



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 seu 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: pSBKJ.C e pStuttgart baseadas nos pseudo potenciais SBKJ.C 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 pSBKJ.C 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 (H₂O, H₂CO, NH₃, CH₄, C₂H₂).

Metodologia

Primeiramente, otimizaram-se as geometrias das moléculas em estudo com o programa Gamess no nível de teoria MP2/aug-cc-pVTZ. Em seguida, as energias de excitação eletrônica, polarizabilidades dinâmicas médias α' e as correspondentes anisotropias β' 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.

Resultados e análise

Com o intuito de avaliar o desempenho do funcional ecp-pStuttgart em função do Sadlej-pVTZ, tanto em relação à energia de excitação quanto a polarizabilidade, montaram-se dois gráficos (figuras 1 e 2) que expressam essas grandezas.

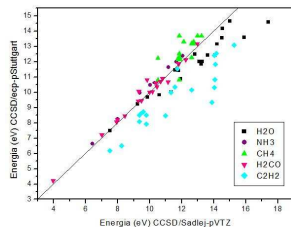


Figura 1. Gráfico das energias de excitação de CCSD/Sadlej-pVTZ vs CCSD/ecp-pStuttgart.

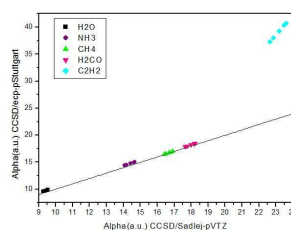


Figura 2. Gráfico das polarizabilidades de CCSD/Sadlej-pVTZ vs CCSD/ecp-pStuttgart.

Através destes gráficos observa-se que o ecp-pStuttgart/CCSD apresentou grande proximidade nos resultados em relação ao Sadlej-pVTZ/CCSD, tanto para a energia de excitação quanto para a polarizabilidade média das moléculas estudadas. Entretanto, observa-se que para a molécula C₂H₂, houve maior distância entre os resultados obtidos para as outras moléculas em estudo para a polarizabilidade média.

Conclusão

Com estes dados, concluiu-se que o nível teórico PBE0/ecp-pStuttgart aproximou-se bem de CCSD/ecp-pStuttgart e de PBE0/Sadlej-pVTZ, quanto às propriedades apresentadas, exceto para a molécula C₂H₂. Tal fato permitirá a diminuição do tempo gasto para cálculos e exigirá menor aparato computacional visando tal redução, além de criar uma base para a continuidade no cálculo de outras propriedades em etapas posteriores.

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.