionais observa-se comportamento análogo ao de outros complexos de cádmio.

Complexo de mercúrio

Íon diamin-mercúrio (II) [$\text{Hg}(\text{NH}_3)_2$]²⁺

O íon complexo diamin-mercúrio (II) é linear³⁵, pertencendo ao grupo de ponto D_{3d} . O seu espectro de IV e Raman foi estudado por Téllez e Díaz¹⁸, com o objetivo de eliminar dúvidas a respeito das frequências de vibração de esqueleto deste complexo e, para tanto, fez uso dos espectros de IV e Raman dos isotopômeros, deuterados e de ¹⁵N, deste composto.

Realizamos cálculos empregando esta estrutura e simetria D_{3d} . Alguns cálculos não puderam ser realizados pois a base HW não possui parametrização para este pseudopotencial no mercúrio. Os comprimentos de ligação Hg-N apresentam grande reprodutibilidade nos diferentes níveis de cálculo e concordância excelente com resultados da literatura³⁷. No que confere às frequências de vibração, excelentes resultados foram obtidos, como pode ser visto na Tabela 6.

ANÁLISE GRÁFICA

De modo a empreender uma análise mais completa do compor-

Tabela 6. Frequências calculadas (cm^{-1}) para o íon diamínio-mercúrio(II) comparados a resultados experimentais¹⁸

	ν_s (NH)	δ_s (HNH)	ρ (NH ₃)	ν_{as} (HgN)
RHF				
SBKJC	3787	1618	960	565
SBKJC	3782	1607	956	560
MP2				
SBK	3495	1506	942	570
SBKJC	3488	1493	936	564
DFT				
SBK	3441	1476	902	539
SBKJC	3439	1459	893	532
Exp.	3210	1275	720	518

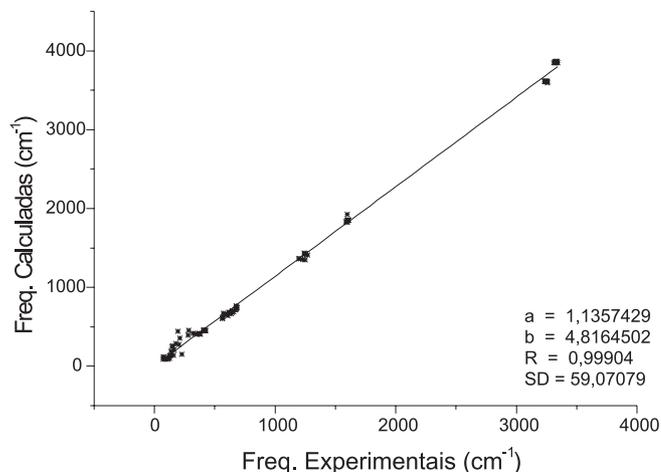
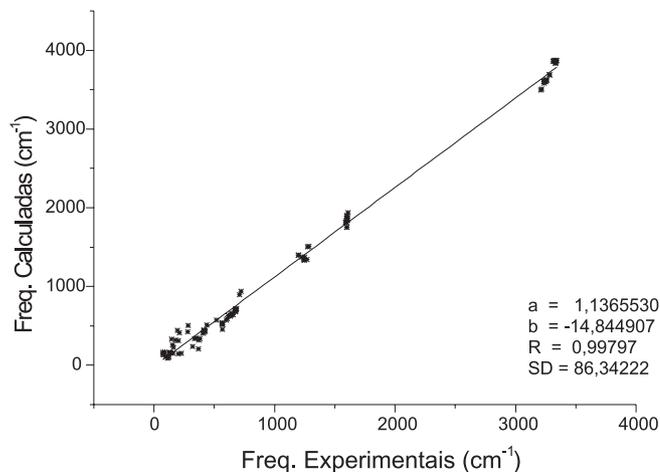
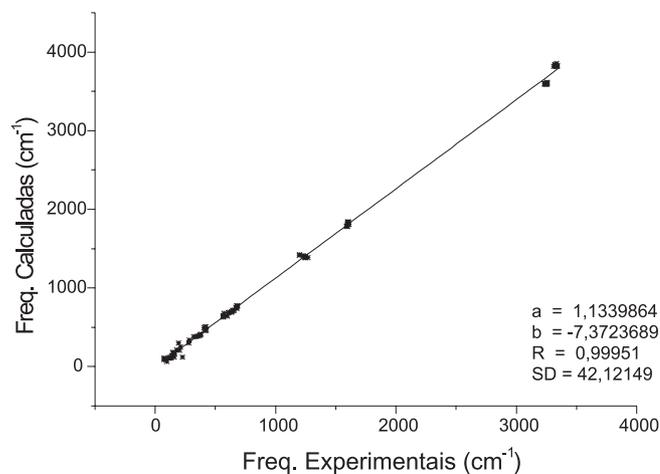
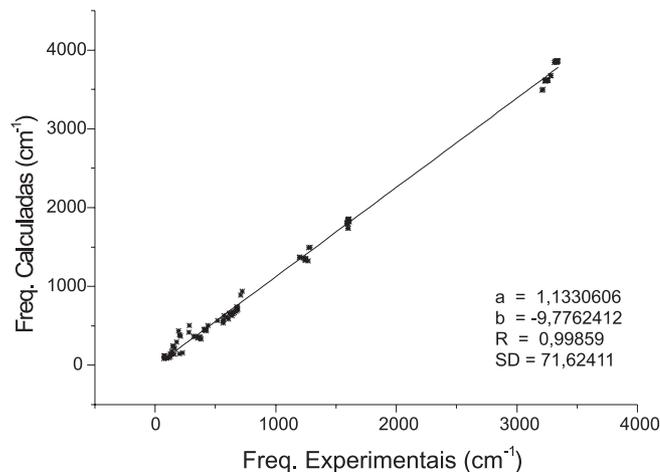
tamento de cada modelo e do uso de pseudopotências na previsão de frequências vibracionais de complexos inorgânicos, decidimos lançar todas as frequências vibracionais conhecidas contra as calculadas, em gráficos por métodos e pseudopotências. Os resultados exibirão um comportamento de família que pode ser útil na observação de regularidades de difícil identificação, além de permitir correções que reduzam o erro total apurado. Ramos e Hollauer¹⁰ construíram um modelo estatístico baseado no modelo AM1 que, sistematicamente, reduziu à metade o erro médio de cálculo.

Lançamos todos os resultados experimentais e calculados conhecidos em gráficos, e ajustamos a melhor reta por critério de mínimos erros quadráticos médios abaixo descrita:

$$1) f_{calc} = a f_{exp} + b$$

Para esta análise determinamos o desvio quadrático acumulado (SD), e o coeficiente de correlação (R). Como o número de modos considerados em cada modelo e pseudo-potencial são os mesmos, à exceção da base SBK-X que não contabiliza o complexo de mercúrio, pode-se orientar o estudo que realizamos a partir dos valores do desvio quadrático acumulado em cada modelo.

As Figuras de 1 a 4 exibem a curva de frequências calculadas contra as experimentais, acompanhada dos respectivos desvios padrões e coeficiente de correlação, para o cálculo MP2 empregando

**Figura 1.** Gráfico das frequências calculadas versus as frequências experimentais para toda a família de complexos usando o modelo MP2. O pseudopotencial empregado foi o HW**Figura 2.** Gráfico das frequências calculadas versus as frequências experimentais para toda a família de complexos usando o modelo MP2. O pseudopotencial empregado foi o SBK**Figura 3.** Gráfico das frequências calculadas versus as frequências experimentais para toda a família de complexos usando o modelo MP2. O pseudopotencial empregado foi o SBK-X**Figura 4.** Gráfico das frequências calculadas versus as frequências experimentais para toda a família de complexos usando o modelo MP2. O pseudopotencial empregado foi o SBKJC

cada um dos pseudopotenciais utilizados neste trabalho. A análise destas curvas mostra que, na região de 3400-3600 cm^{-1} , os estiramentos NH exibem um coeficiente angular mais elevado que aquele observado em baixa frequência.

A Figura 5, ilustra duas curvas de ajuste, diferenciando as regiões de baixa e alta frequência. Os desvios padrões apurados são, neste caso, muito favoráveis ao ajuste duplo.

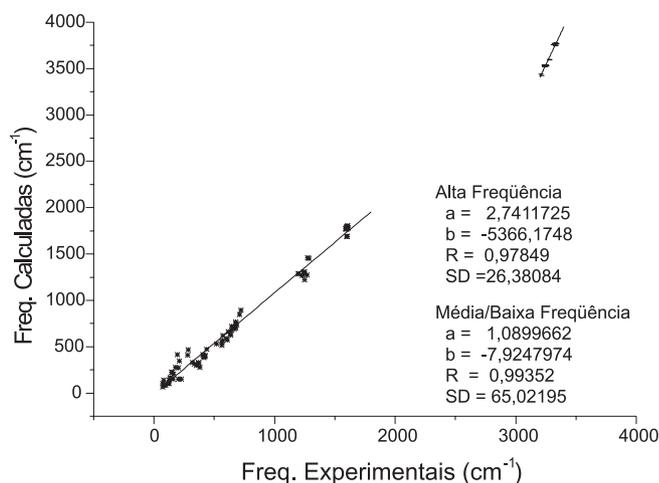


Figura 5. Gráfico das frequências calculadas versus as frequências experimentais para toda a família de complexos usando o modelo DFT/SBKJC. Nesta figura, uma curva descrevendo "twistings", deformações angulares e estiramentos de baixa energia, foi obtida no canto inferior à esquerda do gráfico. No canto superior à direita, apresentamos um gráfico específico para os estiramentos NH acima de 3000 cm^{-1}

A partir destes valores é possível concluir que o pseudopotencial SBK, utilizado para todos os elementos pesados, SBK-X, foi aquele de melhor resultado. O valor de SD acumulado situa-se em torno de 40, dez abaixo do modelo HW. O segundo melhor resultado surpreendeu aos autores, pois foi o pseudopotencial de Hay-Wadt. Este pseudopotencial, ao longo de nossas discussões, não mostrou qualquer resultado especialmente acurado. Apesar disto seus resultados são estatisticamente acurados, i.e., mostram um comportamento de superestimativa regular de todos os modos de vibração, fato que leva a um melhor comportamento estatístico, além de permitir um processo de correção que minimize estes erros. Apurou-se um valor situado na faixa de 53-63 para o SD. Os pseudopotenciais SBKJC e SBK, nesta ordem, terminam a seqüência estudada neste artigo. A Tabela 7 mostra os resultados obtidos para os coeficientes angulares, lineares, o erro quadrático acumulado e o coeficiente de correlação.

Uma particularidade interessante a observar diz respeito à clara observação da necessidade de modelos específicos ao tratamento das frequências de estiramento NH, situada na região de 3100-3200 cm^{-1} . Para esta região, observa-se uma reta de coeficiente angular muito mais acentuado que a determinada pelo procedimento de mínimos quadrados. Considerando-se que as presentes frequências foram identificadas visualmente, o que não permite grandes questionamentos, deve-se recomendar o uso de modelos específicos para estiramentos NH.

CONCLUSÃO

Analisamos quatro diferentes pseudo-potenciais, SBK-X, SBKJC, SBK e HW quando sujeitos a cálculos com três diferentes mode-

Tabela 7. Resultados para a análise gráfica das frequências calculadas por método e conjunto de base. Apresenta-se o coeficiente angular, o coeficiente linear e o valor complementar ao coeficiente de correlação ($1-R^2$)

	A	B (cm^{-1})	($1-R^2$) x 10^3
RHF			
SBK	1,236	-68,0	4,3
SBK-X	1,228	-46,0	0,8
SBKJC	1,228	-53,3	2,7
HW	1,228	-34,3	1,9
MP2			
SBK	1,136	-14,8	4,1
SBK-X	1,134	-7,8	0,8
SBKJC	1,133	-9,8	2,8
HW	1,136	4,8	1,9
DFT			
SBK	1,112	-24,6	3,5
SBK-X	1,115	-24,3	1,0
SBKJC	1,110	-20,1	2,7
HW	1,108	1,4	1,7

los tradicionalmente empregados no estudo de complexos metálicos, RHF, MP2 e DFT com relação à capacidade de previsão das frequências de vibração de oito complexos metálicos amplamente estudados na literatura. Os resultados mostraram que o modelo SBK-X exhibe os melhores resultados, específicos quando há a comparação direta entre geometrias e frequências calculadas/experimentais e também no tocante a resultados estatísticos. Assim recomenda-se, quando se fizer uso do pseudopotencial SBK, utilizá-lo em todos os elementos vizinhos, da maneira mais estendida possível.

O segundo pseudopotencial recomendado é o proposto por Hay e Wadt, que exibiu bons resultados estatísticos. No tocante à superestimativa, os pseudopotenciais alternam-se dependendo do modelo, mas no RHF o pseudopotencial que menos superestima as frequências de vibração é o SBK-X, no modelo MP2 é o SBKJC (com o SBK-X logo após) e, finalmente, no modelo DFT com o pseudopotencial HW exibindo os melhores resultados.

Dentre os modelos confirmou-se aquilo que muitos trabalhos prévios já haviam relatado, que o modelo DFT é aquele de melhores resultados para frequências de vibração, seguido do MP2 com resultados próximos. O modelo RHF é desaconselhável no caso de complexos metálicos.

Reforçando conclusões estabelecidas em trabalhos anteriores, a análise dos estiramentos NH na região de 3400-3600 cm^{-1} mostrou concordância muito melhor para um ajuste de duas retas, diferenciando as regiões de baixa e alta frequência.

AGRADECIMENTOS

O presente trabalho não teria sido possível sem o apoio financeiro de diversas fontes, em caráter pessoal e institucional. Assim cumpre-nos agradecer bolsas de pesquisa conferidas ao estudante de iniciação científica, T. Giannerini, através do programa PIBIC/PROPP/CNPq e as bolsas de pesquisador conferidas à C. A. T. Soto e E. Hollauer. Adicionalmente os recursos computacionais utilizados decorrem de projetos financiados por diversas agências e projetos, a saber CNPq(420026/98-3) e FAPERJ(E-26/150118/2001) na forma do prêmio Jovem Cientista. Por fim, agradecemos ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal Fluminense, pela contratação de C. A. T. Soto.

REFERÊNCIAS

1. Zhou, X.; Mole, S. J.; Liu, R.; *Vib. Spectrosc.* **1996**, *12*, 73.
2. Hout Jr., R. F.; Levi, B. A.; Hehre, W. J.; *J. Comput. Chem.* **1982**, *3*, 234.
3. DeFrees, D. J.; McLean, A. D.; *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 333.
4. Scott, A. P.; Random, L.; *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 16502.
5. Hehre, W. J.; Radom, L.; Schleyer, P. V. R.; Pople, J. A.; *Ab Initio Molecular Orbital Theory*, John Wiley & Sons: New York, 1986.
6. Dewar, M. J. S.; Ford, G. P.; *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 1685.
7. Healy, E. F.; Holder, A.; *J. Mol. Struct.* **1993**, *281*, 141.
8. Coolidge, M. B.; Marlin, J. E.; Stewart, J. J. P.; *J. Comput. Chem.* **1991**, *12*, 948.
9. Fausto, R.; *J. Mol. Struct.* **1994**, *323*, 267.
10. Ramos, J. C. S.; Cardoso, S. P.; Hollauer, E.; *Quim. Nova* **1999**, *22*, 684.
11. Soto, C. A. T.; Cruspeire, L. D.; *Can. J. Appl. Spectrosc.* **1990**, *35*, 105.
12. Ishikawa, D. N.; Soto, C. A. T.; *Vib. Spectrosc.* **1994**, *8*, 87.
13. Soto, C. A. T.; Ishikawa, D. N.; Lara, J. G.; *Spectrosc. Lett.* **1998**, *31*, 313.
14. Soto, C. A. T.; de Souza, F. A.; *Spectrosc. Lett.* **1991**, *24*, 1209.
15. Ishikawa, D. N.; de Souza, F. A.; Soto, C. A. T.; *Spectrosc. Lett.* **1993**, *26*, 803.
16. Soto, C. A. T.; de Souza, F. A.; *Spectrosc. Lett.* **1993**, *26*, 793.
17. Soto, C. A. T.; Ishikawa, D. N.; *Rev. Soc. Quim. Mex.* **2000**, *44*, 139.
18. Soto, C. A. T.; Díaz, G.; *J. Mol. Struct.* **1981**, *77*, 213.
19. Zhang, L.; Wei, H.; Zhang, Y.; Guo, Z.; Zhu, L.; *Spectrochim. Acta, Part A* **2002**, *58*, 217.
20. Zhang, L.; Zhang, Y.; Tao, H.; Sun, X.; Guo, Z.; Zhu, Z.; *J. Mol. Struct. (Theochem.)*, no prelo.
21. Stevens, W. J.; Bash, H.; Krauss, M.; *J. Chem. Phys.* **1984**, *81*, 6026.
22. Stevens, W. J.; Krauss, M.; Bash, H.; Jasien, P. J.; *Can. J. Chem.* **1992**, *70*, 612.
23. Cundari, T. R.; Stevens, W. J.; *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5555.
24. Hay, P. J.; Wadt, W. R.; *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 270.
25. Wadt, W. R.; Hay, P. J.; *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 284.
26. Hay, P. J.; Wadt, W. R.; *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 299.
27. Hehre, W. J.; Stewart, R. F.; Pople, J. A.; *J. Chem. Phys.* **1969**, *51*, 2657.
28. Schmidt, M. W.; Balridge, K. K.; Boatz, J. A.; Elbert, S. T.; Gordon, M. S.; Jensen, J. J.; Koseki, S.; Matsunaga, N.; Nguyen, K. A.; Su, S.; Windus, T. L.; Dupuis, M.; Montgomery, J. A.; *J. Comput. Chem.* **1993**, *14*, 1347.
29. Perchard, C.; Novak, A.; *Spectrochim. Acta, Part A* **1970**, *26*, 871.
30. Clark, R. J. H.; Williams, C. S.; *J. Chem. Soc. A* **1966**, *30*, 1425.
31. Nakamoto, K.; Takemoto, J.; Chow, T. L.; *Appl. Spectrosc.* **1971**, *25*, 352.
32. Friess, R.; *J. Am. Chem. Soc.* **1930**, *52*, 3083.
33. Barrow, G. M.; Krueger, R. H.; Basolo, F.; *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1956**, *2*, 340.
34. MacGillavry, C. H.; Bijvoet, J. M.; *Z. Kristallogr.* **1936**, *94*, 231.
35. MacGillavry, C. H.; Bijvoet, J. M.; *J. M. Chem. Weekbl* **1935**, *32*, 346.
36. MacGillavry, C. H.; Bijvoet, J. M.; *Z. Kristallogr.* **1973**, *94*, 821.
37. Nakagawa, I.; Shimanouchi, T.; *Spectrochim. Acta* **1966**, *22*, 759.