



# Avaliação do Desempenho dos Pseudo-Potenciais pStuttgart no Cálculo de Polarizabilidades Moleculares e Atividades Raman Dinâmicas no nível Ab Initio CCSD



Palavras-chave: Espectroscopia Raman, Pseudo-potenciais, Teoria do Funcional

Camile Fraga Delfino Kunz <c093535@dac.unicamp.br> e Pedro A. M. Vazquez <vazquez@iqm.unicamp.br>

Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas

Caixa Postal 6154 Campinas, 13083-970, SP - Brasil

## Introdução

A teoria de Placzek requer que as polarizabilidades e seus gradientes nucleares usados no cálculo de atividades Raman sejam calculados nas mesmas frequências de excitação usadas para registrar o espectro experimental. Em outras palavras, uma excelente descrição dos estados eletrônicos é crucial para estimar teoricamente com precisão quantitativa as intensidades Raman. Estudos realizados anteriormente indicam a necessidade de funções de onda obtidas com base de qualidade tripla-zeta e tratamento da correlação eletrônica em nível CC3, ou no mínimo CCSD. Isto limita o estudo teórico a pequenas moléculas com núcleos leves. Visando reduzir o esforço computacional Vidal desenvolveu conjuntos de bases de valência para dois pseudo-potenciais: pSBKJC e pStuttgart baseadas nos pseudo-potenciais SBKJC e Stuttgart (ECPnMWB) com os quais obteve reduções consideráveis do custo computacional no nível Hartree-Fock de teoria para cálculos de polarizabilidades moleculares dinâmicas e atividades Raman. O desempenho das bases pSBKJC nos níveis de teoria CCSD e DFT para o cálculo dessas propriedades foi avaliado em nosso grupo pelo estudante de doutorado Alamgir Khan como parte do seu projeto de doutoramento. No entanto, não existe até o momento um estudo do desempenho das bases pStuttgart para o cálculo dessas propriedades nos níveis CCSD ou DFT. Devido a essa lacuna, o objetivo central do presente trabalho foi a investigação do desempenho dessas funções de base de valência em cálculos correlacionados CCSD para um conjunto de moléculas poliátômicas (H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>CO, NH<sub>3</sub>, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>).

## Metodologia

Primeiramente, realizaram-se alguns testes com o intuito de habituar-se ao ambiente Unix e a utilização do programa GAMESS. Feito isto, otimizaram-se as geometrias das moléculas em estudo no nível de teoria MP2/aug-cc-pVTZ. Em seguida, as energias de excitação eletrônica, polarizabilidades dinâmicas médias  $\alpha'$  e as correspondentes anisotropias  $\beta'$  para as frequências de excitação 1064 nm, 632.8 nm, 514.5 nm e 488.0 nm, nos níveis de teoria CCSD/Sadlej-pVTZ, usado como referência, e CCSD/ecp-pStuttgart, com o programa Dalton 2.0. Em seguida, calcularam-se o fator de depolarização e o espalhamento Raman utilizando o programa feito por Luciano Vidal, PLACZEK, para as mesmas moléculas.

## Resultados e análise

Com o intuito de avaliar o desempenho do funcional ecp-pStuttgart em função do Sadlej-pVTZ, tanto em relação à intensidade Raman e ao fator de depolarização, montaram-se dois gráficos (figuras 1 e 2) que expressam essas grandezas.

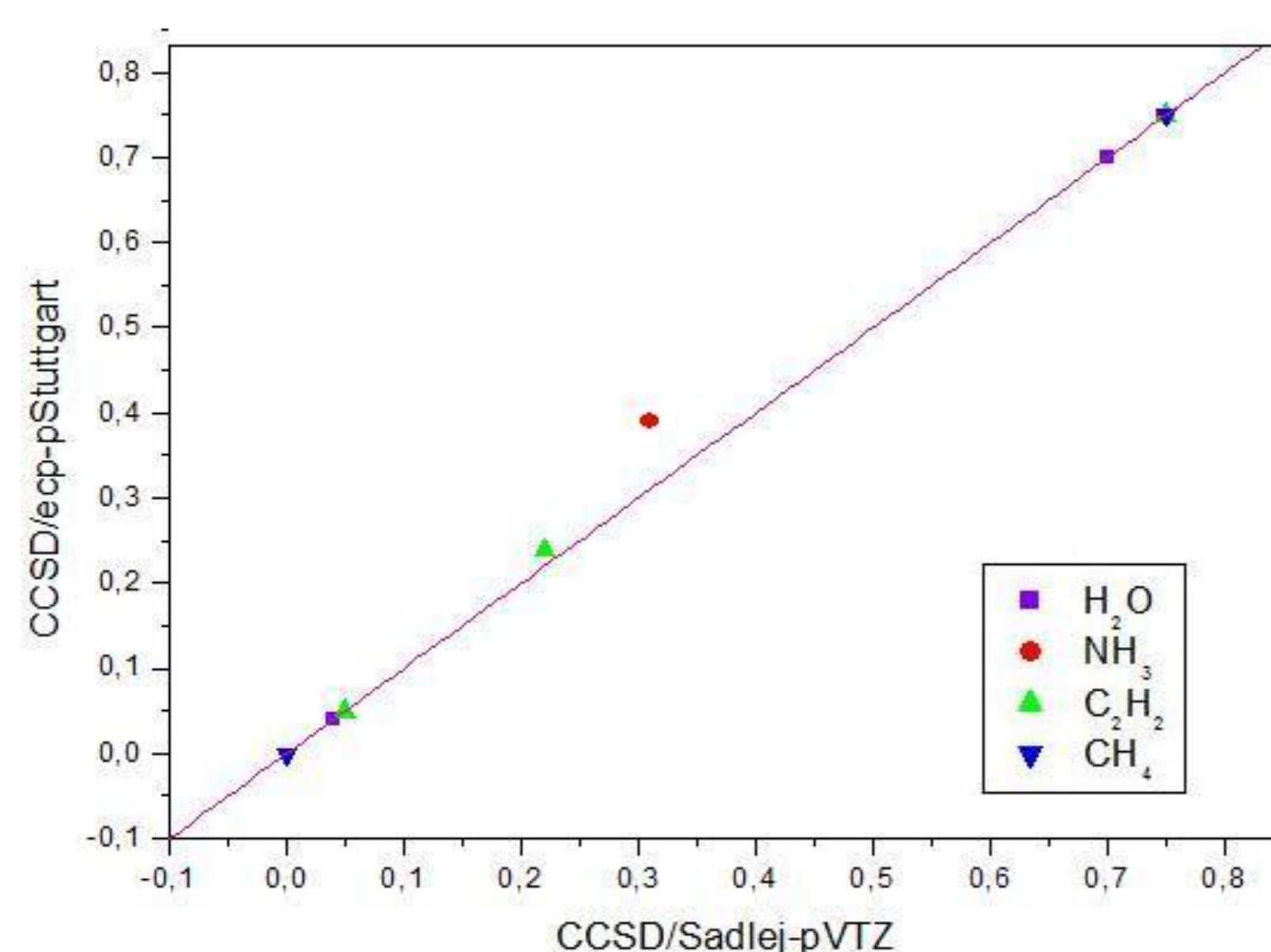


Figura 1. Gráfico das intensidades Raman de CCSD/Sadlej-pVTZ vs CCSD/ecp-pStuttgart.

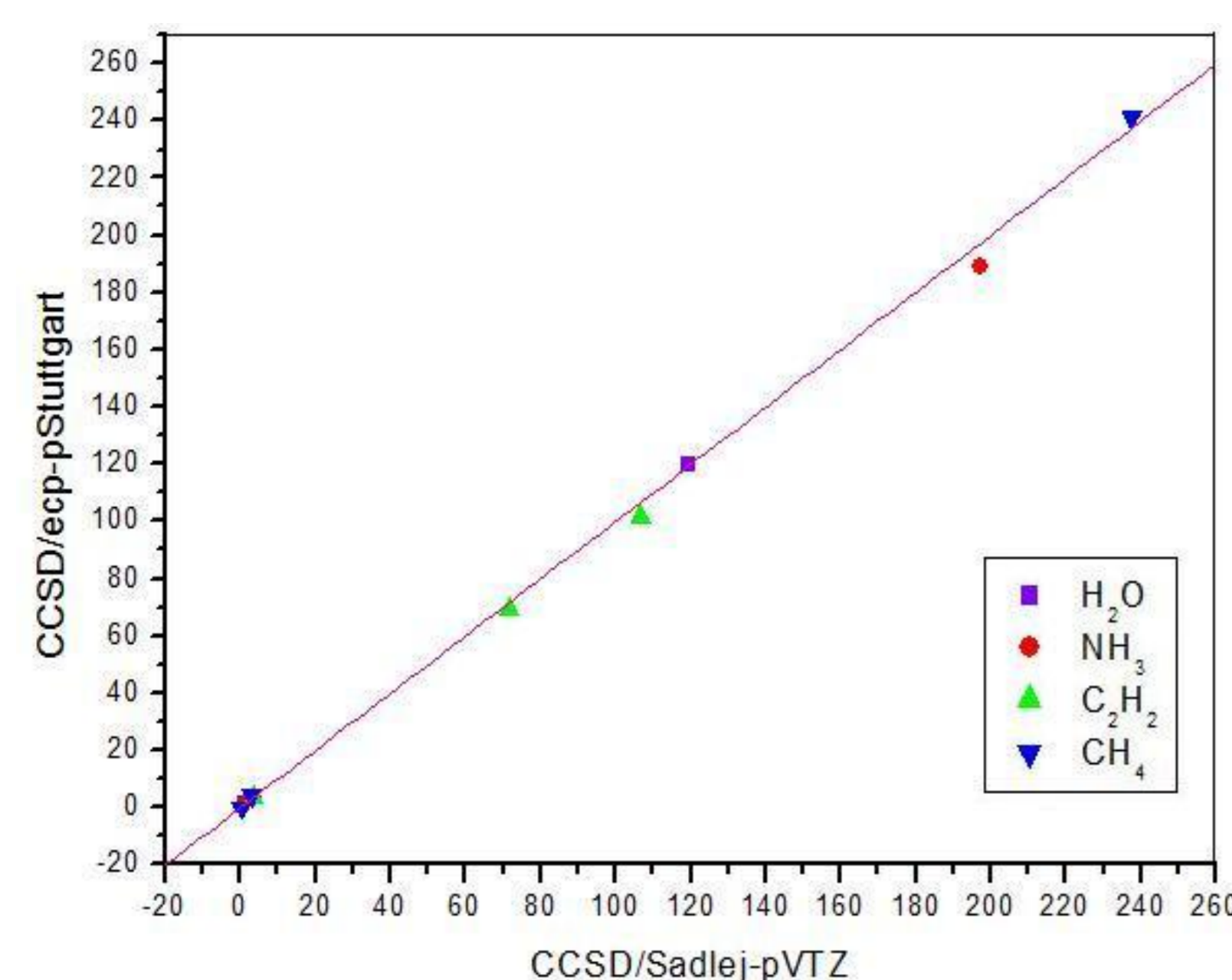


Figura 2. Gráfico dos fatores de depolarização de CCSD/Sadlej-pVTZ vs CCSD/ecp-pStuttgart.

Os resultados obtidos para o espalhamento Raman e os fatores de depolarização são exibidos nas tabelas a seguir para dados experimentais baseados na literatura e os métodos utilizados, frequência e comprimento de onda  $\lambda$ .

Tabela 1: Intensidades Raman (Int.) e Fatores de Depolarização (Dep.) H<sub>2</sub>O ( $\lambda = 514,5$  nm)

Frequências (cm <sup>-1</sup> )	Experimental		ecp-pStuttgart		Sadlej-pVTZ	
	Int. Raman	Dep.	Int. Raman	Dep.	Int. Raman	Dep.
3657	0,0342 ± 0,0005	108 ± 14	0,04	119,50	0,04	119,50
1595	0,736 ± 0,002	0,9 ± 0,02	0,70	0,95	0,70	0,95

Tabela 2: Intensidades Raman (Int.) e Fatores de Depolarização (Dep.) NH<sub>3</sub> ( $\lambda = 514,5$  nm)

ecp-pStuttgart		Sadlej-pVTZ	
Int. Raman	Dep.	Int. Raman	Dep.
0,39	2,98	0,31	3,69
0,01	189,3	0,01	197,3
0,75	0,95	0,75	1,07

Tabela 3: Intensidades Raman (Int.) e Fatores de Depolarização (Dep.) C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> ( $\lambda = 514,5$  nm)

Frequências (cm <sup>-1</sup> )	Experimental		ecp-pStuttgart		Sadlej-pVTZ	
	Int. Raman	Dep.	Int. Raman	Dep.	Int. Raman	Dep.
612	-	4,5 ± 0,5	0,75	3,75	0,75	3,57
1974	0,059 ± 0,003	125,5 ± 11,6	0,05	101,47	0,05	106,75
3374	0,215 ± 0,01	65,3 ± 6,6	0,24	69,64	0,22	71,70

Tabela 4: Intensidades Raman (Int.) e Fatores de Depolarização (Dep.) CH<sub>4</sub> ( $\lambda = 488$  nm)

Frequências (cm <sup>-1</sup> )	Experimental		ecp-pStuttgart		Sadlej-pVTZ	
	Depolarização		Int. Raman	Dep.	Int. Raman	Dep.
1306	≤ 0,24		0,75	0,07	0,75	0,09
1534	7,0 ± 0,4		0,75	4,16	0,75	3,10
2917	230 ± 12		0,00	241,63	0,00	237,56

## Conclusão

Analisando os dados expostos, observa-se que o ecp-pStuttgart/CCSD apresentou grande proximidade nos resultados em relação ao Sadlej-pVTZ/CCSD, tanto para o espalhamento Raman quanto para os fatores de depolarização. E, também, ambos foram coerentes com os dados obtidos experimentalmente. Desta forma, conclui-se que o pseudo-potencial pode, sim, ser utilizado ao invés do Sadlej-pVTZ no cálculo destas propriedades para moléculas de pequeno porte.

## Agradecimentos

C.F.D.K. agradece ao PIBIC/CNPq pela bolsa e ao IQ-UNICAMP pela infra-estrutura.

## Referências Bibliográficas

- [1] Placzek, G. *The Rayleigh and Raman Scattering*; United States Atomic Energy Commission: Lawrence Radiation Laboratory, University of California, Livermore, California, UCRL, Translation No. 526 (L), Physics, **1959**.
- [2] Neugebauer, J.; Reiher, M.; Hess, B. A. *J. Chem. Phys.* **2002**, 117, 8623.
- [3] Vidal, L. N.; Vazquez, P. A. M. *Quim. Nova* **2003**, 26, 507.
- [4] Vidal, L. N.; Vazquez, P. A. M. *Int. J. Quantum Chem.* **2005**, 103, 632-648.
- [5] Vidal, L. N.; Vazquez, P. A. M. *XIII Simpósio Brasileiro de Química Teórica 2005, Livro de Resumos*, São Paulo, SP.
- [6] Bergner, A.; Dolg, M.; Küchle, W.; Stoll, H.; Preuß, H. *Mol. Phys.* **1993**, 80, 1431.