



Cálculo de Polarizabilidades Moleculares e Atividades Raman Dinâmicas utilizando a Teoria do Funcional da Densidade e Pseudo-Potenciais



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

Gabriel Mello Silva <g097241@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

Podemos dividir as intensidades Raman em dois grupos: estáticas e dinâmicas. O primeiro é obtido a partir das polarizabilidades geradas pela ação de um campo elétrico de frequência nula. Já o segundo, por um campo de frequência não nula. Atualmente, implementações computacionais para o cálculo de intensidades Raman estáticas são bastante frequentes em pacotes de química quântica, onde estas propriedades são obtidas através de métodos *ab initio* ou através da Teoria do Funcional da Densidade, este último é utilizado neste projeto.

Trabalhos anteriormente realizados [1,2,3] mostraram que a concordância quantitativa com os dados experimentais, no cálculo de atividades de espalhamento Raman, exige que o tratamento da correlação eletrônica seja realizado nos níveis CC3 e CCSD e que são necessárias, no mínimo, bases triplo-zeta (aug-cc-pVTZ ou Sadlej-pVTZ), limitando os estudos a pequenas moléculas compostas de átomos leves. Devido a tais limitações, Vidal e Vazquez [4] propuseram modelar os elétrons das camadas internas através de potenciais efetivos de caroço SBKJC, enquanto a camada de valência seria representada por um conjunto de funções gaussianas polarizadas eletricamente de acordo com o método proposto por Sadlej. A redução drástica observada no tempo de cálculo e na demanda de recursos de disco e memória estimulou estes autores a desenvolverem um conjunto completo de funções de base, no nível Hartree-Fock (HF), eletricamente polarizadas para os grupos 14, 15, 16 e 17 para os potenciais efetivos de caroço SBKJC e de Stuttgart (ECPnMWB) [5] produzindo os conjuntos pSBKJC e pStuttgart de potenciais efetivos de caroço eletricamente polarizados. Estes conjuntos de base são capazes de produzir polarizabilidades e intensidades Raman não correlacionadas de qualidade comparável ao conjunto de base completo (full-electron) Sadlej-pVTZ e, ao mesmo tempo, recuperar parte significativa dos efeitos relativísticos. Porém, tais resultados referem-se somente ao método HF, não sendo conhecido o desempenho em cálculos *ab-initio* correlacionados CCSD ou usando a Teoria do Funcional da Densidade (DFT).

Motivado pelos resultados obtidos com o novo conjunto de funções de base, ecp-pStuttgart, este projeto tem por objetivo investigar o desempenho do nível teórico PBE0/ecp-pStuttgart em relação ao nível PBE0/Sadlej-pVTZ, que, como dito anteriormente, emprega conjuntos de base full-electron e com a referência teórica CCSD/Sadlej-pVTZ que reproduz adequadamente os resultados experimentais. Para tal, foram estudadas propriedades moleculares, energias de excitação e polarizabilidades para, enfim, calcular-se intensidades de espalhamento Raman, utilizando um conjunto de cinco moléculas pequenas (H_2O , H_2CO , NH_3 , CH_4 e C_2H_2), e, assim, atestar a qualidade da reprodução. Como ferramenta de cálculo das intensidades, foi utilizado o programa PLACZEK desenvolvido durante o mestrado de Vidal [6], aplicando os níveis PBE0/ecp-pStuttgart e PBE0/Sadlej-pVTZ.

Metodologia

A partir de uma Hessiana calculada na geometria de equilíbrio por um programa de estrutura eletrônica, o programa PLACZEK realiza uma análise de coordenadas normais para obter as frequências de vibração e os correspondentes autovetores descrevendo os modos normais. Para obter o gradiente da polarizabilidade, o programa PLACZEK realiza um procedimento de diferenciação numérica do tensor cartesiano de polarizabilidade calculado pelo programa DALTON nas frequências de excitação desejadas. A partir da geometria de equilíbrio o Placzek gera uma série de geometrias onde cada átomo é deslocado em uma direção a cada vez e os tensores são calculados pelo DALTON. O gradiente em coordenadas cartesianas, obtido desta forma, é projetado no espaço das coordenadas normais e usado para o cálculo das intensidades e as projeta em cada modo normal de vibração, usando os autovetores do cálculo vibracional. A partir dessas derivadas, segue-se o cálculo de intensidades Raman e outras propriedades moleculares.

As moléculas utilizadas neste estudo foram H_2O , H_2CO , NH_3 , CH_4 e C_2H_2 , excitadas em 488, 514,54, 632,8, 1064 e ∞ nm, empregando-se os níveis de teoria PBE0/Sadlej-pVTZ e PBE0/ecp-pStuttgart.

Resultados e análise

Para que se possa avaliar o desempenho da função de onda PBE0/ecp-Stuttgart, no cálculo das intensidades Raman, os resultados obtidos foram analisados através dos valores *rms* da referência CCSD/Sadlej-pVTZ em relação a PBE0/Sadlej-pVTZ e PBE0/ecp-pStuttgart (tabela 1) e graficamente (figuras 1 e 2).

Tabela 1. Valores *rms* de intensidades Raman dinâmicas.

	C_2H_2	CH_4	H_2CO	H_2O	NH_3
CCSD/Sadlej-pVTZ x PBE0/Sadlej-pVTZ	15,953	6,439	1,342	10,317	7,169
CCSD/Sadlej-pVTZ x PBE0/ecp-pStuttgart	13,456	3,086	2,427	8,563	8,240

Figura 1. Gráfico intensidades Raman dinâmicas de PBE0/Sadlej-pVTZ vs CCSD/Sadlej-pVTZ

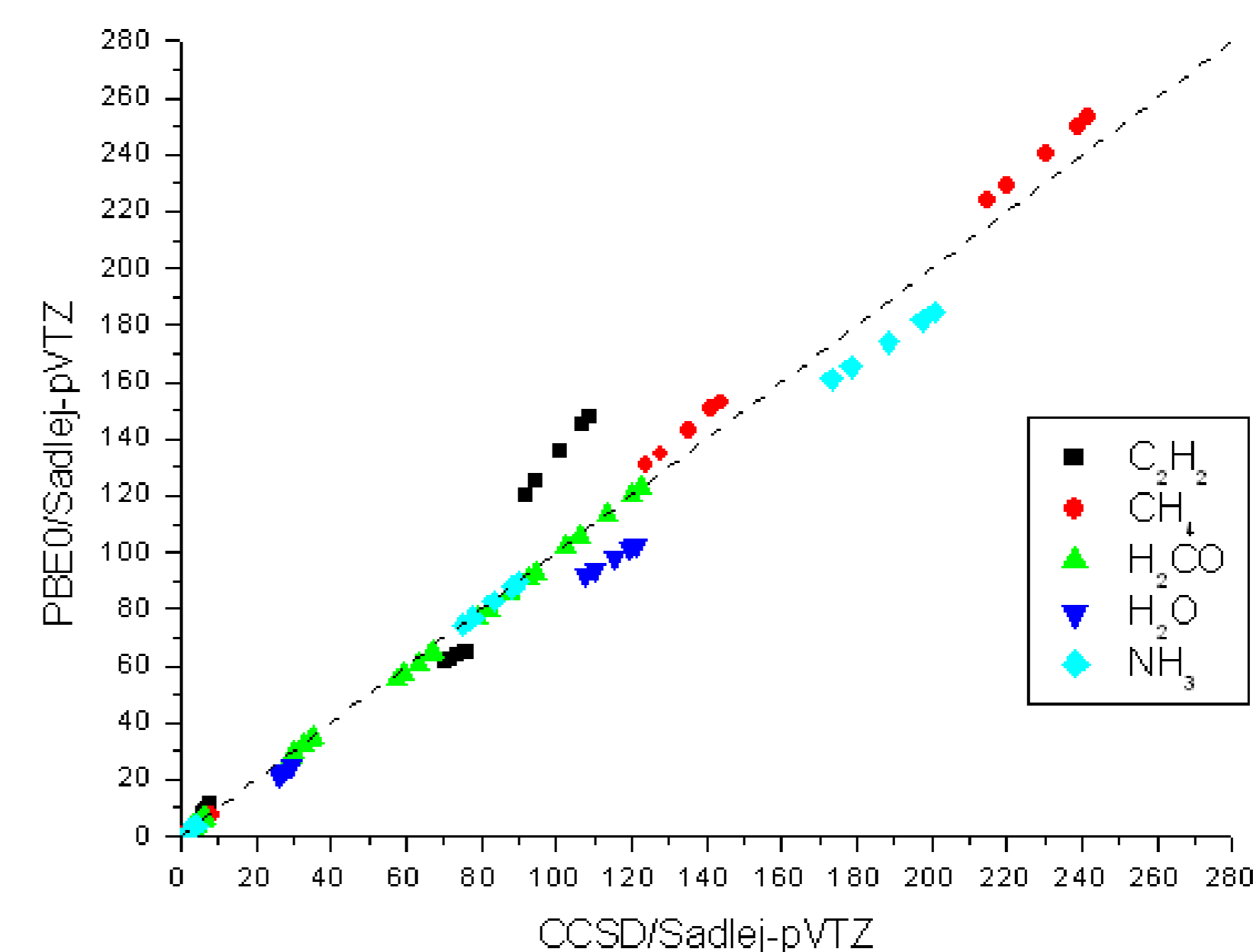
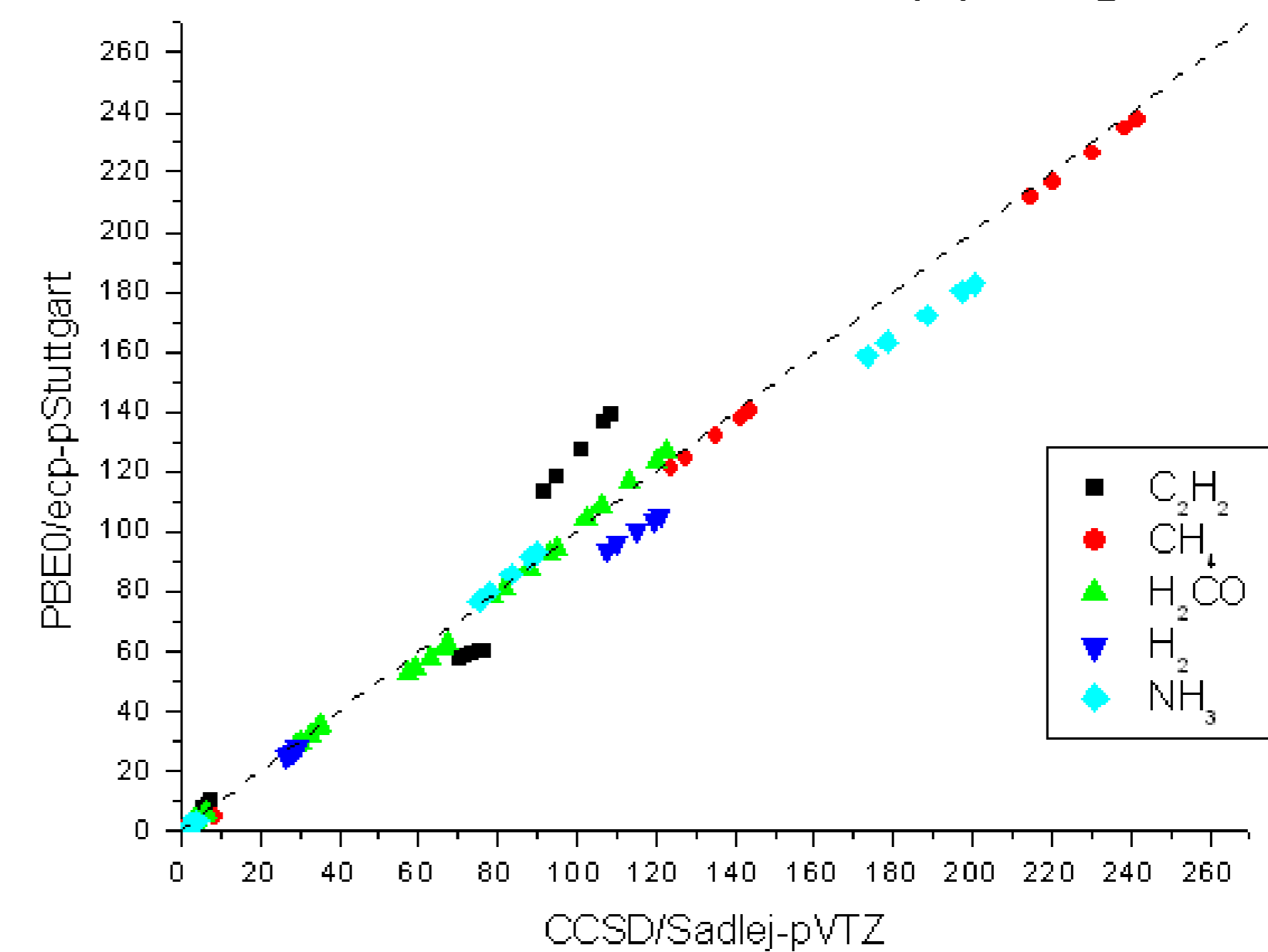


Figura 2. Gráfico intensidades Raman dinâmicas de PBE0/ecp-pStuttgart vs CCSD/Sadlej-pVTZ



Observando o gráfico da figura 1 e a tabela 1, notamos que PBE0/Sadlej-pVTZ possui valores próximos de CCSD/Sadlej-pVTZ para a maioria das moléculas. O acetileno, C_2H_2 , possui desvio muito maior do que o restante das moléculas. No gráfico da figura 2, observamos que o nível PBE0/ecp-pStuttgart também obteve boa aproximação da referência, mas com menor precisão que utilizando a base Sadlej-pVTZ, em geral. Novamente, para a molécula C_2H_2 o desvio foi muito maior. Uma das motivações para utilização da base ecp-pStuttgart é a diminuição do tempo de cálculo computacional.

Conclusão

Em geral, obteve-se uma boa aproximação com a referência CCSD/Sadlej-pVTZ ao utilizar os níveis PBE0/Sadlej-pVTZ e PBE0/ecp-pStuttgart, sendo o primeiro mais preciso. Em ambos, houve grande discrepância para a molécula de C_2H_2 , isto é causado pela limitação de quando excitações duplas são necessárias para representar corretamente os estados excitados, o que não é possível através deste método TD-DFT. A diminuição do tempo gasto para cálculos exigirá menor aparato computacional visando tal redução.

Agradecimentos

G.M.S. agradece à SAE-UNICAMP pela bolsa e ao IQ-UNICAMP pela infra-estrutura.

Referências bibliográficas

- [1] Neugebauer, J.; Reiher, M.; Hess, B. A. *J. Chem. Phys.* 2002, 117, 8623.
- [2] Vidal, L. N.; Vazquez, P. A. M. *Quim. Nova* 2003, 26, 507.
- [3] Vidal, L. N.; Vazquez, P. A. M. *Int. J. Quantum Chem.* 2005, 103, 632-648.
- [4] Vidal, L. N.; Vazquez, P. A. M. *XIII Simpósio Brasileiro de Química Teórica 2005, Livro de Resumos*, São Paulo, SP.
- [5] Bergner, A.; Dolg, M.; Küchle, W.; Stoll, H.; Preuß, H. *Mol. Phys.* 1993, 80, 1431.
- [6] Vidal, L. N. *Cálculo de Perfis de Excitação Raman de Sistemas Moleculares em Fase Gasosa Utilizando a Teoria da Resposta Linear*, Dissertação de Mestrado, Instituto de Química (UNICAMP), 2004.