



# 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

No modelo quântico de Placzek<sup>[1]</sup>, descrevendo a intensidade de cada banda Raman depende do quadrado da primeira derivada do tensor da polarizabilidade molecular  $\alpha$  na base de coordenadas normais vibracionais. A teoria de Placzek requer, portanto, que  $\alpha$  seja calculado na mesma frequência da linha de excitação do laser usado para registrar o espectro experimental. Adicionalmente, uma excelente descrição dos estados eletrônicos é crucial para estimar com precisão as intensidades Raman dependentes da frequência de excitação baseiam-se na teoria de Resposta, a qual permite a determinação do valor das polarizabilidades dinâmicas em vários níveis de teoria e obtendo as propriedades Raman na mesma frequência da luz incidente. Trabalhos anteriormente realizados<sup>[2,3,4]</sup> mostraram que a concordância quantitativa com os dados experimentais, no cálculo de atividades de espalhamento, 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) para reproduzir precisamente o comportamento experimental observado. Visando contornar estas limitações Vidal e Vazquez<sup>[5]</sup> 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 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)<sup>[6]</sup> 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 e não ao DFT.

Neste trabalho, é testada a efetividade da implementação destes conjuntos utilizando-se do nível teórico PBE0/ecp-pStuttgart, em comparação a PBE0/aug-cc-pVTZ e PBE0/Sadlej-pVTZ, no cálculo de intensidades Raman de moléculas pequenas, através do programa desenvolvido por Vidal, "Placzek". Assim, espera-se poder estabelecer a viabilidade deste funcional e base no cálculo correlacionado destas propriedades.

## Metodologia

Inicialmente, as geometrias do conjunto de moléculas (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>) foram otimizadas utilizando o programa Gamess, com a função de onda MP2/aug-cc-pVTZ, para, assim, calcular-se suas energias de excitação, polarizabilidades média  $\alpha'$  e anisotropia  $\beta'$  nos níveis teóricos PBE0/Sadlej-pVTZ e PBE0/ecp-pStuttgart, através do programa Dalton 2.0. Prosseguiu-se, então, para o cálculo das intensidades Raman, usando o programa Placzek.

## Resultados e análise

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

Tabela 1. Erros *rms* entre CCSD/ecp-pStuttgart e PBE0/ecp-pStuttgart

	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> CO	H <sub>2</sub> O	NH <sub>3</sub>
Energia de excitação	0.74	0.99	0.39	0.67	1.28
Polarizabilidade média	0.92	0.24	0.10	0.13	0.10

Tabela 2. Erros *rms* entre PBE0/Sadlej-pVTZ e PBE0/ecp-pStuttgart

	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> CO	H <sub>2</sub> O	NH <sub>3</sub>
Energia de excitação	2.30	0.89	0.37	1.33	0.16
Polarizabilidade média	14.74	0.15	0.00	0.06	0.00

Figura 1. Gráfico das energias de excitação de CCSD/ecp-pStuttgart vs PBE0/ecp-pStuttgart

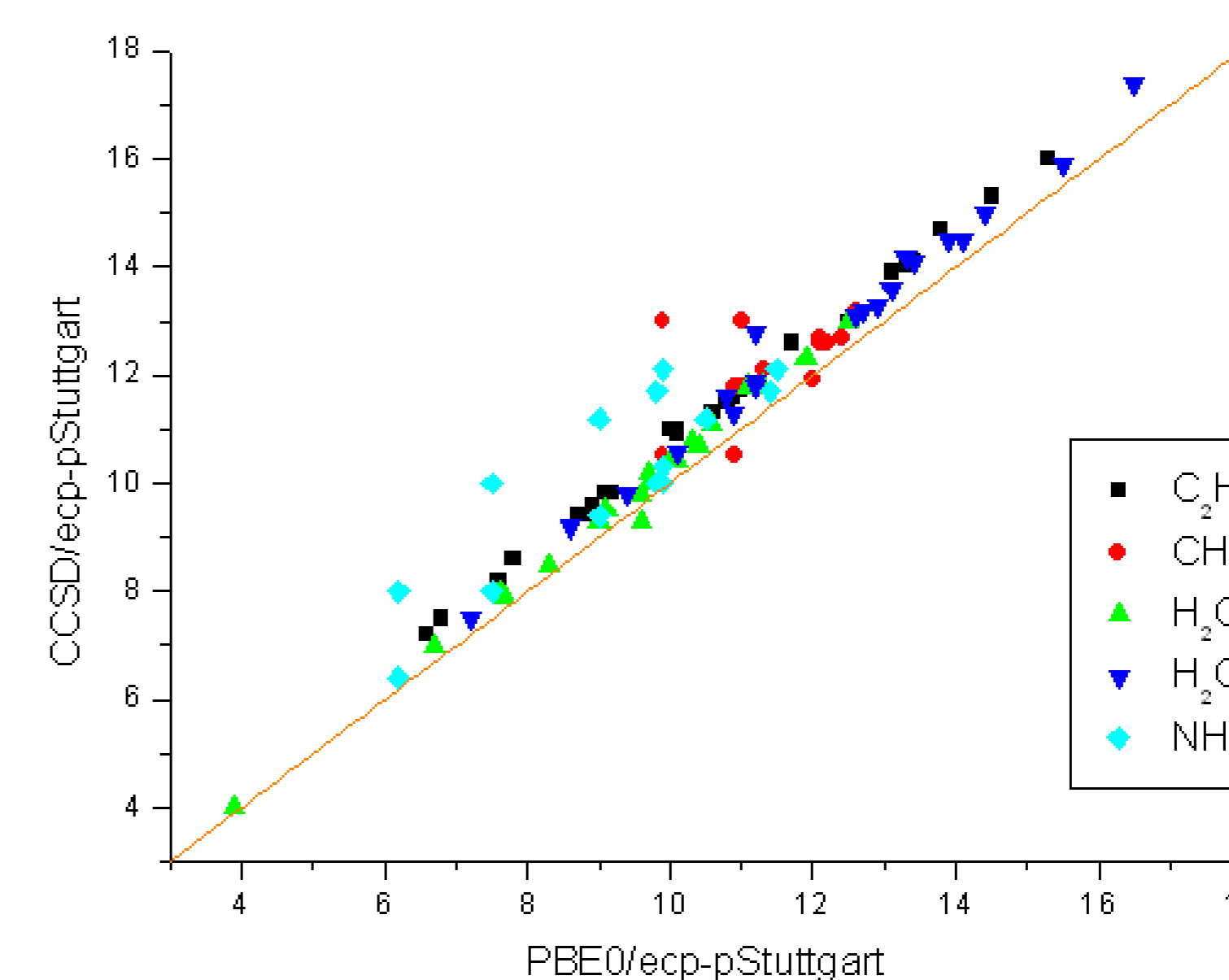
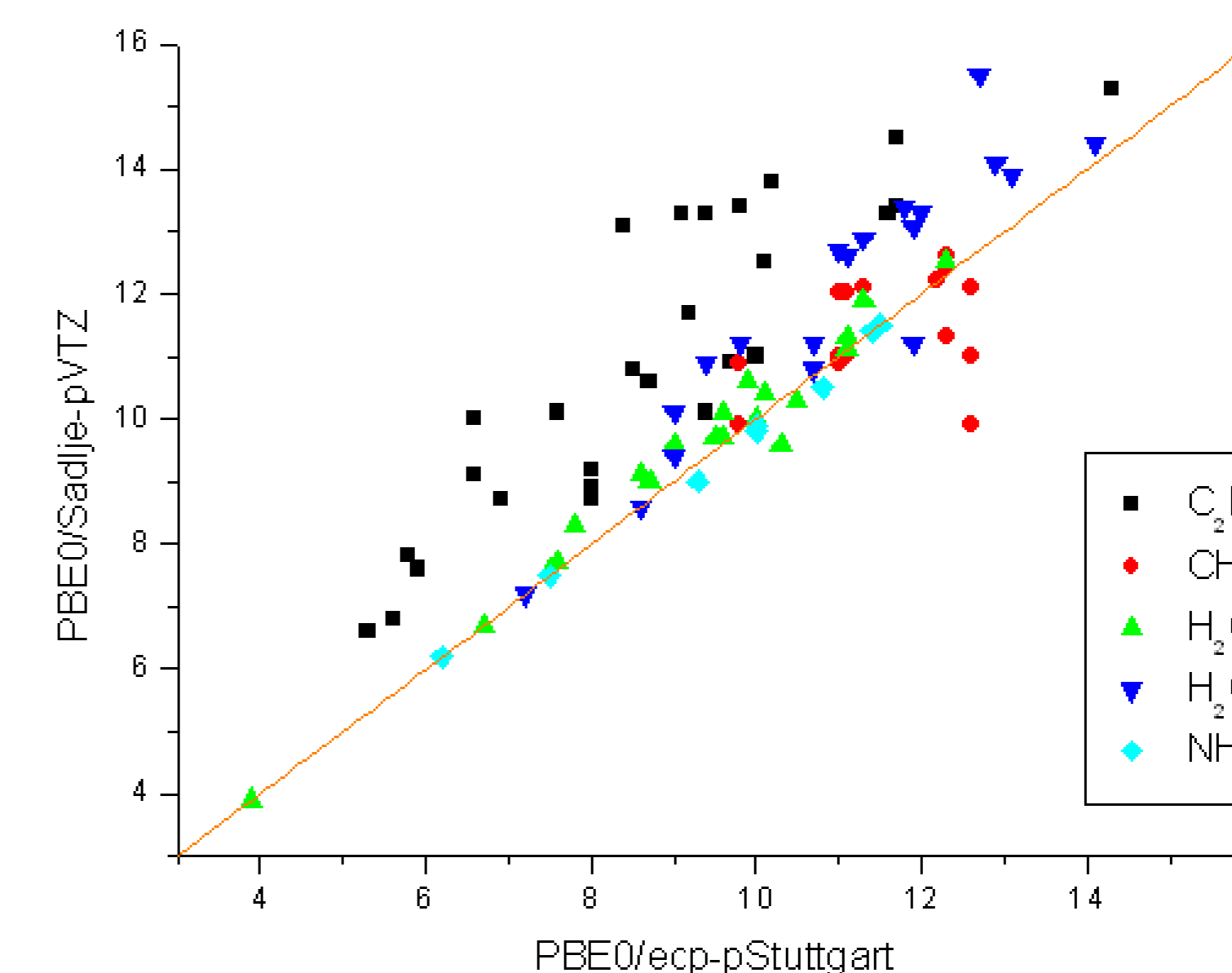


Figura 2. Gráfico das energias de excitação de PBE0/Sadlej-pVTZ vs PBE0/ecp-pStuttgart



Observa-se, assim, que PBE0/ecp-pStuttgart apresentou valores próximos aos preditos por CCSD/ecp-pStuttgart, tanto para a energia de excitação quanto para a polarizabilidade média das moléculas estudadas, porém, para a molécula de NH<sub>3</sub> a energia de excitação apresentou diferença relativamente maior e, quanto à polarizabilidade média, a molécula de C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> teve discrepâncias maiores que para o restante das moléculas. Em relação aos valores preditos por PBE0/Sadlej-pVTZ, a aproximação também foi boa para as duas propriedades, exceto para a molécula de C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, em que houve grande diferença nos resultados.

## 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 as moléculas citadas. 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

G.M.S. agradece à SAE-UNICAMP 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.