

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE QUÍMICA
DEPARTAMENTO DE FÍSICO-QUÍMICA

Dissertação de Mestrado

**CÁLCULO DE PERFIS DE EXCITAÇÃO
RAMAN DE SISTEMAS MOLECULARES EM
FASE GASOSA UTILIZANDO A TEORIA DA
RESPOSTA LINEAR**

Luciano Nassif Vidal

Orientador: Prof. Dr. Pedro A.M. Vazquez
DFQ – IQ – UNICAMP

CAMPINAS SP
JULHO DE 2004

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE QUÍMICA
UNICAMP**

V667c

Vidal, Luciano Nassif.

Cálculo de perfis de excitação Raman de sistemas moleculares em fase gasosa utilizando a Teoria da Resposta Linear / Luciano Nassif Vidal.
-- Campinas, SP: [s.n], 2004.

Orientador: Pedro A. M. Vazquez

Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química.

1. Espectroscopia vibracional. 2. Intensidades de espalhamento. 3. Ab Initio. 4. Teoria da polarizabilidade. I. Vazquez, Pedro A. M.
II. Universidade Estadual de Campinas. III. Título.

Agradecimentos

- Ao orientador deste trabalho Prof. Dr. Pedro A. M. Vazquez;
- À FAPESP (Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo) pela bolsa de estudos concedida;
- Aos centros de computação CENAPAD/SP e CESUP/RS pelos recursos computacionais que utilizei;
- Ao Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas pelos serviços prestados e infra-estrutura disponibilizada.

Curriculum

Dados pessoais

Nome: Luciano Nassif Vidal

Data de Nascimento: 25/02/1978.

Naturalidade: Araçatuba - SP.

Formação Acadêmica

Graduação

Curso: Química.

Modalidade: Bacharelado em Química.

Local: Universidade Estadual de Campinas, Campinas - SP.

Período: Março de 1998 à Junho de 2002.

Produção científica

Iniciação científica

1. **08/1999 – 07/2000**: “Estudo Teórico de Afinidade por Próton de Sistemas Moleculares em Fase Gasosa e com Efeito de Solvente”; Orientador: Nelson H. Morgon DFQ/IQ/UNICAMP. Bolsa SAE 78/99.
2. **08/2000 – 08/2001**: “Aplicação de Química Quântica Relativística no Cálculo de Propriedades Eletrônicas e Estruturais de Átomos e Moléculas”; Orientador: Nelson H. Morgon DFQ/IQ/UNICAMP. Bolsa FAPESP 00/05095-0.

Simpósios e Congressos

1. 27^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química e XXVI Congresso Latino-Americano de Química, Salvador - BA, 30/05 à 02/06 de 2004.
2. XII Simpósio Brasileiro de Química Teórica, Caxambu - MG, 23–26/11 de 2003.
3. 26^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Poços de Caldas - MG, 26–29/05 de 2003.

4. 25^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Poços de Caldas - MG, 20–23/05 de 2002.
5. XI Simpósio Brasileiro de Química Teórica, Caxambu - MG, 18–21/11 de 2001.
6. 24^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Poços de Caldas - MG, 28–31/05 de 2001.
7. VIII Congresso Interno de Iniciação Científica da UNICAMP, Campinas - SP, 19–20/09 de 2000.

Publicações

1. Vidal, L.N.; Vazquez, P.A.M. “Cálculo ab initio de Intensidades Raman Dinâmicas Utilizando a Teoria da Resposta Linear”; *Quím. Nova*, **2003**, 26(4), 507-511.
2. Vidal, L.N.; Vazquez, P.A.M. “Determination of Ab Initio Absolute Raman Excitation Profiles Using Linear Response Theory”, *Int. J. Quantum Chem.*, Submetido em 11/2003, Registrado em 09/01/2004.

Monitorias

1. **1S/2004** – Programa de Estágio Docente da UNICAMP (PED), nível II.
2. **1S/2002** – Programa de Auxiliar Didático (PAD). Curso Química Geral Experimental I.
3. **2S/2001** – Programa de Auxiliar Didático (PAD). Curso Química Geral Experimental I.

RESUMO

CÁLCULO DE PERFIS DE EXCITAÇÃO RAMAN DE SISTEMAS MOLECULARES EM FASE GASOSA UTILIZANDO A TEORIA DA RESPOSTA LINEAR

Palavras-chave: Espectroscopia Vibracional; Intensidades de Espalhamento; Ab Initio; Teoria da Polarizabilidade.

Neste trabalho, as intensidades Raman absolutas de moléculas em fase gasosa, descritas pela Teoria da Polarizabilidade de Placzek, foram investigadas usando modelos mecânico-quânticos *ab initio*. Foi escrito um programa (PLACZEK) para o cálculo numérico de frequências vibracionais, coordenadas normais e gradientes da polarizabilidade molecular, que são necessários para obter as intensidades Raman. Este programa controla programas de estrutura eletrônica quântica capazes de calcular polarizabilidades moleculares dependentes da frequência. As intensidades Raman de H₂O, NH₃, CH₄, C₂H₂ e C₆H₆ foram computadas com funções de onda HF, CASSCF, MP2, CC2 e CCSD utilizando funções de base de Dunning aug-cc-pV(D,T,Q)Z e bases PVTZ de Sadlej. Os resultados obtidos mostram que as intensidades Raman são muito influenciadas pela correlação eletrônica, sendo observadas diferenças que variam de 20 à 30% entre os resultados HF e os de modelos correlacionados. Alternativas para reduzir o custo computacional dos cálculos de intensidades Raman foram também propostas. Através do uso de simetria rotacional, como implementado no programa PLACZEK, reduz-se drasticamente o número de etapas durante o cálculo do gradiente da polarizabilidade, enquanto o uso de hessianas vibracionais nível HF na análise de coordenadas normais em todos os níveis de teoria mostrou-se suficiente para o cálculo preciso das intensidades. Finalmente, um estudo comparativo das atividades Raman computadas nos níveis de teoria Hartree-Fock e Dirac-Hartree-Fock foi realizado para avaliar a importância dos efeitos relativísticos sobre estas propriedades para as séries de calcogenetos de hidrogênio e hidretos de metais alcalino-terrosos. Os resultados mostraram diferenças que aumentam com o aumento do número atômico, chegando a 10% nas moléculas com núcleos mais pesados (SrH₂, H₂Te). Isto sugere fortemente a necessidade de se considerar estes efeitos em cálculos de propriedades Raman de moléculas contendo átomos do 5^o período em diante.

ABSTRACT

RAMAN EXCITATION PROFILES CALCULATION OF GASEOUS PHASE MOLECULAR SYSTEMS USING THE LINEAR RESPONSE THEORY

Keywords: Vibrational Spectroscopy; Scattering intensities; Ab Initio; Polarizability Theory.

In this work the absolute Raman intensities originating from gas phase molecules were investigated using *ab initio* quantum-mechanical methods within Placzek's Polarizability Theory. A program (PLACZEK) to numerically compute the vibrational frequencies, normal coordinates and the nuclear gradient of the molecular polarizability needed to evaluate the Raman intensities was written. This program works by driving quantum molecular electronic structure packages capable of computing frequency-dependent molecular polarizabilities. The Raman intensities of H_2O , NH_3 , CH_4 , C_2H_2 and C_6H_6 were computed for HF, CASSCF, MP2, CC2 and CCSD wavefunctions using Dunning's aug-cc-pV(D,T,Q)Z and Sadlej's PVTZ basis sets. The results obtained show that Raman intensities are strongly dependent of the inclusion of electronic correlation with differences large as 20-30% being observed between the HF results and the high correlated levels of theory. Alternatives to reduce the computational cost involved in the calculation of absolute Raman intensities were, also, investigated. It was determined that the use of rotational molecular symmetry, as implemented in PLACZEK, reduces drastically the number of steps needed to compute the nuclear gradient of the molecular polarizability, while the use of HF level vibrational Hessians for normal coordinate analysis at all theory levels showed to be suffice. Finally, a comparative study of Raman activities computed at the Hartree-Fock and Dirac-Hartree-Fock levels of theory was carried out aiming to assess the importance of relativistic effects on these properties for a series of hydrogen chalcogenides and earth-alkali hydrides. The results show increasing differences as the atomic number grows reaching large (10%) values for the heavy nuclei (SrH_2 , H_2Te) molecules. This strongly suggests the need to take into consideration these effects for the computations of the Raman properties of molecules containing atoms of the 5th row and beyond.

Sumário

Sumário	ix
1 INTRODUÇÃO	1
2 TEORIA	7
2.1 Intensidades Raman	7
2.2 Fator de Depolarização	8
2.3 Análise de Coordenadas Normais	9
2.4 Cálculo de Derivadas	10
2.5 Uso de Simetria	11
3 METODOLOGIA COMPUTACIONAL	14
3.1 Programa PLACZEK	14
3.1.1 Testes de confiabilidade	15
3.2 Deslocamento Cartesiano Atômico Usado na Construção dos Gradientes das Polarizabilidades	16
3.3 Aspectos Computacionais Referentes aos Programas Colaboradores	19
4 POLARIZABILIDADES E SEÇÕES DE CHOQUE RAMAN	21
4.1 Avaliação de Modelos <i>Ab Initio</i> no Cálculo de Polarizabilidades	21
4.2 Correlação Eletrônica em Coordenadas Normais de Vibração	22
4.3 Convergência de Funções de Base e Efeitos de Correlação Eletrônica em Perfis de Excitação Raman	23
4.4 Perfis de Excitação Raman do Benzeno	25
5 ATIVIDADES RAMAN RELATIVÍSTICAS	34
5.1 O Modelo Dirac-Hartree-Fock	34
5.2 Estudo Comparativo dos Modelos HF e DHF	35
6 CONCLUSÕES E SUGESTÕES	40

A	POLARIZABILIDADES DE H_2O, NH_3, CH_4 e H_2CO	43
B	ATIVIDADES DE ESPALHAMENTO RAMAN DE H_2O, NH_3, CH_4 e C_2H_2	48

Lista de Símbolos e Abreviaturas

CC2	modelo <i>Coupled Cluster Single and Double</i> aproximado
CC3	modelo <i>Coupled Cluster Single, Double and Triple</i> aproximado
CCD	<i>Coupled Cluster Double</i>
CCS	<i>Coupled Cluster Single</i>
CASPT2	<i>Complete Active Space Second-Order Perturbation Theory</i>
CASSCF	<i>Complete Active Space Self-Consistent Field</i>
CCSD	<i>Coupled Cluster Single and Double</i>
DFT	<i>Density Functional Theory</i>
DHF	<i>Dirac-Hartree-Fock</i>
HF	<i>Hartree-Fock</i>
MCSCF	<i>Multi-Configurational Self-Consistent Field</i>
MP2	<i>Moller-Plesset</i> de segunda ordem
Q_k	coordenada normal da k -ésima vibração
aug-cc-pVXZ	função de base <i>Augmented Correlation Consistent Polarized Valence X Zeta</i> , sendo X o número cardinal (X = D,T,Q,5 ...)
c	velocidade da luz
g_k	degenerescência da vibração normal k
h	constante de Planck
k_B	constante de Boltzmann
u	unidade de massa atômica
$\Delta\alpha$	anisotropia da polarizabilidade
$\Delta\alpha'$	derivada primeira da anisotropia da polarizabilidade com relação à uma coordenada de vibração
α	polarizabilidade
$\bar{\alpha}$	polarizabilidade média
$\bar{\alpha}'$	derivada primeira da polarizabilidade média com respeito à uma coordenada de vibração
γ	anisotropia da polarizabilidade (veja pg. 8)
δ	incremento em coordenada cartesiana atômica
ϵ_0	permissividade elétrica do vácuo
λ	comprimento de onda
ν	frequência (Hertz)
$\tilde{\nu}$	número de onda (cm^{-1})
ξ	coordenada cartesiana atômica
ρ	fator de depolarização (veja pg. 8)
σ	seção de choque
$(d\sigma/d\Omega)$	seção de choque diferencial
${}^\perp S^n(\pi/2)$	atividade de espalhamento Raman (definição pg. 16)
Ω	ângulo sólido

Lista de Tabelas

3.1	Derivadas geométricas de $\bar{\alpha}$ e $\Delta\alpha$ (em u.a.) e seções de choque sem o fator de frequência $\tilde{\nu}^4$ (em $\text{cm}^6\text{sr}^{-1}10^{48}$) calculados para HCl no nível CCSD/aug-cc-pVTZ. Os valores listados aqui foram obtidos pelo programa PLACZEK e também retirados do trabalho de Pecul e Rizzo [4].	16
3.2	Atividades Raman ${}^\perp S^n(\pi/2)$ (em $\text{\AA}^4\text{u}^{-1}$) e fatores de depolarização $\rho^\perp(\pi/2)$ (entre parênteses) calculados no nível HF/Sadlej. Os valores analíticos foram retirados da ref. [8] enquanto os numéricos foram calculados com o programa PLACZEK. Os números de onda vibracionais provêm do <i>NIST Chemistry Webbook</i> [11].	17
4.1	Diferenças percentuais em ${}^\perp S^n(\pi/2)$ ocasionadas pela ausência de correlação eletrônica na análise de coordenadas normais.	23
4.2	Diferenças percentuais médias ^a das atividades Raman de H ₂ O, NH ₃ , CH ₄ e C ₂ H ₂ calculadas com modelos correlacionados, em relação às atividades Raman nível HF. Todos os cálculos foram realizados com a função de base aug-cc-pVTZ.	26
4.3	Diferenças percentuais médias ^a entre as atividades Raman de H ₂ O, NH ₃ e C ₂ H ₂ , calculadas com funções de base aug-cc-pVTZ e aug-cc-pVQZ.	26
4.4	Diferenças percentuais médias ^a entre as atividades Raman de H ₂ O, NH ₃ e C ₂ H ₂ , calculadas com funções de base aug-cc-pVDZ e aug-cc-pVQZ.	26
4.5	Desvios percentuais das atividades Raman experimentais com relação às calculadas com modelos <i>ab initio</i> utilizando a base aug-cc-pVTZ.	27
4.6	Desvios percentuais das atividades Raman experimentais com relação às calculadas com modelos <i>ab initio</i> utilizando a base de Sadlej.	27
4.7	Diferenças percentuais entre as atividades de espalhamento Raman calculadas e experimentais. Estas diferenças foram calculadas usando as atividades de espalhamento de H ₂ O, NH ₃ , CH ₄ , CH ₃ D, CH ₂ D ₂ , CHD ₃ , CD ₄ , C ₂ H ₂ , C ₂ HD e C ₂ D ₂ . Há dois tipos de dados: Atividades Raman expressas em unidades absolutas (<i>abs</i>) e relativas (<i>rel</i>).	28

4.8	Seções de choque $^{\perp} (d\sigma/d\Omega)^n (\pi/2)$ de C_6H_6 e C_6D_6 (em $10^{-36}m^2sr^{-1}$) medidas em 488,0 nm. Além dos valores experimentais [12], as diferenças entre estes valores e os obtidos com modelos <i>ab initio</i> também são listados nas colunas de δ , que é definido como: $\delta_{HF/B_1} \equiv [(d\sigma/d\Omega)_{Exp} - (d\sigma/d\Omega)_{HF/B_1}]$, sendo $B_1 \equiv$ Sadlej e $B_2 \equiv$ aug-cc-pVDZ.	31
5.1	Diferenças percentuais observadas em $^{\perp}S^n(\pi/2; \lambda)$ de SrH_2 , em função do tamanho do deslocamento atômico δ usado no cálculo de derivadas da polarizabilidade molecular. Os valores mostrados abaixo são obtidos fazendo $\frac{ ^{\perp}S^n(\delta=10^{-4}) - ^{\perp}S^n(\delta_i) }{^{\perp}S^n(\delta=10^{-4})} \times 100\%$, sendo δ_i um dos valores de δ abaixo listados. . .	37
5.2	Atividades Raman $^{\perp}S^n(\pi/2; \lambda)$ de compostos dos grupos 2 e 16. Os valores nesta tabela são lidos da seguinte forma: $^{\perp}S^n(\pi/2)_{HF} (\delta_{DHF})$, sendo $\delta_{DHF} = [^{\perp}S^n(\pi/2)_{DHF} - ^{\perp}S^n(\pi/2)_{HF}]$; Os subscritos (ex. <i>HF</i>) referem-se ao modelo usado para computar esta propriedade.	38
A.1	Polarizabilidades médias, $\bar{\alpha}$, e anisotropias das polarizabilidades, $\Delta\alpha$, de H_2O	43
A.2	Polarizabilidades médias e anisotropias das polarizabilidades de NH_3	44
A.3	Polarizabilidades médias de CH_4	45
A.4	Polarizabilidades médias e anisotropias das polarizabilidades de H_2CO	46
B.1	Atividades Raman $^{\perp}S^n(\pi/2)$ (em $\text{\AA}^4u^{-1}$) e fatores de depolarização $\rho^{\perp}(\pi/2)$ (entre parênteses) de H_2O medidos em 514,5 nm.	49
B.2	Atividades Raman $^{\perp}S^n(\pi/2)$ (em $\text{\AA}^4u^{-1}$) e fatores de depolarização $\rho^{\perp}(\pi/2)$ (entre parênteses) de NH_3 medidos em 514,5 nm.	50
B.3	Atividades Raman $^{\perp}S^n(\pi/2)$ (em $\text{\AA}^4u^{-1}$) e fatores de depolarização $\rho^{\perp}(\pi/2)$ (entre parênteses) de C_2H_2 medidos em 514,5 nm.	51
B.4	Atividades Raman $^{\perp}S^n(\pi/2)$ (em $\text{\AA}^4u^{-1}$) e fatores de depolarização $\rho^{\perp}(\pi/2)$ (entre parênteses) de C_2D_2 medidos em 514,5 nm.	52
B.5	Atividades Raman $^{\perp}S^n(\pi/2)$ (em $\text{\AA}^4u^{-1}$) e fatores de depolarização $\rho^{\perp}(\pi/2)$ (entre parênteses) de C_2HD medidos em 514,5 nm.	53
B.6	Atividades Raman $^{\perp}S^n(\pi/2)$ (em $\text{\AA}^4u^{-1}$) de CH_4 medidos em 488,0 nm.	54
B.7	Atividades Raman $^{\perp}S^n(\pi/2)$ (em $\text{\AA}^4u^{-1}$) de CD_4 medidos em 488,0 nm.	55
B.8	Atividades Raman $^{\perp}S^n(\pi/2)$ (em $\text{\AA}^4u^{-1}$) e fatores de depolarização $\rho^{\perp}(\pi/2)$ (entre parênteses) de CH_3D medidos em 488,0 nm.	56
B.9	Atividades Raman $^{\perp}S^n(\pi/2)$ (em $\text{\AA}^4u^{-1}$) e fatores de depolarização $\rho^{\perp}(\pi/2)$ (entre parênteses) de CHD_3 medidos em 488,0 nm.	57

B.10 Atividades Raman $^{\perp}S^n(\pi/2)$ (em $\text{\AA}^4\text{u}^{-1}$) e fatores de depolarização $\rho^{\perp}(\pi/2)$ (entre parênteses) de CH_2D_2 medidos em 488,0 nm.	58
---	----

Lista de Figuras

3.1	Diagrama mostrando a seqüência de tarefas executadas pelo programa PLACZEK para o cálculo de um espectro Raman.	15
3.2	Dependência do desvio percentual das atividades Raman de H ₂ O com o deslocamento cartesiano usado na diferenciação das polarizabilidades.	18
4.1	Dependência das atividades de espalhamento Raman $^{\perp}S^n(\pi/2)$ de H ₂ O com relação à energia de radiação incidente ν_0 ($1 \text{ eV} = 8065,5 \text{ cm}^{-1}$).	28
4.2	Dependência das atividades de espalhamento Raman $^{\perp}S^n(\pi/2)$ das duas bandas mais fortes de NH ₃ (ν_1 e ν_3) com relação à energia de radiação incidente ν_0	29
4.3	Dependência das atividades de espalhamento Raman $^{\perp}S^n(\pi/2)$ das duas bandas mais fortes de CH ₄ (ν_1 e ν_3) com relação à energia de radiação incidente ν_0	29
4.4	Dependência das atividades de espalhamento Raman $^{\perp}S^n(\pi/2)$ de C ₂ H ₂ com relação à energia de radiação incidente ν_0	30
4.5	Perfis de excitação Raman das bandas fundamentais mais fortes de C ₆ H ₆ . . .	32

Capítulo 1

INTRODUÇÃO

Cronologicamente, o efeito Raman foi previsto em 1923 por Smekal [1], descoberto experimentalmente em 1928 por Raman [2] e finalmente descrito teoricamente em 1934 por Placzek [3]. Dentro da teoria de Placzek [4], a intensidade de cada banda ativa no Raman está relacionada ao quadrado da derivada primeira da polarizabilidade, tomada em relação à respectiva coordenada normal da vibração envolvida na transição.¹ Atualmente, implementações computacionais para o cálculo de intensidades Raman tornaram-se comuns em pacotes de química quântica [5–7], onde esta propriedade é obtida através de modelos *ab initio* ou através da Teoria do Funcional de Densidade. No entanto, para simplificar o cálculo destas intensidades, o procedimento adotado por estes programas aproxima as polarizabilidades dependentes da frequência (*dinâmicas*) pelo limite estático, permitindo que os modelos químico-quânticos independentes do tempo já implementados nestes pacotes sejam usados no cálculo desta propriedade. Por outro lado, o número de programas capazes de obter intensidades Raman a partir de polarizabilidades dinâmicas [8, 9], assim como o número de estudos computacionais publicados sobre esta propriedade, ainda é bastante limitado. No que diz respeito ao cálculo de intensidades Raman dinâmicas, surgiu em 1994 [10] a primeira metodologia e implementação computacional para o cálculo *ab initio* níveis Hartree-Fock e MCSCF desta propriedade. Pelo procedimento descrito, as polarizabilidades dinâmicas são obtidas através das funções de resposta linear [11, 12] destes modelos enquanto que suas derivadas geométricas² (das polarizabilidades) são construídas numericamente. Dentre as observações e conclusões relatadas pelos autores, duas em particular estão estritamente relacionadas ao presente trabalho: (1) Verificação de uma grande demanda por funções de base de alta qualidade em cálculos desta natureza, onde os autores acreditam serem necessárias funções tipo aug-cc-pVTZ para que os valores experimentais possam ser reproduzidos com

¹ Além das derivadas da polarizabilidade molecular, as intensidades Raman dependem também da frequência de vibração e da frequência da luz incidente usada na medição do espectro.

² Derivadas em relação às coordenadas nucleares.

grande precisão e (2) Atribuição à falta da inclusão completa da correlação eletrônica como sendo uma das causas de discrepância entre resultados teóricos e experimentais, uma vez que todos os cálculos foram realizados no nível HF. Estes dois aspectos, apontados como os principais requisitos teóricos não tratados naquele trabalho (sendo o terceiro a anarmonicidade) foram posteriormente estudados em moléculas diatômicas (N_2 , CO, HF, HCl e Cl_2) no nível de teoria CCSD com bases (d)-aug-cc-pV(D,T,Q,5)Z e CC3 com (d)-aug-cc-pVTZ [13, 14]. Como consequência, houve uma melhora substancial na concordância entre os valores calculados e os observados experimentalmente. No caso de moléculas poliatômicas, os primeiros cálculos correlacionados surgem com o trabalho de Neugebauer *et al.* [15], publicado em Novembro de 2002, onde as intensidades absolutas de dez moléculas pequenas são obtidas com os modelos *ab initio* HF, CASSCF, CC2 e CCSD, além dos funcionais de densidade BP86 e B3LYP. Na avaliação global destes modelos, tomando como critério a concordância com os valores experimentais, o modelo CASSCF aparece como o mais promissor, exibindo um desvio médio de 6,3%, seguido pelo CCSD que apresenta um desvio de 19,1%. O modelo CC2 aparece em último nesta avaliação, com 35,3% de desvio, sendo considerado pelos autores como uma aproximação insatisfatória do modelo CCSD no que diz respeito ao cálculo de derivadas de polarizabilidades. Pouco tempo depois, Vidal e Vazquez [16], avaliando os modelos HF, MP2 e CCSD com funções de Sadlej e aug-cc-pVTZ, observaram que o modelo MP2 apresenta um comportamento similar ao verificado para o CC2, produzindo intensidades de qualidade inferior às calculadas com o modelo HF. Tal comportamento (exibido pelo modelo MP2) já havia sido relatado em cálculos desta propriedade para moléculas diatômicas [17], onde as intensidades derivadas do modelo HF aproximaram-se mais do experimental disponível. Também foi mostrado no trabalho de Vidal e Vazquez que as intensidades calculadas com funções de base aug-cc-pVTZ reproduzem melhor os valores experimentais que as obtidas com a base de Sadlej, no entanto, os autores recomendaram o uso da última devido ao melhor compromisso apresentado entre a exatidão e a demanda por recursos computacionais. Halls e Schlegel [18], em um estudo comparativo de intensidades Raman estáticas envolvendo doze moléculas pequenas, também constataram que as funções aug-cc-pVTZ produzem intensidades de qualidade superior as bases de Sadlej, no entanto os autores também sugeriram o uso das funções de Sadlej, devido ao excelente compromisso entre o custo computacional e a qualidade dos resultados obtidos.

Além da contribuição da correlação sobre os elétrons de valência, também já fora alvo de estudos a importância da correlação dos elétrons internos sobre as intensidades Raman. Em moléculas diatômicas, cálculos CCSD e CC3 com funções aug-cc-pVTZ e aug-cc-pCVTZ foram comparados [13, 14] mostrando que a correlação de elétrons internos exerce pouca influência sobre as intensidades Raman, permitindo que cálculos com similar exatidão e

computacionalmente mais baratos sejam executados. Em sistemas poliatômicos, estudos realizados para H_2O e NH_3 no nível CCSD [16] também com funções aug-cc-pVTZ e aug-cc-pCVTZ confirmam que este tipo de correlação afeta pouco as intensidades Raman absolutas.

Avanços significativos no cálculo das derivadas primeira de polarizabilidades dinâmicas foram introduzidos por Quinet e Champagne [19, 20] ao desenvolverem o formalismo para obtê-las analiticamente dentro do nível HF dependente do tempo, tendo implementado estas em uma versão do pacote GAMESS [5] privada. Os resultados analíticos destes autores para H_2O e NH_3 , comprovaram a qualidade dos nossos resultados numéricos alcançados para estas moléculas [16], validando a metodologia desenvolvida para o cálculo dos gradientes das polarizabilidades a qual possui qualidade comparável à analítica para o modelo TDHF [20].

Outro aspecto já abordado em estudos anteriores trata das diferenças entre as intensidades Raman derivadas de polarizabilidades estáticas e dinâmicas, onde van Caillie e Amos [21] quantificaram os desvios ocorridos nestas duas situações para um conjunto de dez moléculas pequenas, formadas por hidrogênio e átomos do segundo período (e enxofre), utilizando os modelos HF e DFT. Apesar das diferenças entre os resultados estáticos e dinâmicos serem de cerca de 15%, os autores não puderam demonstrar que as intensidades dinâmicas HF e DFT são de maior exatidão (com relação aos valores medidos) que as correspondentes estáticas. Considerando o que já fora exposto, sabe-se agora de trabalhos posteriores ao de van Caillie e Amos que estes modelos não são os mais bem sucedidos em cálculos desta propriedade para compostos com esta composição, sugerindo que a correlação eletrônica de alto nível tem um papel mais importante que o uso de gradientes de polarizabilidades *dinâmicas* na descrição das intensidades Raman absolutas.

Como último aspecto teórico estudado no cálculo de intensidades Raman em fase gasosa, estão o estudo comparativo entre os modelos Hartree-Fock e seu correspondente relativístico Dirac-Hartree-Fock, apresentado em 2003 por Pecul e Rizzo [22], onde haletos de hidrogênio (HX , $\text{X}=\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) e dihalogênios (X_2 , $\text{X}=\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) tiveram suas intensidades computadas em seis comprimentos de onda da luz incidente com valores variando entre 1064,0 e 351,1 nm e também no limite estático. Neste trabalho, as diferenças observadas nas derivadas geométricas das polarizabilidades níveis HF e DHF são inferiores à 1% nas moléculas mais leves, no entanto, os compostos de bromo e iodo apresentam diferenças superiores à 10%, mostrando que a estrutura eletrônica produzida pelo modelo DHF sofre grandes alterações em relação à HF em sistemas contendo átomos pesados e portanto, o modelo utilizado no cálculo das intensidades de compostos contendo Br e I deve considerar também aspectos relacionados à relatividade.

No que se refere ao cálculo de intensidades Raman dinâmicas de sistemas em fase gasosa, os estudos aqui revisados constituem as principais contribuições e avanços dados ao cálculo

deste tipo de intensidade, durante o período de 1994 até o presente, que demonstram um interesse crescente no estudo desta propriedade neste nível bem como a escassez de pacotes computacionais capazes de obter este tipo de intensidade. A alternativa formulada neste trabalho para expandir os estudos já realizados foi o desenvolvimento de um programa que dirige todas as etapas de cálculo necessárias para obter as intensidades Raman em níveis arbitrários de teoria. Este programa, denominado PLACZEK, comanda programas como o DALTON [9] e o DIRAC [23], onde as polarizabilidades dinâmicas podem ser calculadas por modelos *ab initio*. Assim, com o auxílio destes programas, desenvolveu-se um estudo teórico bastante amplo de propriedades Raman dinâmicas derivadas de modelos *ab initio* que será tratado ao longo deste texto.

Objetivos

O objetivo deste estudo é o cálculo das intensidades das bandas fundamentais do espectro Raman vibracional de sistemas gasosos, verificando a dependência destas com a frequência da luz usada para produzir o espectro, o que é conhecido como *perfil de excitação Raman*, sendo definido para cada um dos modos ativos no Raman. Para tanto, as intensidades são modeladas pela Teoria da Polarizabilidade de Placzek, de maneira que os esforços empenhados aqui são dirigidos à geração de funções de onda por modelos *ab initio* obtendo delas as propriedades que são pertinentes ao cálculo de intensidades no modelo de Placzek. Os aspectos abordados neste trabalho são:

- Correlação dos Elétrons de Valência: através da comparação das previsões do modelo HF com as dos modelos CASSCF, MP2, CC2 e CCSD.
- Funções de Base: avaliando a convergência das intensidades dentro da série aug-cc-pV(D,T,Q)Z e também comparando os resultados provenientes destas bases com os obtidos com bases de Sadlej.
- Efeitos Relativísticos: os modelos HF e seu correspondente relativístico, DHF, são usados no cálculo de quantidades relacionadas às intensidades e as diferenças observadas entre os dois modelos são estudadas em função do aumento do número atômico do átomo central em hidretos de metais alcalino-terrosos e em calcogenetos.

A partir do estudo destes três fatores é determinada a influência e a importância de cada um sobre as intensidades calculadas, sendo estabelecida uma escala de importância entre eles.

Referências Bibliográficas

- [1] Smekal, A. *Naturwiss* **1923**, *11*, 873.
- [2] Raman, C. V.; Krishnan, K. S. *Nature* **1928**, *121*, 501.
- [3] Placzek, G. *Handbuch der Radiologie*; edited by E. Marx (Akademische Verlagsgesellschaft): Leipzig, Vol. 6, p.205, 1934.
- [4] 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.
- [5] Schmidt, M. W.; Baldrige, K. K.; Boatz, J. A.; Elbert, S. T.; Gordon, M. S.; Jensen, J. H.; Koseki, S.; Matsunaga, N.; Nguyen, K. A.; Su, S.; Windus, T. L.; Dupuis, M.; Montgomery, J. A. *J. Comput. Chem.* **1993**, *14*, 1347.
- [6] Gaussian 98.; Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; B.Schlegel, H.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Zakrzewski, V. G.; Montgomery, J. A.; Jr.; Stratmann, R. E.; Burant, J. C.; Dapprich, S.; Millam, J. M.; Daniels, A. D.; Kudin, K. N.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Tomasi, J.; Barone, V.; Cossi, M.; Cammi, R.; Mennucci, B.; Pomelli, C.; Adamo, C.; Clifford, S.; Ochterski, J.; Petersson, G. A.; Ayala, P. Y.; Cui, Q.; Morokuma, K.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Cioslowski, J.; Ortiz, J. V.; Baboul, A. G.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Gomperts, R.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Andres, J. L.; Gonzalez, C.; Head-Gordon, M.; Replogle, E. S.; ; Pople, J. A. *Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2001*.
- [7] Velde, G. T.; Bickelhaupt, F. M.; Baerends, E. J.; Guerra, C. F.; Gisbergen, S. J. A. V.; Snijders, J. G.; Ziegler, T. *J. Comput. Chem.* **2001**, *22*, 931.
- [8] "CADPAC: The Cambridge Analytic Derivatives Package Issue 6, Cambridge, 1995. A suite of quantum chemistry programs developed by R. D. Amos with contributions from I. L. Alberts, J. S. Andrews, S. M. Colwell, N. C. Handy, D. Jayatilaka, P. J. Knowles, R. Kobayashi, K. E. Laidig, G. Laming, A. M. Lee, P. E. Maslen, C. W. Murray, J. E. Rice, E. D. Simandiras, A. J. Stone ,M.-D. Su and D. J. Tozer.", .
- [9] Helgaker, T.; Jensen, H. J. A.; Joergensen, P.; Olsen, J.; Ruud, K.; Aagren, H.; Auer, A.; Bak, K.; Bakken, V.; Christiansen, O.; Coriani, S.; Dahle, P.; Dalskov, E. K.; Enevoldsen, T.; Fernandez, B.; Haettig, C.; Hald, K.; Halkier, A.; Heiberg, H.; Hettrema, H.; Jonsson, D.; Kirpekar, S.; Kobayashi, R.; Koch, H.; Mikkelsen, K. V.; Norman, P.; Packer, M. J.; Pedersen, T. B.; Ruden, T. A.; Sanchez, A.; Saue, T.; Sauer, S. P. A.; Schimmelpfennig, B.;

- Sylvester-Hvid, K. O.; Taylor, P. R.; Vahtras, O. *Dalton release 1.2.1 (2001), an electronic structure program University of Oslo, Norway.*
- [10] Helgaker, T.; Ruud, K.; Bak, K. L.; Jorgensen, P.; Olsen, J. *Faraday Disc.* **1994**, *99*, 165.
- [11] Olsen, J.; Jorgensen, P. *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 3235.
- [12] Jorgensen, P.; Jensen, H. J. A. *J. Chem. Phys.* **1988**, *89*, 3654.
- [13] Pecul, M.; Rizzo, A. *J. Chem. Phys.* **2002**, *116*, 1259.
- [14] Pecul, M.; Coriani, S. *Chem. Phys. Lett.* **2002**, *355*, 327.
- [15] Neugebauer, J.; Reiher, M.; Hess, B. A. *J. Chem. Phys.* **2002**, *117*, 8623.
- [16] Vidal, L. N.; Vazquez, P. A. *Quim. Nova* **2003**, *26*, 507.
- [17] Oddershede, J.; Svendsen, E. N. *Chem. Phys.* **1982**, *64*, 359.
- [18] Halls, M. D.; Schlegel, H. B. *J. Chem. Phys.* **1999**, *111*, 8819.
- [19] Quinet, O.; Champagne, B. *J. Chem. Phys.* **2001**, *115*, 6293.
- [20] Quinet, O.; Champagne, B.; Kirtman, B. *J. Comp. Chem.* **2001**, *22*, 1920.
- [21] Caillie, C. V.; Amos, R. D. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2000**, *2*, 2123.
- [22] Pecul, M.; Rizzo, A. *Chem. Phys. Lett.* **2003**, *370*, 578.
- [23] Saue, T.; Bakken, V.; Enevoldsen, T.; Helgaker, T.; Jensen, H. J. A.; Laerdahl, J.; Ruud, K.; Thyssen, J.; Visscher, L. "DIRAC, a relativistic ab initio electronic structure program , Release 3.2 (2000)", .

Capítulo 2

TEORIA

Este capítulo tem por objetivo apresentar o modelo teórico adotado para descrever as intensidades das bandas fundamentais no espectro Raman vibracional produzido por moléculas em fase gasosa. As fórmulas para o cálculo das intensidades e fatores de depolarização, que serão apresentadas a seguir, têm como base teórica um modelo onde o feixe luminoso é descrito classicamente, o sistema espalhador é quântico e conseqüentemente, a interação luz-molécula é feita através da teoria de perturbação. Como as intensidades são obtidas dentro da teoria da polarizabilidade de Placzek [1], os autoestados estacionários ψ e a polarizabilidade $\alpha(\nu_0)$, computada na frequência ν_0 , irão depender somente das coordenadas dos núcleos e portanto a determinação das intensidades necessitará apenas das constantes de força nucleares e das polarizabilidades como função da geometria molecular. No entanto, a expressão produzida terá validade apenas quando a frequência do feixe incidente for muito maior que as frequências vibracionais e muito menor que as frequências das transições eletrônicas [2]. Evidentemente, todas estas exigências são atendidas pelos sistemas que foram escolhidos para a realização deste estudo.

2.1 Intensidades Raman

Uma vez que a intensidade da luz espalhada depende não somente do centro espalhador mas também do fluxo de radiação incidente, uma maneira mais conveniente de expressá-la consiste em usar as seções de choque moleculares σ , sendo definidas implicitamente por:

$$I^s(Js^{-1}) = \mathcal{I}^i(Js^{-1}m^{-2})\sigma(m^2) \quad (2.1)$$

As quantidades I^s e $\mathcal{I}^i$ correspondem, respectivamente, à intensidade da luz espalhada e à irradiância do feixe incidente. Entre parênteses estão as unidades SI de I^s e $\mathcal{I}^i$. Devido à

dependência existente na seção de choque com relação à geometria de observação, costuma-se exprimi-la na forma diferencial ($d\sigma/d\Omega$), permitindo assim que a seção de choque relativa à uma direção particular, contida em um ângulo sólido Ω_a abrangendo um feixe cônico de radiação espalhada, seja calculada a partir da integração em Ω :

$$\sigma_{\Omega_a} = \int_{\Omega_a} \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right) d\Omega \quad (2.2)$$

A expressão para a seção de choque diferencial do espalhamento Raman Stokes vibracional utilizada neste trabalho é dada por [2]:

$$\perp \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_k^n (\pi/2) = \left(\frac{\pi^2}{\epsilon_0^2} \right) \frac{(\tilde{\nu}_0 - \tilde{\nu}_k)^4}{(1 - \exp(-hc\tilde{\nu}_k/k_B T))} \frac{h}{8\pi^2 c \tilde{\nu}_k} \left(\frac{45(\bar{\alpha}'_k)^2 + 7(\Delta\alpha'_k)^2}{45} \right) g_k \quad (2.3)$$

O índice $\perp$ indica que a radiação incidente é linearmente polarizada e sua direção de polarização é perpendicular ao *plano espalhador*. O plano espalhador é o plano que contém a direção de propagação da radiação incidente e a direção de observação. O índice n informa que a radiação espalhada é medida sem o uso de polarizadores. Os termos $\tilde{\nu}_0$ e $\tilde{\nu}_k$ correspondem, respectivamente, aos números de onda da luz incidente e da k -ésima vibração normal e g_k é a degenerescência desta vibração. As quantidades $\bar{\alpha}'_k$ e $\Delta\alpha'_k$ são as derivadas da *polarizabilidade média*, $\bar{\alpha}$, e da *anisotropia da polarizabilidade*¹, $\Delta\alpha$, com relação à coordenada normal Q_k . As polarizabilidades $\bar{\alpha}$ e $\Delta\alpha$ por sua vez, relacionam-se com as componentes da polarizabilidade molecular α na seguinte forma:

$$\begin{aligned} \bar{\alpha} &= \frac{1}{3} \{ \alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz} \} \\ (\Delta\alpha)^2 &= \frac{1}{2} [(\alpha_{xx} - \alpha_{yy})^2 + (\alpha_{yy} - \alpha_{zz})^2 + (\alpha_{zz} - \alpha_{xx})^2 + 6(\alpha_{xy}^2 + \alpha_{xz}^2 + \alpha_{yz}^2)] \end{aligned} \quad (2.4)$$

2.2 Fator de Depolarização

Define-se o *fator de depolarização*², ρ , como a razão entre a intensidade da luz espalhada polarizada perpendicularmente à direção do campo elétrico incidente e a intensidade da luz espalhada polarizada paralelamente à este campo [4]. Para o tipo de radiação incidente considerada neste capítulo, o fator de depolarização correspondente possui a seguinte

¹A IUPAC recomenda o uso de γ [3] para representar esta quantidade, no entanto optou-se por $\Delta\alpha$ para evitar ambiguidade em virtude de γ também ser usada para representar a segunda hiperpolarizabilidade.

²A tradução do termo em Inglês *depolarization ratio* para o Português foi obtida no livro *Fundamentos da Espectroscopia Raman e no Infravermelho* [4] do professor do IQ/USP Oswaldo Sala.

expressão [2]:

$$\rho_k^\perp(\pi/2) = \frac{{}^\perp(I^s)_k^\parallel(\pi/2)}{{}^\perp(I^s)_k^\perp(\pi/2)} = \frac{3(\Delta\alpha'_k)^2}{45(\bar{\alpha}'_k)^2 + 4(\Delta\alpha'_k)^2} \quad (2.5)$$

Medidas de polarização das intensidades Raman são bastante freqüentes e particularmente úteis durante o processo de atribuição das bandas espectrais, uma vez que elas permitem identificar um modo de vibração como sendo de espécie totalmente simétrica ou não. No caso das vibrações que não pertencem à espécie totalmente simétrica do grupo pontual molecular, $\bar{\alpha}'_k$ é igual à zero e portanto o fator de depolarização $\rho_k^\perp(\pi/2)$ tem o valor de 3/4.

2.3 Análise de Coordenadas Normais

Em virtude da demanda por coordenadas normais e freqüências harmônicas no cálculo do espectro Raman, a análise de coordenadas normais constitui uma das etapas necessárias para obter este tipo de espectro. Na metodologia utilizada neste trabalho, os osciladores são formados na base de coordenadas cartesianas de N átomos, $\{\xi\}$, e então desacoplados através da resolução do determinante secular [5]

$$\begin{vmatrix} f_{11} - \lambda & f_{12} & \cdots & f_{1 \ 3N} \\ f_{21} & f_{22} - \lambda & \cdots & f_{2 \ 3N} \\ \vdots & & \ddots & \vdots \\ f_{3N \ 1} & \cdots & & f_{3N \ 3N} - \lambda \end{vmatrix} = 0 \quad (2.6)$$

onde cada elemento f_{ij} corresponde à componente ij da matriz de constantes de força ponderadas em massa ($\mathbf{F}_W$):

$$f_{ij} = \left(\frac{\partial^2 E}{\partial \xi_i \partial \xi_j \sqrt{m_i m_j}} \right) \quad (2.7)$$

Fazendo-se a diagonalização de $\mathbf{F}_W$, chega-se às coordenadas normais e aos seus correspondentes autovalores λ , que estão relacionados aos números de onda $\tilde{\nu}$ por:

$$\tilde{\nu}_k = \sqrt{\frac{\lambda_k}{4\pi^2 c^2}} \quad (2.8)$$

2.4 Cálculo de Derivadas

Esta seção destina-se à descrever o procedimento utilizado para calcular a hessiana de energia e o gradiente da polarizabilidade molecular nos níveis de teoria HF, CASSCF, MP2, CC2 e CCSD. Uma vez que o programa desenvolvido não lida com a resolução da equação de onda da parte eletrônica, esta tarefa é então delegada à outro programa com esta capacidade. Em se tratando da matriz de constantes de força, existem dois caminhos distintos para obtê-la, que dependem do nível de teoria em questão. São eles:

- HF e CASSCF: nestes casos, a hessiana é analítica, sendo calculada pelo programa de estrutura eletrônica DALTON [6] e posteriormente lida pelo programa PLACZEK.
- MP2, CC2 e CCSD: devido a ausência de hessianas analíticas, os gradientes analíticos da energia são calculados com o DALTON e derivados numericamente pelo programa PLACZEK, sendo cada elemento ij da matriz hessiana aproximado por [7]:

$$\left(\frac{\partial^2 E}{\partial \xi_i \partial \xi_j} \right) \approx \frac{\left(\frac{\partial E}{\partial \xi_i} \right)^{\xi_j + \delta} - \left(\frac{\partial E}{\partial \xi_i} \right)^{\xi_j - \delta}}{2\delta} \quad (2.9)$$

onde δ representa um incremento na coordenada cartesiana atômica ξ_j e $(\partial E / \partial \xi_i)^{\xi_j \pm \delta}$ é a componente ξ_i do gradiente da energia computado em uma geometria que difere da de equilíbrio em ξ_j , o qual foi incrementado de $\pm \delta$.

Com respeito aos gradientes da polarizabilidade, devido a ausência de programas que permitam o cálculo desta propriedade, utiliza-se de diferenciação numérica das polarizabilidades dinâmicas para estimar estes gradientes:

$$\alpha'_{mn, \xi_i} \equiv \left(\frac{\partial \alpha_{mn}}{\partial \xi_i} \right) \approx \frac{[a_{mn}]^{\xi_i + \delta} - [a_{mn}]^{\xi_i - \delta}}{2\delta} \quad (2.10)$$

em que $m, n = x, y$ or z e $[a_{mn}]^{\xi_i \pm \delta}$ simboliza α_{mn} em uma geometria deformada. Com isto chega-se ao gradiente de α_{mn} na base cartesiana:

$$\nabla_{\xi} \alpha_{mn} = \left(\alpha'_{mn, x_1}; \alpha'_{mn, y_1}; \cdots \alpha'_{mn, z_N} \right) \quad (2.11)$$

que é em seguida projetado sobre cada coordenada normal utilizando vetores unitários $\mathbf{Q}_k$ que fornecem, cada um deles, a direção da vibração identificada pelo índice k , isto é:

$$\left(\frac{\partial \alpha_{mn}}{\partial Q_k} \right) = [\nabla_{\xi} \alpha_{mn}] \cdot \mathbf{Q}_k \quad (2.12)$$

Alternativamente, as polarizabilidades dependentes da frequência ν_0 podem também ser geradas por expansões em ν_0 [8]:

$$\alpha_{mn}(\nu_0) = \sum_{j=0}^{\infty} \nu_0^{2j} D_{mn}(2j) \quad (2.13)$$

sendo cada coeficiente $D_{mn}(2j)$ chamado de $2j$ -ésimo coeficiente de dispersão da componente mn de α . Para o cálculo de perfis de excitação Raman, que requer o conhecimento das polarizabilidades em um grande número de frequências, o uso de coeficientes de dispersão constitui a maneira mais natural de tratar este problema. Por outro lado, tais coeficientes são computacionalmente mais caros que as polarizabilidades em si, e por consequência, seu uso torna-se inviável em sistemas descritos por um número bastante elevado de funções de base.

2.5 Uso de Simetria

No caso de moléculas contendo dois ou mais átomos simetricamente equivalentes (via rotação), ou seja, contendo átomos de mesmo número atômico e massa isotópica cujo vetor posicional de um possa ser transformado no do outro por meio operações de rotação, o programa PLACZEK permite que as derivadas associadas à átomos nesta situação sejam calculadas apenas para um deles, sendo as derivadas dos demais geradas através de transformações unitárias. Para descrever como estas derivadas são obtidas, suponhamos que A e B sejam átomos simetricamente equivalentes e que $\mathbf{A}$ e $\mathbf{B}$ sejam seus vetores de posição e que $\mathbf{R}$ seja uma matriz unitária com a seguinte propriedade: $\mathbf{B} = \mathbf{R}\mathbf{A}$. Então, a porção do gradiente de $\bar{\alpha}$ associada ao átomo B

$$\bar{\alpha}'(\mathbf{B}) \equiv \begin{bmatrix} \frac{\partial \bar{\alpha}}{\partial x_B} \\ \frac{\partial \bar{\alpha}}{\partial y_B} \\ \frac{\partial \bar{\alpha}}{\partial z_B} \end{bmatrix} \quad (2.14)$$

será obtida a partir de $\bar{\alpha}'(\mathbf{A})$ através da transformação $\bar{\alpha}'(\mathbf{B}) = \mathbf{R}\bar{\alpha}'(\mathbf{A})$. Analogamente, $\Delta\alpha'(\mathbf{B}) = \mathbf{R}\Delta\alpha'(\mathbf{A})$. A fim de gerar a porção da hessiana relativa aos átomos B e D

$$\mathbf{f}_{\mathbf{BD}} \equiv \begin{bmatrix} \frac{\partial^2 E}{\partial x_B \partial x_D} & \frac{\partial^2 E}{\partial x_B \partial y_D} & \frac{\partial^2 E}{\partial x_B \partial z_D} \\ \frac{\partial^2 E}{\partial y_B \partial x_D} & \frac{\partial^2 E}{\partial y_B \partial y_D} & \frac{\partial^2 E}{\partial y_B \partial z_D} \\ \frac{\partial^2 E}{\partial z_B \partial x_D} & \frac{\partial^2 E}{\partial z_B \partial y_D} & \frac{\partial^2 E}{\partial z_B \partial z_D} \end{bmatrix} \quad (2.15)$$

partindo de $\mathbf{f}_{\mathbf{AC}}$, a matriz $\mathbf{R}$ deve possuir a seguinte propriedade $\mathbf{B} = \mathbf{R}\mathbf{A}$ e $\mathbf{D} = \mathbf{R}\mathbf{C}$. Neste caso, a transformação será dada por: $\mathbf{f}_{\mathbf{BD}} = \mathbf{R}\mathbf{f}_{\mathbf{AC}}\mathbf{R}^\dagger$.

Referências Bibliográficas

- [1] Placzek, G. *The Rayleigh and Raman Scattering*; United States Atomic Energy Commision: Lawrence Radiation Laboratory, University of California, Livermore, California, UCRL Translation No. 526 (L), Physics, 1959.
- [2] Long, D. A. *Raman Spectroscopy*; McGraw-Hill: New York, 1977.
- [3] Schrader, B.; Moore, D. *Pure and Appl. Chem.* **1997**, 69(7), 1451.
- [4] Sala, O. *Fundamentos da Espectroscopia Raman e no Infravermelho*; Editora UNESP: São Paulo, 1995.
- [5] Wilson, Jr., E. B.; Decius, J. C.; Cross, P. C. *Molecular Vibrations, The Theory of Infrared and Raman Vibrational Spectra*; Dover Publications, Inc.: New York, 1980.
- [6] Helgaker, T.; Jensen, H. J. A.; Joergensen, P.; Olsen, J.; Ruud, K.; Aagren, H.; Auer, A.; Bak, K.; Bakken, V.; Christiansen, O.; Coriani, S.; Dahle, P.; Dalskov, E. K.; Enevoldsen, T.; Fernandez, B.; Haettig, C.; Hald, K.; Halkier, A.; Heiberg, H.; Hettema, H.; Jonsson, D.; Kirpekar, S.; Kobayashi, R.; Koch, H.; Mikkelsen, K. V.; Norman, P.; Packer, M. J.; Pedersen, T. B.; Ruden, T. A.; Sanchez, A.; Saue, T.; Sauer, S. P. A.; Schimmelpfennig, B.; Sylvester-Hvid, K. O.; Taylor, P. R.; Vahtras, O. *Dalton release 1.2.1 (2001), an electronic structure program University of Oslo, Norway*.
- [7] Hamming, R. W. *Numerical Methods for Scientists and Engineers*; Dover Publications, Inc.: New York, 1986.
- [8] Hättig, C.; Christiansen, O.; Joergensen, P. *J. Chem. Phys.* **1997**, 107, 10592.

Capítulo 3

METODOLOGIA COMPUTACIONAL

3.1 Programa PLACZEK

O programa PLACZEK foi desenvolvido para o cálculo de intensidades absolutas do espalhamento Raman vibracional, produzido por moléculas em fase gasosa, utilizando a teoria da polarizabilidade de Placzek [1]. A principal qualidade deste programa vem da capacidade de usar polarizabilidades dependentes da frequência nos cálculos de intensidades, como é exigido pela teoria de Placzek, ao invés de aproximá-las por seus valores estáticos, como é feito na quase totalidade dos programas de estrutura eletrônica *ab initio* ou mesmo *DFT*. Para isto, o programa utiliza outros programas para cálculos das polarizabilidades e das derivadas da energia, no nível de teoria desejado. Por exemplo, operando conjuntamente com o programa DALTON [2], PLACZEK pode obter o espectro Raman teórico nos níveis HF, MCSCF, MP2 e CCS/CCD/CC2/CCSD; Com o programa DIRAC [3], o mesmo pode ser feito com o modelo relativístico Dirac-Hartree-Fock.

A maneira de trabalho utilizada pelo programa PLACZEK é ilustrada pelo fluxograma na Figura 3.1. Este, inicia lendo o arquivo texto PLACZEK.INP que contém instruções específicas para o programa principal (PLACZEK) e define condições referentes à análise vibracional, ao modelo usado no cálculo das propriedades, à escolha do programa colaborador e outras mais. Em seguida, as informações necessárias à execução do segundo programa são obtidas em outro arquivo que também contém as coordenadas cartesianas necessárias à etapa de diferenciação numérica. Em caso de uso de simetria, o subprograma responsável será acionado para tratar da geração de derivadas para os átomos simetricamente equivalentes. No próximo passo será solicitado ao programa colaborador o cálculo das propriedades relativas à construção da hessiana e das derivadas das polarizabilidades. Depois disto, faz-se a análise rotacional, determinando-se o número de vibrações ($3N - 6$ ou $3N - 5$), seguida pela leitura dos arquivos de saída do programa colaborador. Finalmente, realiza-se a análise de coordenadas normais,

forma-se os gradientes das polarizabilidades e obtêm-se os espectros Raman teóricos para cada uma das frequências da luz incidente listadas no arquivo de entrada do programa colaborador.

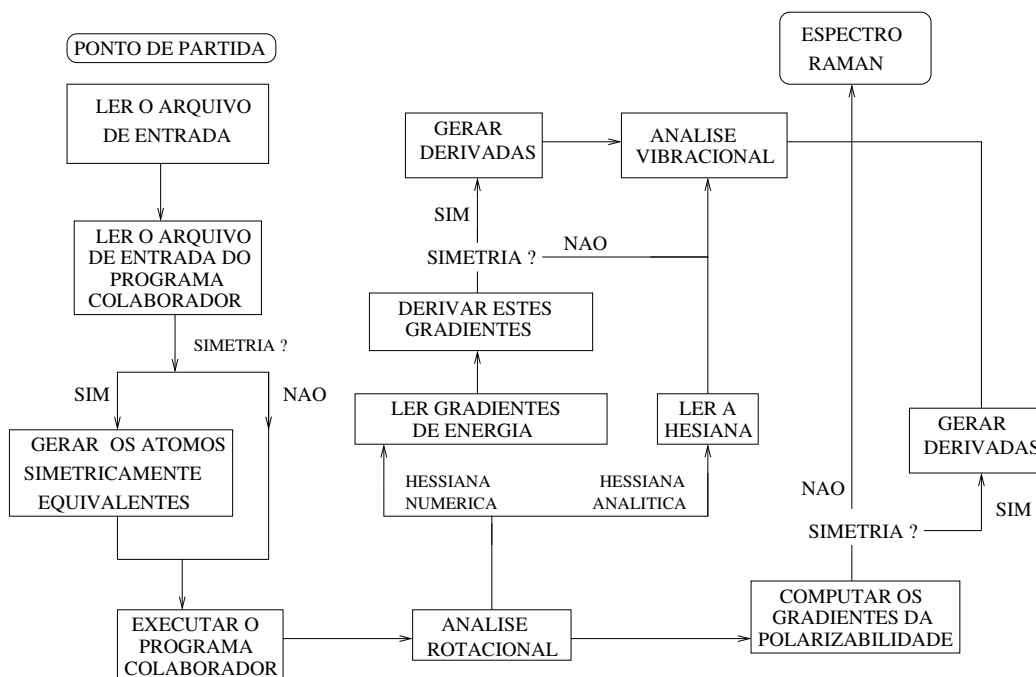


Figura 3.1: Diagrama mostrando a sequência de tarefas executadas pelo programa PLACZEK para o cálculo de um espectro Raman.

3.1.1 Testes de confiabilidade

Com o intuito de validar o correto funcionamento do programa PLACZEK, selecionou-se alguns resultados publicados recentemente para serem reproduzidos. O primeiro deles, de autoria de Pecul e Rizzo [4], trata de cálculos CCSD de seções de choque diferenciais de sistemas diatômicos, partindo de polarizabilidades dinâmicas calculadas com o programa DALTON via funções de resposta linear [5–7], que foram manualmente derivadas (usando método numérico) para construir seus gradientes. A Tabela 3.1 contém resultados selecionados do artigo de Pecul e Rizzo, bem como os correspondentes obtidos com o programa PLACZEK. Observa-se a concordância excelente entre estes dados, havendo apenas pequenos desvios, possivelmente causados por diferenças nos valores das massas isotópicas ou então por parâmetros de convergência da função de onda ou da resposta linear.

Para avaliar o programa PLACZEK em sistemas poliatômicos foi escolhido o trabalho pioneiro de Quinet e Champagne [8] publicado em 2001, que apresenta uma metodologia para o cálculo analítico da derivada primeira de polarizabilidades dinâmicas no nível Hartree-

Tabela 3.1: Derivadas geométricas de $\bar{\alpha}$ e $\Delta\alpha$ (em u.a.) e seções de choque sem o fator de frequência $\tilde{\nu}^4$ (em $\text{cm}^6\text{sr}^{-1}10^{48}$) calculados para HCl no nível CCSD/aug-cc-pVTZ. Os valores listados aqui foram obtidos pelo programa PLACZEK e também retirados do trabalho de Pecul e Rizzo [4].

	$\lambda = \infty \text{ nm}$			$\lambda = 351,1 \text{ nm}$		
	$\left(\frac{d\bar{\alpha}}{dr}\right)$	$\left \left(\frac{d\Delta\alpha}{dr}\right)\right $	$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right) \times \tilde{\nu}^{-4}$	$\left(\frac{d\bar{\alpha}}{dr}\right)$	$\left \left(\frac{d\Delta\alpha}{dr}\right)\right $	$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right) \times \tilde{\nu}^{-4}$
PLACZEK	4,097	7,474	13,814	4,607	8,361	17,451
Literatura	4,097	7,473	13,813	4,607	8,361	17,448

Fock dependente do tempo. Tal metodologia foi então aplicada no cálculo das atividades de espalhamento Raman

$$^{\perp}S_k^m(\pi/2) \equiv \left[45(\bar{\alpha}'_k)^2 + 7(\Delta\alpha'_k)^2\right] g_k \quad (3.1)$$

e dos fatores de depolarização $\rho^{\perp}(\pi/2)$ de H_2O , NH_3 e CH_4 , utilizando as bases polarizadas de Sadlej [9, 10]. Comparando-se os valores obtidos por Quinet e Champagne com os do código PLACZEK (ver Tabela 3.2) conclui-se que o programa desenvolvido reproduz com ótima precisão os valores analíticos destes autores (desvios de 2% ou menores). Além disso, a concordância apresentada entre estes dois conjuntos de resultados indica também que o processo de diferenciação implementado no código PLACZEK reproduz de maneira bastante satisfatória os valores analíticos das derivadas das polarizabilidades nível HF.

3.2 Deslocamento Cartesiano Atômico Usado na Construção dos Gradientes das Polarizabilidades

Considerando que a metodologia utilizada para computar perfis de excitação Raman aproxima os gradientes numéricos de $\bar{\alpha}$ e $\Delta\alpha$ aos respectivos analíticos, o tamanho do deslocamento cartesiano atômico, δ , usado no cálculo destes gradientes (numéricos) constitui uma variável de grande importância, e conseqüentemente, deve ser escolhida cuidadosamente. Como não existem estudos sobre a influência de δ nas intensidades Raman, foi realizado um estudo sistemático da dependência destas com relação ao incremento usado na diferenciação das polarizabilidades, efetuado dentro dos níveis HF, MP2, CC2 e CCSD com funções de base de Sadlej. Assim, as intensidades foram computadas a partir de $\bar{\alpha}'$ e $\Delta\alpha'$ produzidos pelo conjunto $\delta = \{10^{-1}, 10^{-2} \dots 10^{-10}\}$. Para sistematizar a comparação dos resultados,

Tabela 3.2: Atividades Raman $^{\perp}S^n(\pi/2)$ (em $\text{\AA}^4\text{u}^{-1}$) e fatores de depolarização $\rho^{\perp}(\pi/2)$ (entre parênteses) calculados no nível HF/Sadlej. Os valores analíticos foram retirados da ref. [8] enquanto os numéricos foram calculados com o programa PLACZEK. Os números de onda vibracionais provêm do *NIST Chemistry Webbook* [11].

H ₂ O		$\lambda = \infty$ nm		$\lambda = 514,5$ nm	
		Analítico	Numérico	Analítico	Numérico
$\nu_1(a_1)$	3657 cm^{-1}	87,75(0,06)	87,75(0,06)	95,11(0,06)	95,12(0,06)
$\nu_2(a_1)$	1595 cm^{-1}	0,83(0,74)	0,83(0,74)	0,80(0,73)	0,80(0,73)
$\nu_3(b_2)$	3756 cm^{-1}	24,17(0,75)	24,17(0,75)	26,65(0,75)	26,65(0,75)
NH ₃		$\lambda = \infty$ nm		$\lambda = 514,5$ nm	
		Analítico	Numérico	Analítico	Numérico
$\nu_1(a_1)$	3337 cm^{-1}	155,77(0,02)	155,88(0,02)	171,91(0,02)	172,04(0,02)
$\nu_2(a_1)$	950 cm^{-1}	0,62(0,43)	0,62(0,43)	1,14(0,42)	1,14(0,42)
$\nu_3(e)$	3444 cm^{-1}	81,07(0,75)	81,18(0,75)	92,79(0,75)	92,91(0,75)
$\nu_4(e)$	1627 cm^{-1}	2,16(0,75)	2,16(0,75)	2,01(0,75)	2,00(0,75)
CH ₄		$\lambda = \infty$ nm		$\lambda = 488,0$ nm	
		Analítico	Numérico	Analítico	Numérico
$\nu_1(a_1)$	2917 cm^{-1}	230,38(0,00)	234,96(0,00)	257,49(0,00)	263,16(0,00)
$\nu_2(e)$	1534 cm^{-1}	6,11(0,75)	8,77(0,75)	6,09(0,75)	8,82(0,75)
$\nu_3(t_2)$	3019 cm^{-1}	155,42(0,75)	151,83(0,75)	179,39(0,75)	175,60(0,75)
$\nu_4(t_2)$	1306 cm^{-1}	0,11(0,75)	0,09(0,75)	0,24(0,75)	0,22(0,75)

estes são expressos na forma de desvios percentuais das atividades de espalhamento Raman $^{\perp}S^n(\pi/2)$, segundo a expressão:

$$S_{\%} \equiv \frac{\sum_{k=1}^K |S_k^{(\delta_i)} - S_k^{(\delta=10^{-4})}|}{\sum_{k=1}^K S_k^{(\delta=10^{-4})}} \times 100\% \quad (3.2)$$

sendo K o número de modos normais e δ_i um dos possíveis δ citados. Note que os desvios nas intensidades são medidos com relação às intensidades produzidas com $\delta = 10^{-4}$ u.a. Assim, a função $S_{\%}$ afere o desvio simultâneo de todos $^{\perp}S^n(\pi/2)$ computados com δ_i , em relação à $^{\perp}S^n(\pi/2)$ produzidos com $\delta = 10^{-4}$ u.a. Além disso, cada diferença ($^{\perp}S_k^n(\pi/2; \delta_i) - ^{\perp}S_k^n(\pi/2; \delta = 10^{-4})$) é ponderada pelo valor de $^{\perp}S_k^n(\pi/2; \delta = 10^{-4})$. A Figura 3.2 ilustra o comportamento observado para $S_{\%}$ estático, $S_{\%}(514,5 \text{ nm})$ e também para $S_{\%}$ em regiões pré-ressonantes, em função dos valores de δ . Verifica-se que há uma grande estabilidade de

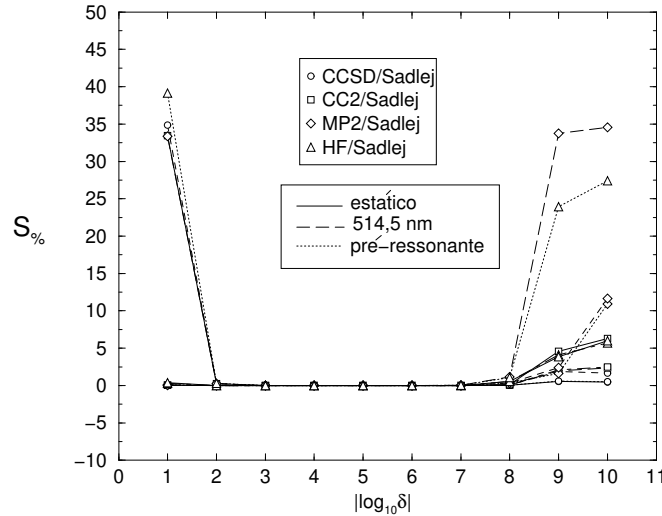


Figura 3.2: Dependência do desvio percentual das atividades Raman de H_2O com o deslocamento cartesiano usado na diferenciação das polarizabilidades.

$\bar{\alpha}'$ e $\Delta\alpha'$ com relação à δ em todos os níveis de teoria, e somente nos extremos $\delta > 10^{-2}$ e $\delta < 10^{-7}$ u.a., $S_{\%}$ afasta-se do valor zero. Desta forma, optou-se por $\delta = 10^{-4}$ u.a. nos cálculos de $\bar{\alpha}'$ e $\Delta\alpha'$, para evitar problemas computacionais numéricos (δ muito reduzido) e também para não comprometer a aproximação do uso de gradientes numéricos em lugar dos analíticos.

3.3 Aspectos Computacionais Referentes aos Programas Colaboradores

O programa de estrutura eletrônica DALTON [2], versão 1.2.1, foi utilizado nos cálculos de geometrias de equilíbrio, gradientes de energia, matrizes de constantes de força, polarizabilidades e coeficientes de dispersão, executados nos níveis de teoria HF, CASSCF, MP2, CC2 e CCSD. As geometrias de equilíbrio foram convergidas em 10^{-8} , 10^{-7} e 10^{-6} u.a. respectivamente para energia, gradiente da energia e norma do deslocamento atômico enquanto as funções de onda foram convergidas até 10^{-10} u.a. durante os processos de otimização de geometria. Nos cálculos de polarizabilidades e coeficientes de dispersão, os limites de convergência foram de 10^{-8} u.a. para a função de onda e 10^{-6} u.a. nos cálculos de resposta linear. Os coeficientes de dispersão foram calculados usando $0 \leq j \leq 6$, onde j representa o índice da série 2.13. O espaço ativo CASSCF foi formado pelos orbitais ocupados da camada de valência mais os respectivos orbitais virtuais, sendo que os orbitais internos foram mantidos inativos. Todos os elétrons da valência foram excitados.

Para execução dos cálculos relativísticos foi utilizado o programa de estrutura eletrônica *ab initio* relativística DIRAC [3], na versão 3.2.1. Este programa foi empregado em otimizações de geometria e cálculos de resposta linear DHF, seguindo os mesmos critérios de convergência já enunciados. O modelo nuclear finito, onde cada núcleo é representado por uma distribuição de carga tipo Gaussiana [12], foi adotado nestes cálculos.

Referências Bibliográficas

- [1] Placzek, G. *The Rayleigh and Raman Scattering*; United States Atomic Energy Commision: Lawrence Radiation Laboratory, University of California, Livermore, California, UCRL Translation No. 526 (L), Physics, 1959.
- [2] Helgaker, T.; Jensen, H. J. A.; Joergensen, P.; Olsen, J.; Ruud, K.; Aagren, H.; Auer, A.; Bak, K.; Bakken, V.; Christiansen, O.; Coriani, S.; Dahle, P.; Dalskov, E. K.; Enevoldsen, T.; Fernandez, B.; Haettig, C.; Hald, K.; Halkier, A.; Heiberg, H.; Hettrema, H.; Jonsson, D.; Kirpekar, S.; Kobayashi, R.; Koch, H.; Mikkelsen, K. V.; Norman, P.; Packer, M. J.; Pedersen, T. B.; Ruden, T. A.; Sanchez, A.; Saue, T.; Sauer, S. P. A.; Schimmelpfennig, B.; Sylvester-Hvid, K. O.; Taylor, P. R.; Vahtras, O. *Dalton release 1.2.1 (2001), an electronic structure program University of Oslo, Norway*.
- [3] Saue, T.; Bakken, V.; Enevoldsen, T.; Helgaker, T.; Jensen, H. J. A.; Laerdahl, J.; Ruud, K.; Thyssen, J.; Visscher, L. "DIRAC, a relativistic ab initio electronic structure program , Release 3.2 (2000)", .
- [4] Pecul, M.; Rizzo, A. *J. Chem. Phys.* **2002**, *116*, 1259.
- [5] Christiansen, O.; Halkier, A.; Koch, H.; Jørgensen, P.; Helgaker, T. *J. Chem. Phys.* **1998**, *108*, 2801.
- [6] Christiansen, O.; Jørgensen, P.; Hättig, C. *Int. J. Quantum Chem.* **1998**, *68*, 1.
- [7] Hättig, C.; Christiansen, O.; Jørgensen, P. *J. Chem. Phys.* **1997**, *107*, 10592.
- [8] Quinet, O.; Champagne, B. *J. Chem. Phys.* **2001**, *115*, 6293.
- [9] Sadlej, A. J. *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1988**, *53*, 1995.
- [10] Sadlej, A. J. *Theor. Chim. Acta.* **1991**, *79*, 123.
- [11] Shimanouchi, T. "Molecular Vibrational Frequencies" in *NIST Chemistry WebBook*; NIST Standard Reference Database 69; National Institute of Standards and Technology: Gaithersburg MD, 20899, 2001 (<http://webbook.nist.gov>).
- [12] Visscher, L.; Dyall, K. G. <http://pcgate.thch.uni-bonn.de/tc/hess/esf/nl/new.13>.

Capítulo 4

POLARIZABILIDADES, ATIVIDADES RAMAN E SEÇÕES DE CHOQUE DE MOLÉCULAS CONTENDO H,C,N,O

4.1 Avaliação de Modelos *Ab Initio* no Cálculo de Polarizabilidades

Uma vez que as geometrias moleculares utilizadas nos cálculos de derivadas das polarizabilidades $\bar{\alpha}$ e $\Delta\alpha$ diferem em pouco da geometria de equilíbrio ($\delta = 10^{-4}$ u.a.), uma análise da concordância destas polarizabilidades com seus valores experimentais deve indicar se um dado modelo teórico e conjunto de funções de base são adequados para descrição do comportamento experimental, no que se refere ao cálculo de intensidades Raman e quantidades relacionadas. Os modelos avaliados aqui são o HF, MP2, CC2 e o CCSD, com bases aug-cc-pV(D,T,Q)Z e de Sadlej, empregados no cálculo de $\bar{\alpha}$ e $\Delta\alpha$ estáticos e dinâmicos de H₂O, NH₃, CH₄ e H₂CO (Tabelas A.1 à A.4).

As principais formas de determinação de $\bar{\alpha}$ são [1]:

- Medidas de índices de refração;
- Medidas de constantes dielétricas;
- Medidas de distribuições de força de oscilador de dipolo diferenciais, DOSD (abreviação em Inglês).

Já as anisotropias, experimentalmente menos acessíveis [2], são determinadas via fatores de depolarização Rayleigh $\rho^\perp(\pi/2) = 3(\Delta\alpha)^2/[45(\bar{\alpha})^2 + 4(\Delta\alpha)^2]$ [3] e também através do efeito Kerr eletro-óptico [4]. Com relação à precisão dos dados experimentais, Bridge e

Buckingham [3], que mediram $\Delta\alpha(632,8 \text{ nm})$ de NH_3 alertam que os índices de refração utilizados para gerar $\bar{\alpha}(632,8 \text{ nm})$ podem apresentar variações de até 5%. Entretanto, apesar das grandes incertezas que acompanham as medidas de índice de refração (η) das moléculas em estudo, os valores publicados das polarizabilidades médias de NH_3 , CH_4 e H_2CO , derivadas a partir de medidas de η , não vem acompanhadas das incertezas experimentais, dificultando a comparação com os resultados teóricos. No entanto, foi verificado que o modelo MP2 produz polarizabilidades médias estáticas em boa concordância com os dados experimentais, o mesmo só ocorrendo com o modelo CCSD no caso de polarizabilidades dinâmicas. Com relação às funções de base, os bons resultados conseguidos com as funções aug-cc-pV(T,Q)Z mostram uma demanda no mínimo de funções tripla zeta com polarização e difusas para o cálculo de polarizabilidades dinâmicas precisas. Também foi comprovado que a base de Sadlej produz polarizabilidades na maioria das vezes com valores superiores aos determinados experimentalmente.

4.2 Correlação Eletrônica em Coordenadas Normais de Vibração

Como a metodologia usada na obtenção de propriedades Raman trata separadamente a análise de coordenadas normais do cálculo dos gradientes das polarizabilidades, é possível investigar a influência sobre as intensidades Raman da inclusão de correlação eletrônica nos cálculos de coordenadas normais. Para tanto, definiu-se a função

$$S_{\%} \equiv \frac{\sum_k \left| {}^{\perp}S_k^n(\pi/2)^{CORR} - {}^{\perp}S_k^n(\pi/2)^{HF} \right|}{\sum_k {}^{\perp}S_k^n(\pi/2)^{CORR}} \times 100\% \quad (4.1)$$

para estabelecer tal comparação, onde ${}^{\perp}S_k^n(\pi/2)^{CORR}$ representa a atividade Raman do modo k (Eq. 3.1) proveniente de cálculos correlacionados MP2, CC2 ou CCSD e ${}^{\perp}S_k^n(\pi/2)^{HF}$ simboliza uma atividade Raman que difere da anterior no uso do modelo HF no cálculo da matriz de constantes de força. A Tabela 4.1 ilustra as diferenças percentuais $S_{\%}$ obtidas para H_2O , NH_3 e H_2CO usando as funções de base de Sadlej e também as aug-cc-pV(D,T,Q)Z. Através desta tabela constata-se que as mudanças ocorridas nas coordenadas normais destas moléculas são pouco expressivas, e portanto, os aumentos no tempo de processamento e nas quantidades de memória e disco rígido, requeridos para o cálculo de coordenadas normais utilizando modelos correlacionados, são pouco compensatórios.

Tabela 4.1: Diferenças percentuais em $^{\perp}S^n(\pi/2)$ ocasionadas pela ausência de correlação eletrônica na análise de coordenadas normais.

	H ₂ O	NH ₃	H ₂ CO
MP2/Sadlej	0,0	0,4	2,4
MP2/aug-cc-pVDZ	0,1	0,2	3,0
MP2/aug-cc-pVTZ	0,0	0,3	2,7
MP2/aug-cc-pVQZ	0,0	0,3	—
CC2/Sadlej	0,0	0,4	2,9
CC2/aug-cc-pVDZ	0,1	0,2	3,7
CC2/aug-cc-pVTZ	0,0	0,3	3,3
CC2/aug-cc-pVQZ	0,0	0,3	—
CCSD/Sadlej	0,0	0,4	1,0
CCSD/aug-cc-pVDZ	0,1	0,1	1,3
CCSD/aug-cc-pVTZ	0,0	0,3	1,0
CCSD/aug-cc-pVQZ	0,0	0,3	—

4.3 Convergência de Funções de Base e Efeitos de Correlação Eletrônica em Perfis de Excitação Raman

Esta seção trata da análise do desempenho dos modelos HF, CASSCF, MP2, CC2 e CCSD no cálculo de atividades de espalhamento Raman $^{\perp}S^n(\pi/2)$ das moléculas H₂O, NH₃, CH₄ e C₂H₂. Além disso, a convergência destas propriedades dentro da série de funções de base aug-cc-pVXZ (X = D,T ou Q) foi estudada e cálculos com as bases de Sadlej foram também realizados. Considerando o exposto na seção anterior, decidiu-se pelo uso do modelo HF no cálculo das matrizes de constante de força das moléculas CH₄ e C₂H₂ para poupar tempo de processamento computacional.

A busca realizada por dados experimentais de intensidades Raman para estas moléculas revelou uma grande escassez de medidas desta natureza e além disso, os valores encontrados acompanham incertezas que podem chegar à 20% nas bandas fortes. Segundo Myers [5], desvios desta ordem são comuns nestas medidas onde, mesmo nos melhores casos, a precisão nunca é maior que $\pm 10 - 15\%$. Para H₂O [6, 7] e NH₃ [8], foram encontrados valores experimentais medidos em 514,5 nm, no entanto, esta segunda molécula dispõe apenas da atividade de espalhamento de $\nu_1(a_1)$, seu modo mais intenso no Raman. Por outro lado, as moléculas CH₄ [9] e C₂H₂ [10] possuem valores experimentais de $^{\perp}S^n(\pi/2)$, medidos em 488,0 e 514,5 nm respectivamente, para todos os isotopômeros deuterados, isto é, CH_xD_{4-x} com $0 \leq x \leq 4$ e C₂H_xD_{2-x} onde $0 \leq x \leq 2$. Devido ao elevado número de tabelas contendo resultados relativos à estas moléculas, optou-se por colocá-las no Apêndice B para que a leitura da

presente seção e a consulta à estes dados fique facilitada. Além disso, serão discutidos em detalhes somente os resultados teóricos de C_2H_2 sendo os demais tratados de maneira mais sistemática por meio de expressões análogas à Eq. (4.1).

As atividades de espalhamento de C_2H_2 (Tabela B.3) mostram que seu espectro Raman apresenta duas bandas fortes, $\nu_1(\sigma_g^+)$ e $\nu_2(\sigma_g^+)$, que estão associadas principalmente aos movimentos de estiramento CH e CC, respectivamente, enquanto as bandas dos modos de deformação angular de CH exibem baixas intensidades. Há dois conjuntos de dados experimentais publicados para esta molécula [10], medidos em dois equipamentos diferentes. Quando as atividades teóricas são comparadas com o conjunto de valores experimentais de $^\perp S^n(\pi/2)$ mais precisos, a melhor concordância é obtida com o modelo CCSD enquanto os modelos MP2 e CC2 concordam bem com os dados de maior incerteza experimental. O modelo CASSCF prevê atividades mais fracas para ambos os resultados experimentais e o nível HF superestima ν_2 e subestima ν_1 . A convergência observada em $^\perp S^n(\pi/2)$ dentro da série aug-cc-pV(D,T,Q)Z mostra resultados numericamente muito próximos entre as bases tripla e quádrupla zeta. No que tange a exatidão, a base de Sadlej forneceu dados teóricos de melhor qualidade, não subestimando $\nu_2(\sigma_g^+)$ como as demais funções de base.

Começamos a análise sistemática dos resultados avaliando as diferenças nas atividades Raman causadas pela inclusão da correlação eletrônica CASSCF, MP2, CC2 e CCSD no modelo HF. Segundo os valores contidos na Tabela 4.2, a correlação dos elétrons de valência exerce grande influência sobre estas propriedades, e por consequência sobre as intensidades do espectro Raman, causando variações médias de 20 à 30% em $^\perp S^n(\pi/2)$ do nível HF. Também é observado que a frequência da luz incidente, usada no cálculo das polarizabilidades, produz efeito menor sobre estas alterações em $^\perp S^n(\pi/2)$. Considerando agora a convergência de $^\perp S^n(\pi/2)$ na série de funções de base aug-cc-pVXZ, com o número cardinal X variando de 2 à 4 (Tabelas 4.3 e 4.4), verificamos que há uma dependência muito menor desta propriedade com relação à estas funções de base, sendo a maior diferença igual a 6,5%, que corresponde ao desvio médio de $^\perp S^n(\pi/2)$ calculado com bases aug-cc-pVDZ e aug-cc-pVQZ no nível MP2. Quanto às diferenças médias entre os resultados das bases aug-cc-pVTZ e aug-cc-pVQZ, estes não ultrapassam os 2%. Para avaliar a concordância dos valores teóricos com os experimentais, foram construídas duas tabelas para conterem os desvios médios destes valores em cada uma das moléculas: H_2O , NH_3 , CH_4 e C_2H_2 . A primeira delas (Tabela 4.5), contém resultados teóricos provenientes de cálculos (HF, CASSCF, MP2, CC2 e CCSD)/aug-cc-pVTZ e mostra que os níveis de teoria CASSCF e CCSD são muito bem sucedidos no cálculo desta propriedade para H_2O , NH_3 e CH_4 , conseguindo reproduzir quantitativamente (ou algo muito próximo disto) os valores experimentais quando a incerteza neles é levada em consideração. Para C_2H_2 , o mesmo ocorre com os modelos MP2 e CCSD. Estabelecendo o mesmo tipo

de comparação porém agora com resultados teóricos obtidos com a base de Sadlej (Tabela 4.6), o modelo CASSCF torna-se o de maior exatidão na descrição das atividades destas quatro moléculas, seguido pelo CCSD que também produziu boas estimativas para os valores medidos. A performance geral de cada modelo e função de base é exibida na Tabela 4.7. Observa-se que quando $^{\perp}S^n(\pi/2)$ é expressa em unidades absolutas, as metodologias mais exatas para computar esta propriedade são CCSD/aug-cc-pVTZ e CASSCF/Sadlej, que desviam 10,8% dos resultados experimentais. Como a precisão de $^{\perp}S^n(\pi/2)$ varia entre 10–15%, estas duas metodologias produziram atividades Raman com precisão muito similares àquelas provenientes de medidas desta propriedade. Em unidades relativas $^{\perp}S^n(\pi/2)$ apresenta um maior desvio com relação às experimentais, especialmente para o conjunto aug-cc-pVDZ, que produziu as maiores diferenças. A melhor metodologia para prever estas atividades em unidades relativas é novamente CCSD/aug-cc-pVTZ (14,3%), seguida por CASSCF/aug-cc-pVTZ (16,9%) e MP2/aug-cc-pVTZ (18,8%). A partir dos dados da Tabela 4.7, pode-se estabelecer a seguinte sequência:

$$\text{HF} < \text{CC2} < \text{MP2} < \text{CASSCF} < \text{CCSD}$$

Para as funções de base, nos níveis CCSD e CASSCF, tem-se:

$$\text{aug-cc-pVDZ} < \text{Sadlej} < \text{aug-cc-pVTZ} \approx \text{aug-cc-pVQZ}$$

Os resultados obtidos para H₂O, NH₃, C₂H₂, C₂D₂ e C₂HD foram tomados como critério para definir aug-cc-pVTZ $\approx$ aug-cc-pVQZ.

Os perfis de excitação teóricos da função $^{\perp}S^n(\pi/2)$, calculados para H₂O, NH₃, CH₄ e C₂H₂ no intervalo de 0–4,1 eV ($\infty \leq \lambda \leq 300$ nm) são ilustrados nas Figuras 4.1 à 4.4. Computados nos níveis (HF, CASSCF, MP2, CC2, CCSD)/aug-cc-pVQZ¹, eles mostram-se muito dependentes do modelo teórico usado em seu cálculo. A tendência dos modelos MP2 e CC2 em produzir $^{\perp}S^n(\pi/2)$ superiores aos gerados pelo CCSD pode ser observada. Por outro lado, o modelo CASSCF em geral produz valores desta propriedade que são menores que os CCSD. Em todas as moléculas observa-se que ao menos uma de suas atividades $^{\perp}S^n(\pi/2)$, fixado o nível de teoria de seu cálculo, sofre mudanças substanciais com o aumento da frequência da luz incidente.

4.4 Perfis de Excitação Raman do Benzeno

O estudo apresentado na seção anterior mostrou que os modelos mais adequados para o cálculo de intensidades Raman dinâmicas de moléculas orgânicas pequenas são o CASSCF e o CCSD. Por esta razão, estes modelos foram selecionados para serem utilizados agora no

¹Para CH₄, utilizou-se funções de base aug-cc-pVTZ.

Tabela 4.2: Diferenças percentuais médias^a das atividades Raman de H₂O, NH₃, CH₄ e C₂H₂ calculadas com modelos correlacionados, em relação às atividades Raman nível HF. Todos os cálculos foram realizados com a função de base aug-cc-pVTZ.

λ/nm	∞	632,8	514,5	488,0	435,8
CAS	29,8	30,4	30,9	31,2	31,5
MP2	25,2	25,7	26,0	26,2	26,5
CC2	29,7	30,3	30,8	31,1	31,4
CCSD	21,1	21,6	22,0	22,2	22,5
Média	26,4	27,0	27,4	27,7	28,0

^a Cada resultado mostrado nesta tabela corresponde a média das funções $S_{\%}$ de cada molécula, *i.e.*, $(S_{\%}^{H_2O} + S_{\%}^{NH_3} + S_{\%}^{CH_4} + S_{\%}^{C_2H_2})/4$. As funções $S_{\%}$ por sua vez, são calculadas com uma expressão análoga a Eq. (4.1), que irá agora comparar as atividades de espalhamento $^{\perp}S^n(\pi/2; \lambda)$ nível HF com as obtidas por modelos correlacionados.

Tabela 4.3: Diferenças percentuais médias^a entre as atividades Raman de H₂O, NH₃ e C₂H₂, calculadas com funções de base aug-cc-pVTZ e aug-cc-pVQZ.

λ/nm	∞	632,8	514,5	488,0	435,8
HF	1,2	1,2	1,1	1,1	1,1
CAS	0,8	0,8	0,9	0,9	0,9
MP2	1,7	1,7	1,8	1,8	1,8
CC2	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8
CCSD	1,4	1,5	1,5	1,5	1,5
Média	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2

^a O procedimento usado para obter estas diferenças é análogo ao descrito na Tabela 4.2, porém aqui são comparados $^{\perp}S^n(\pi/2; \lambda)$ calculados com bases tripla e quádrupla zeta em diversos níveis de teoria.

Tabela 4.4: Diferenças percentuais médias^a entre as atividades Raman de H₂O, NH₃ e C₂H₂, calculadas com funções de base aug-cc-pVDZ e aug-cc-pVQZ.

λ/nm	∞	632,8	514,5	488,0	435,8
HF	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
CAS	4,2	4,2	4,2	4,2	4,2
MP2	5,6	6,2	6,3	6,4	6,5
CC2	5,1	5,1	5,1	5,1	5,1
CCSD	4,9	5,1	5,2	5,2	5,3
Média	4,5	4,6	4,7	4,7	4,7

^a O procedimento usado para obter estas diferenças é análogo ao descrito na Tabela 4.2, porém aqui são comparados $^{\perp}S^n(\pi/2; \lambda)$ calculados com bases dupla e quádrupla zeta em diversos níveis de teoria.

Tabela 4.5: Desvios percentuais das atividades Raman experimentais com relação às calculadas com modelos *ab initio* utilizando a base aug-cc-pVTZ.

	H ₂ O	NH ₃	CH ₄	C ₂ H ₂
HF	17,8	10,2	19,9	40,8
CAS	9,1	1,3	8,3	21,6
MP2	36,7	14,8	14,5	13,2
CC2	42,7	25,9	17,5	24,3
CCSD	14,5	4,6	7,8	10,6
Exp. ^a	12,6	1,1	5,3	9,6

^aObtidos pela expressão: $\frac{\sum_k \Delta S_k^{exp}}{\sum_k S_k^{exp}} \times 100\%$, sendo S_k^{exp} e ΔS_k^{exp} , respectivamente, a atividade $^{\perp} S^n(\pi/2)$ do modo k e sua incerteza experimental.

Tabela 4.6: Desvios percentuais das atividades Raman experimentais com relação às calculadas com modelos *ab initio* utilizando a base de Sadlej.

	H ₂ O	NH ₃	CH ₄	C ₂ H ₂
HF	16,2	6,2	23,4	43,4
CAS	9,7	2,9	7,0	16,5
MP2	49,8	28,3	23,4	20,5
CC2	53,8	40,4	27,6	34,0
CCSD	20,8	14,4	7,8	13,5
Exp.	12,6	1,1	5,3	9,6

Tabela 4.7: Diferenças percentuais entre as atividades de espalhamento Raman calculadas e experimentais. Estas diferenças foram calculadas usando as atividades de espalhamento de H_2O , NH_3 , CH_4 , CH_3D , CH_2D_2 , CHD_3 , CD_4 , C_2H_2 , C_2HD e C_2D_2 . Há dois tipos de dados: Atividades Raman expressas em unidades absolutas (*abs*) e relativas (*rel*).

S_{abs}	HF	MP2	CC2	CCSD	CASSCF
Sadlej	25,4	23,7	30,1	11,6	10,8
aug-cc-pVDZ	22,4	20,1	25,7	12,4	14,7
aug-cc-pVTZ	22,5	16,3	21,8	10,8	12,6
Desvio Médio	22,9	17,2	22,7	10,2	11,6

S_{rel}	HF	MP2	CC2	CCSD	CASSCF
Sadlej	37,9	25,8	34,7	20,1	19,7
aug-cc-pVDZ	52,1	41,2	49,0	33,9	32,4
aug-cc-pVTZ	39,6	18,8	25,1	14,3	16,9
Desvio Médio	41,5	24,1	31,8	19,2	19,7

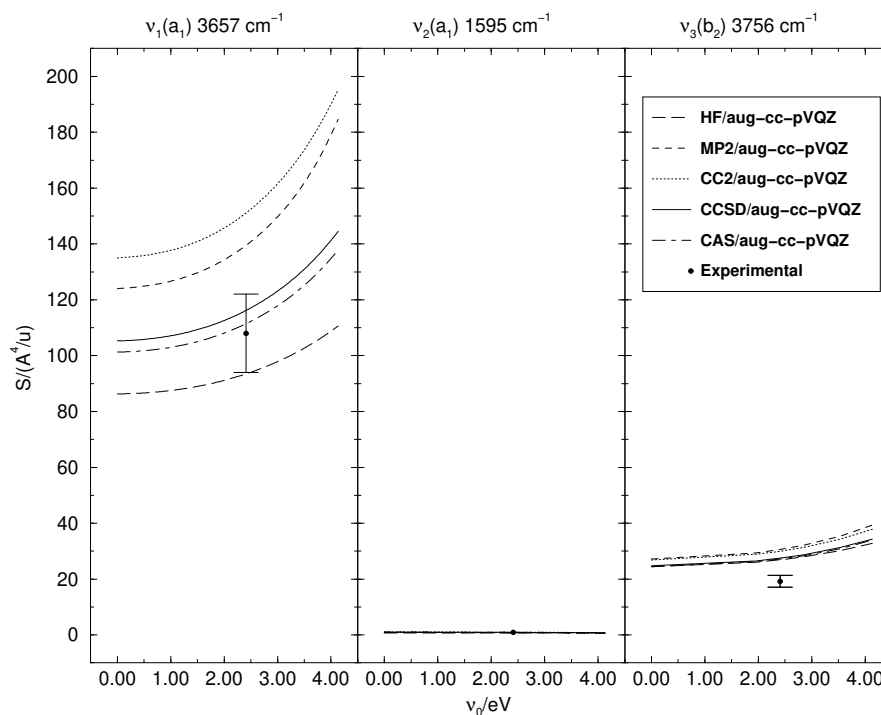


Figura 4.1: Dependência das atividades de espalhamento Raman $^{\perp}S^n(\pi/2)$ de H_2O com relação à energia de radiação incidente ν_0 ($1 \text{ eV} = 8065,5 \text{ cm}^{-1}$).

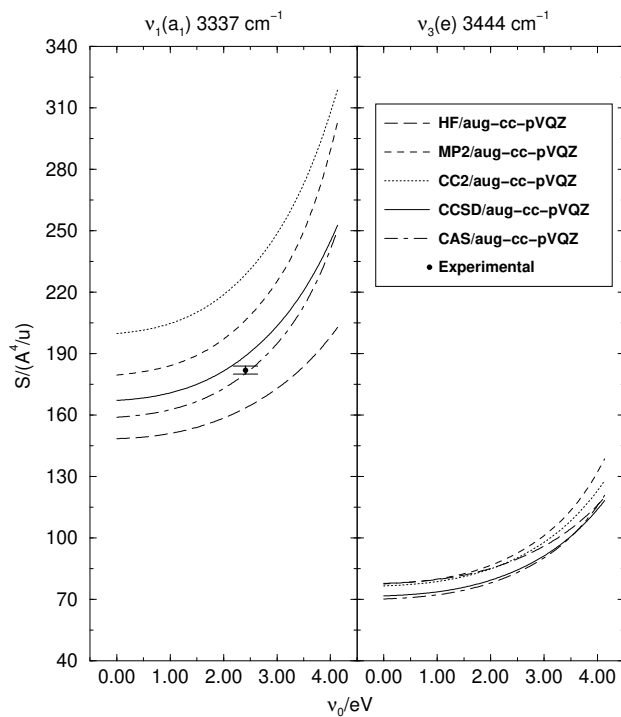


Figura 4.2: Dependência das atividades de espalhamento Raman $^{\perp}S^n(\pi/2)$ das duas bandas mais fortes de NH_3 (ν_1 e ν_3) com relação à energia de radiação incidente ν_0 .

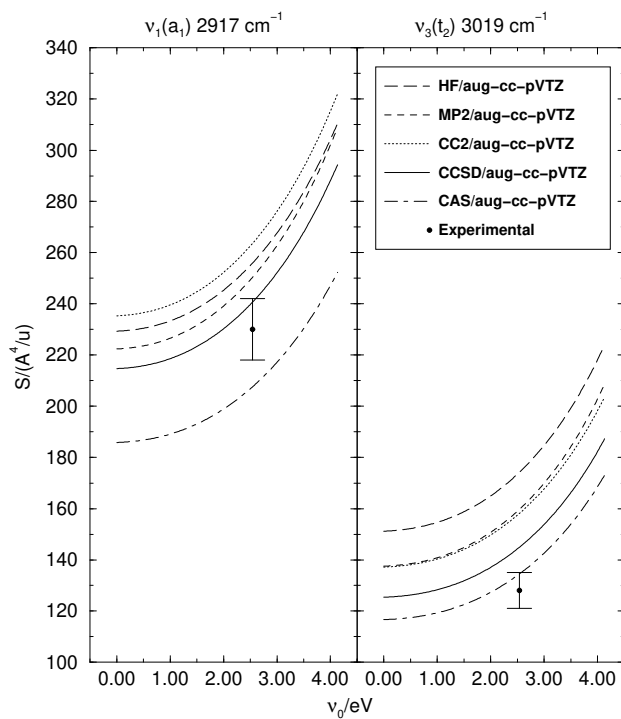


Figura 4.3: Dependência das atividades de espalhamento Raman $^{\perp}S^n(\pi/2)$ das duas bandas mais fortes de CH_4 (ν_1 e ν_3) com relação à energia de radiação incidente ν_0 .

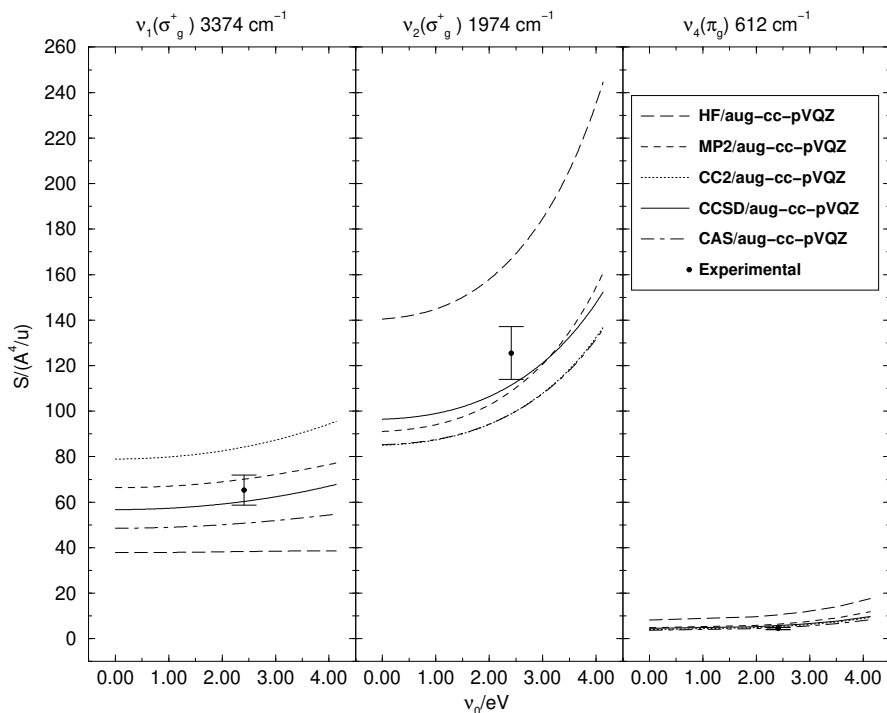


Figura 4.4: Dependência das atividades de espalhamento Raman $^{\perp}S^n(\pi/2)$ de C_2H_2 com relação à energia de radiação incidente ν_0 .

cálculo de seções de choque de moléculas de tamanho intermediário (C_6H_6 e C_6D_6) contendo os mesmos tipos de átomos e ligações químicas daquelas estudadas. As funções de base empregadas foram a aug-cc-pVDZ e a de Sadlej, que apresentaram um ótimo compromisso entre o custo computacional e a qualidade das atividades Raman computadas. Ademais, a matriz hessiana foi gerada no nível HF e portanto os níveis de teoria CASSCF e CCSD foram aplicados somente no cálculo do gradiente cartesiano das polarizabilidades destes compostos. Os principais avanços trazidos pelo presente estudo em relação ao último trabalho publicado [11] para estas moléculas são: (1) O uso de modelos *ab initio* correlacionados para obter a função de onda eletrônica, (2) O emprego das funções de base polarizadas de Sadlej que têm mostrado um bom desempenho no cálculo de propriedades relacionadas ($^{\perp}S^n(\pi/2)$) e (3) O uso das funções de resposta linear para computar as polarizabilidades na mesma frequência em que o espectro Raman é medido. Com relação aos valores experimentais, foi encontrado somente um trabalho contendo *todas* as seções de choque Raman destas moléculas [12], onde foram medidas em 488,0 nm. Uma vez que C_6H_6 e C_6D_6 possuem grupo pontual D_{6h} , dos seus trinta modos normais de vibração, apenas doze são ativos no Raman: $2a_{1g}$, $4e_{1g}$ e $1e_{1g}$. Destes, os modos que possuem maior atividade são os estiramentos CH/CD $\nu_1(a_{1g})$ e $\nu_{15}(e_{2g})$ e as deformações do anel $\nu_2(a_{1g})$ e $\nu_{16}(e_{2g})$. Suas seções de choque experimentais, bem como as diferenças apresentadas por cada modelo em relação ao que foi medido, são mostradas

na Tabela 4.8. Comparando-se os desvios apresentados pelos dados teóricos, verifica-se que a correlação eletrônica introduzida pelos modelos CASSCF e CCSD melhora os valores HF em cerca de 10%, obtendo-se uma concordância quantitativa com os valores experimentais de ambos C_6H_6 (CASSCF e CCSD) e C_6D_6 (CASSCF). Além disso, as incertezas experimentais, particularmente às associadas aos modos de estiramento CH/CD, que chegam à 45%, mostram claramente a importância do desenvolvimento de modelos capazes de calcular atividades Raman com grande precisão, tais como os apresentados aqui.

Tabela 4.8: Seções de choque $\perp (d\sigma/d\Omega)^n (\pi/2)$ de C_6H_6 e C_6D_6 (em $10^{-36}m^2sr^{-1}$) medidas em 488,0 nm. Além dos valores experimentais [12], as diferenças entre estes valores e os obtidos com modelos *ab initio* também são listados nas colunas de δ , que é definido como: $\delta_{HF/B_1} \equiv [(d\sigma/d\Omega)_{Exp} - (d\sigma/d\Omega)_{HF/B_1}]$, sendo $B_1 \equiv$ Sadlej e $B_2 \equiv$ aug-cc-pVDZ.

C_6H_6							
	Tipo	ν/cm^{-1}	$(\frac{d\sigma}{d\Omega})_{exp}$	δ_{CCSD/B_1}	δ_{CAS/B_2}	δ_{HF/B_2}	δ_{HF/B_1}
$\nu_1(a_{1g})$	ν_{CH}	3062	644 ± 167	-46	-21	67	61
$\nu_2(a_{1g})$	ν_{anel}	992	710 ± 71	-188	214	-332	-336
$\nu_{11}(e_{1g})$	ω_{CH}	849	25 ± 5	-24	—	-54	-62
$\nu_{15}(e_{2g})$	ν_{CH}	3047	439 ± 194	4	35	23	33
$\nu_{16}(e_{2g})$	ν_{anel}	1596	129 ± 26	-43	-23	-63	-77
$\nu_{17}(e_{2g})$	δ_{CH}	1178	66 ± 13	-26	11	11	3
$\nu_{18}(e_{2g})$	δ_{anel}	606	76 ± 15	-20	5	-41	-31
Desvio %			23,5	16,9	16,0	28,3	28,9
C_6D_6							
	Tipo	ν/cm^{-1}	$(\frac{d\sigma}{d\Omega})_{exp}$	δ_{CCSD/B_1}	δ_{CAS/B_2}	δ_{HF/B_2}	δ_{HF/B_1}
$\nu_1(a_{1g})$	ν_{CD}	2293	372 ± 92	-67	-93	25	23
$\nu_2(a_{1g})$	ν_{anel}	943	607 ± 61	-361	53	-494	-499
$\nu_{11}(e_{1g})$	ω_{CD}	662	53 ± 11	-47	—	-77	-85
$\nu_{15}(e_{2g})$	ν_{CD}	2265	244 ± 113	-56	-37	-33	-26
$\nu_{16}(e_{2g})$	ν_{anel}	1552	114 ± 23	-54	-44	-83	-93
$\nu_{17}(e_{2g})$	δ_{CD}	867	91 ± 18	-43	1	-9	-16
$\nu_{18}(e_{2g})$	δ_{anel}	577	65 ± 13	-18	3	-39	-30
Desvio %			21,4	41,8	18,3	49,2	49,9

As intensidades das bandas mais fortes no espectro Raman de C_6H_6 , computados em 632,8, 514,5, 488,0 e 435,9 nm, são mostradas na Figura 4.5. Comparando as previsões em cada nível de teoria com os valores experimentais disponíveis [13], verifica-se que todos os

modelos produzem uma boa estimativa para estas seções de choque, mas cabe dizer que os correlacionados (CCSD e CASSCF) foram mais bem sucedidos nestas previsões.

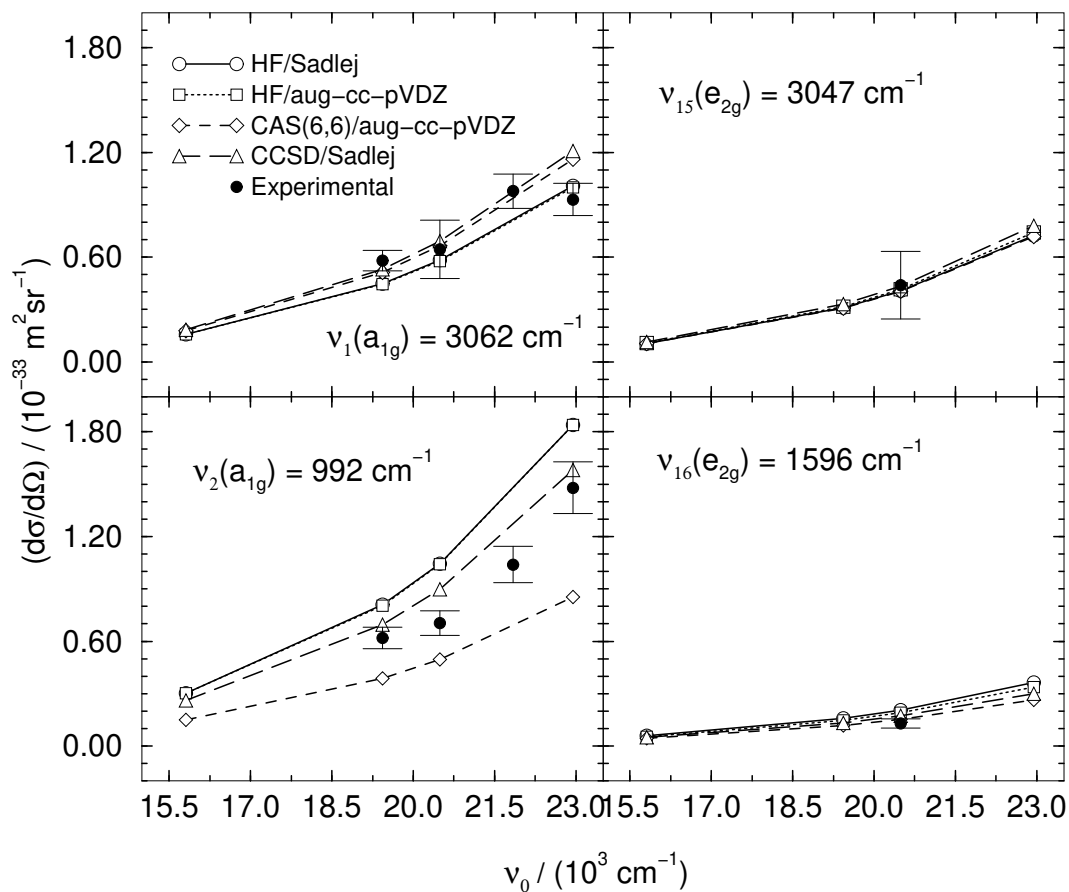


Figura 4.5: Perfis de excitação Raman das bandas fundamentais mais fortes de C_6H_6 .

Referências Bibliográficas

- [1] Olsey, T. N.; Cann, N. M.; Cooper, G.; Brion, C. E. *Chem. Phys.* **1997**, 223, 59.
- [2] Dougherty, J.; Spackman, M. A. *Mol. Phys.* **1994**, 82, 193.
- [3] Bridge, N. J.; Buckingham, A. D. *Proc. R. Soc. London, Ser. A* **1966**, 295, 334.
- [4] Couling, V. W.; Halliburton, B. W.; Keir, H. I.; Ritchie, G. L. D. *J. Phys. Chem. A* **2001**, 105, 4365.
- [5] Myers, A. B. *J. Raman Spect.* **1997**, 28, 389.
- [6] Murphy, W. F. *Mol. Phys.* **1977**, 33, 1701.
- [7] Murphy, W. F. *Mol. Phys.* **1978**, 36, 727.
- [8] Bernstein, H. J. *Studies in Physical and Theoretical Chemistry*; volume 20 Elsevier: Amsterdam, 1982.
- [9] Bermejo, D.; Escribano, R.; Orza, J. M. *J. Mol. Spect.* **1977**, 65, 345.
- [10] Orduna, F.; Domingo, C.; Montero, S.; Murphy, W. F. *Mol. Phys.* **1982**, 45, 65.
- [11] Ozkabak, A. G.; Thakur, S. N.; Goodman, L. *Int. J. Quantum Chem.* **1991**, 39, 411.
- [12] Fernández-Sánchez, J. M.; Montero, S. *J. Chem. Phys.* **1989**, 90, 2909.
- [13] Weber, A.; Brodersen, S.; Friedman, J. M.; Klöckner, H. W.; Knighten, G. V.; Nibler, J. W.; Rousseau, D. L.; Schrötter, H. W.; Srivastava, R. P.; Williams, P. F.; Zaidi, H. R. *Raman Spectroscopy of Gases and Liquids*; Springer-Verlag: Berlin, 1979.

Capítulo 5

ATIVIDADES RAMAN OBTIDAS COM O MODELO AB INITIO RELATIVÍSTICO DHF

Neste capítulo são apresentadas e discutidas as diferenças observadas sobre as atividades de espalhamento Raman dos compostos (Be/Mg/Ca/Sr)H₂ e H₂(O/S/Se/Te) ocasionadas por alterações na estrutura eletrônica destas espécies quando o modelo relativístico DHF é utilizado na estimativa da função de onda eletrônica e no cálculo das polarizabilidades, em lugar do HF. A metodologia empregada para calcular as atividades Raman DHF utiliza matrizes de constantes de força nível HF na análise de coordenadas normais e funções de resposta linear DHF [1] na obtenção das polarizabilidades dinâmicas. As funções de base polarizadas de Sadlej [2–5] foram utilizadas na execução destes cálculos. Além disso, é importante destacar que os resultados que serão detalhados a seguir derivam de cálculos onde os elétrons internos foram tratados explicitamente, isto é, sem o uso de potenciais internos em sua descrição.

5.1 O Modelo Dirac-Hartree-Fock

O modelo DHF difere de seu correspondente não relativístico (Hartree-Fock) pelo uso de um Hamiltoniano onde os termos associados à energia cinética dos elétrons e à atração destes pelos núcleos são invariantes à uma transformação de coordenadas de Lorentz [6], o que torna este modelo condizente com a teoria da relatividade especial. Além disso, o operador de um elétron mencionado é representado por uma matriz de dimensão 4 [7]:

$$\hat{h}_j^{DC} = \begin{pmatrix} \frac{-1}{r_j} + c^2 & 0 & c\hat{p}_z^j & c(\hat{p}_x^j - i\hat{p}_y^j) \\ 0 & \frac{-1}{r_j} + c^2 & c(\hat{p}_x^j + i\hat{p}_y^j) & -c\hat{p}_z^j \\ c\hat{p}_z^j & c(\hat{p}_x^j - i\hat{p}_y^j) & \frac{-1}{r_j} - c^2 & 0 \\ c(\hat{p}_x^j + i\hat{p}_y^j) & -c\hat{p}_z^j & 0 & \frac{-1}{r_j} - c^2 \end{pmatrix}$$

Como consequência do formato de $\hat{h}_j^{DC}$, as funções de onda DHF são representadas por vetores de quatro componentes,

$$\psi_{DHF} = \begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \\ \psi_3 \\ \psi_4 \end{pmatrix}$$

sendo cada uma das componentes ψ_i funções de onda das N partículas que formam o sistema. Estas funções são totalmente análogas às do modelo HF, sendo portanto formadas por um produto anti-simetrizado de spin-orbitais ortonormais. Derivando-se a expressão da energia $E_{DHF} = \langle \psi_{DHF} | \hat{H}_{DC} | \psi_{DHF} \rangle$ em relação à cada um dos spin-orbitais que compõe as ψ_i obtêm-se as equações DHF, que devem ser resolvidas iterativamente, uma vez que o operador de energia contém estes spin-orbitais. O operador $\hat{H}_{DC}$ é chamado de Hamiltoniano de Dirac-Coulomb:

$$\hat{H}_{DC} \equiv \sum_j \hat{h}_j^{DC} + \sum_{j,k>j} \frac{1}{r_{jk}}$$

Observe que o termo de repulsão eletrônica r_{jk}^{-1} é idêntico ao da teoria não relativística. No modelo DHF, o operador r_{jk}^{-1} costuma não ser modificado para atender as exigências da teoria relativística porque isto envolve o uso de expansões em r_{jk}^{-1} , o que leva a integrais de dois elétrons que são de difícil resolução e implementação computacional [8]. No entanto, tais correções em r_{jk}^{-1} produzem poucas alterações em ψ_{DHF} , tendo uma importância muito menor do que as correções sobre a energia cinética dos elétrons, introduzidas por $\hat{h}_j^{DC}$ [8].

No modelo DHF, assim como no HF, os elétrons movem-se num potencial médio que depende somente das coordenadas do respectivo elétron e portanto, tal modelo é dito não correlacionado e necessita de ampliações como a expansão de *interação de configurações* [9], por exemplo, para solucionar o problema da falta de correlação dos elétrons.

5.2 Estudo Comparativo dos Modelos HF e DHF

O procedimento adotado para avaliar as mudanças nas atividades Raman HF devidas ao uso da teoria relativística em seu cálculo, utiliza a função

$$\delta_{DHF} \equiv {}^{\perp}S^n(\pi/2)^{DHF} - {}^{\perp}S^n(\pi/2)^{HF} \quad (5.1)$$

para quantificá-las. Esta função, como sugere a expressão acima, fornece a diferença entre as atividades Raman ${}^{\perp}S^n(\pi/2)$ provenientes dos níveis de teoria DHF e HF.

Em virtude das derivadas das polarizabilidades serem computadas numericamente, realizou-se primeiramente um estudo da dependência das atividades Raman DHF com relação ao deslocamento cartesiano δ , para conhecer o comportamento desta propriedade em torno do valor ótimo de 10^{-4} u.a., utilizado nos cálculos não relativísticos do capítulo anterior. A Tabela 5.1 apresenta os desvios percentuais observados nas atividades Raman do hidreto SrH_2 , originados do uso de $\delta = 10^{-3}$, 10^{-5} e 10^{-6} u.a. ao invés de 10^{-4} u.a. Esta tabela mostra que ${}^\perp S^n(\pi/2)$ de ambos os estiramentos simétrico e assimétrico possuem uma grande estabilidade em torno do valor de 10^{-4} u.a. de maneira que este deslocamento foi mantido nos cálculos DHF. Para as demais moléculas, tal avaliação produziu essencialmente os mesmos resultados e portanto as atividades apresentadas adiante foram todas obtidas com $\delta = 10^{-4}$ u.a.

A consideração a ser feita a seguir diz respeito às previsões dos modelos HF e DHF sobre a geometria de equilíbrio do estado fundamental das moléculas estudadas, de onde é obtido o número de vibrações ativas no Raman e também as espécies a que elas pertencem [10] através da Teoria de Grupo. Apesar de existirem diferenças nas geometrias otimizadas destes modelos não há mudança de grupo pontual entre geometrias de uma mesma molécula, e portanto, pode-se dividi-las entre aquelas que pertencem ao grupo C_{2v} , que são todos os calcogenetos mais SrH_2 e as que possuem grupo pontual $D_{\infty h}$: $(\text{Be/Mg/Ca})\text{H}_2$. Para os compostos C_{2v} , as três vibrações são ativas no espectro Raman ($2a_1 + 1b_2$) enquanto as de simetria $D_{\infty h}$ possuem apenas o modo de espécie σ_g^+ ativo. Ademais, como o modo de deformação angular em todas as moléculas (C_{2v}) apresenta fraca intensidade, as atividades $\nu_2(a_1)$ não tomarão parte da discussão a seguir.

Feitas estas considerações, passemos a discussão dos resultados. As atividades ${}^\perp S^n(\pi/2)$ destes dois conjuntos de moléculas estão listadas na Tabela 5.2, que traz os valores HF junto dos respectivos incrementos necessários para convertê-los nos correspondentes DHF. Iniciando a discussão em ${}^\perp S^n(\pi/2)$ estático, observa-se que as moléculas mais leves exibem pouca ou nenhuma influência de efeitos relativísticos nas atividades Raman, no entanto, quando o número atômico do átomo central aumenta, δ_{DHF} progressivamente aumenta e atinge seu máximo de 5,5% do valor HF em ${}^\perp S^n(\pi/2)$ do modo de estiramento simétrico de H_2Te . Na região do visível, onde ainda não existe nenhuma absorção prevista pelos dois modelos para estas moléculas, verifica-se que as diferenças nas atividades Raman aumentam com o aumento da frequência da luz incidente, onde, se tomarmos como exemplo δ_{DHF} referente à H_2Te , temos que estas iniciam-se em 6% e terminam em 9% do valor HF. No caso particular do composto SrH_2 , os valores de δ_{DHF} chegam a 45% dos previstos pelo modelo HF, no entanto, este desvio deve-se principalmente à presença de um pólo de absorção entre 435,8 e 351,1 nm que intensifica as polarizabilidades e suas derivadas. Finalmente, pode-se afirmar que as mudanças em ${}^\perp S^n(\pi/2)$, devidas à relatividade, são significativas somente nas moléculas

SrH_2 e H_2Te , onde δ_{DHF} chega a 9,4% do valor HF (modo de estiramento simétrico de H_2Te em 435,8 nm). Para as demais, estes desvios não são maiores que 2%.

Tabela 5.1: Diferenças percentuais observadas em $^{\perp}S^n(\pi/2; \lambda)$ de SrH_2 , em função do tamanho do deslocamento atômico δ usado no cálculo de derivadas da polarizabilidade molecular. Os valores mostrados abaixo são obtidos fazendo $\frac{|^{\perp}S^n(\delta=10^{-4}) - ^{\perp}S^n(\delta_i)|}{^{\perp}S^n(\delta=10^{-4})} \times 100\%$, sendo δ_i um dos valores de δ abaixo listados.

Estiramento Simétrico					
λ/nm	∞	632,8	514,5	488,0	435,8
HF($\delta=10^{-6}$)	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
DHF($\delta=10^{-3}$)	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
DHF($\delta=10^{-5}$)	0,2	0,2	0,2	0,2	0,1
DHF($\delta=10^{-6}$)	1,9	1,8	1,8	1,7	0,9
Estiramento Assimétrico					
λ/nm	∞	632,8	514,5	488,0	435,8
HF($\delta=10^{-6}$)	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
DHF($\delta=10^{-3}$)	0,0	0,0	0,1	0,0	0,1
DHF($\delta=10^{-5}$)	0,5	0,0	0,0	0,0	1,0
DHF($\delta=10^{-6}$)	0,2	1,0	2,3	2,4	2,4

Tabela 5.2: Atividades Raman ${}^{\perp}S^n(\pi/2; \lambda)$ de compostos dos grupos 2 e 16. Os valores nesta tabela são lidos da seguinte forma: ${}^{\perp}S^n(\pi/2)_{HF} (\delta_{DHF})$, sendo $\delta_{DHF} = [{}^{\perp}S^n(\pi/2)_{DHF} - {}^{\perp}S^n(\pi/2)_{HF}]$; Os subscritos (ex. *HF*) referem-se ao modelo usado para computar esta propriedade.

Estiramento Simétrico/ $\text{\AA}^4\text{u}^{-1}$					
λ/nm	∞	632,8	514,5	488,0	435,8
BeH ₂	249,7(-0,2)	283,2(-0,2)	302,8(-0,3)	309,6(-0,3)	327,9(-0,4)
MgH ₂	449,5(3,1)	562,0(3,2)	634,6(3,1)	661,2(3,1)	735,7(3,0)
CaH ₂	481,5(6,6)	687,8(8,9)	847,2(10,3)	911,7(10,8)	1111,2(11,9)
SrH ₂	414,9(14,7)	627,9(24,5)	812,9(33,3)	893,7(37,3)	1170,5(532,4)
H ₂ O	87,7(0,0)	92,5(0,0)	95,1(0,0)	96,0(0,0)	98,3(0,0)
H ₂ S	187,2(2,0)	203,3(2,2)	212,3(2,3)	215,4(2,4)	223,6(2,5)
H ₂ Se	229,6(2,4)	252,1(2,9)	264,8(3,3)	269,2(3,5)	280,8(3,9)
H ₂ Te	279,3(15,4)	312,5(20,1)	331,6(24,3)	338,3(26,2)	355,9(33,4)
Estiramento Assimétrico/ $\text{\AA}^4\text{u}^{-1}$					
λ/nm	∞	632,8	514,5	488,0	435,8
SrH ₂	5,4(1,6)	14,0(3,6)	24,9(5,9)	30,7(7,0)	55,8(11,7)
H ₂ O	24,2(0,2)	25,8(0,2)	26,6(0,2)	26,9(0,2)	27,7(0,2)
H ₂ S	79,2(1,4)	87,9(1,5)	92,8(1,6)	94,5(1,7)	99,0(1,7)
H ₂ Se	102,8(0,4)	116,0(0,5)	123,6(0,7)	126,2(0,7)	133,2(0,9)
H ₂ Te	142,6(7,5)	166,1(10,1)	180,2(12,5)	185,1(13,6)	198,5(17,8)

Referências Bibliográficas

- [1] Visscher, L.; Oddershede, T. S. J. *Chem. Phys. Lett.* **1997**, 274, 181.
- [2] Sadlej, A. J. *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1988**, 53, 1995.
- [3] Sadlej, A. J. *Theor. Chim. Acta.* **1991**, 79, 123.
- [4] Sadlej, A. J. *Theor. Chim. Acta.* **1992**, 81, 45.
- [5] Sadlej, A. J. *Theor. Chim. Acta.* **1992**, 81, 339.
- [6] Dirac, P. A. M. *The Principles of Quantum Mechanics*; Oxford University Press: New York, 1999.
- [7] Visscher, L.; Visser, O.; Aerts, P.; Merenga, H.; Nieuwpoort, W. *Comp. Phys. Commun.* **1994**, 81, 120.
- [8] Kellogg, C. B. *An Introduction to Relativistic Electronic Structure Theory in Quantum Chemistry*; : Center for Computational Quantum Chemistry, University of Georgia, Athens, GA, 1996 http://zopyros.ccqc.uga.edu/lec_top/rltvt/node1.html.
- [9] Szabo, A.; Ostlund, N. S. *Modern Quantum Chemistry*; Dover Publications, Inc.: New York, 1996.
- [10] Wilson, Jr., E. B.; Decius, J. C.; Cross, P. C. *Molecular Vibrations, The Theory of Infrared and Raman Vibrational Spectra*; Dover Publications, Inc.: New York, 1980.

Capítulo 6

CONCLUSÕES E SUGESTÕES

As intensidades do espalhamento Raman vibracional de moléculas em fase gasosa foram modeladas utilizando a teoria da polarizabilidade de Placzek [1]. As propriedades demandadas por este modelo foram obtidas de funções de onda estimadas por cálculos do tipo *ab initio*, de onde decorrem os aspectos abordados no presente estudo, que são: (1) A avaliação do desempenho dos modelos HF, CASSCF, MP2, CC2 e CCSD na reprodução de valores experimentais, (2) Convergência das intensidades dentro da série de funções de base aug-cc-pVXZ, com $X = 2, 3$ e 4 , bem como a comparação com resultados provenientes da base polarizada de Sadlej e (3) Alterações nas intensidades produzidas por efeitos relativísticos.

Na avaliação geral dos modelos *ab initio*, os melhores resultados são os dos modelos CASSCF e CCSD, que produziram valores absolutos de atividades Raman com exatidão de 10%. Este desvio, como já fora citado no capítulo 4, tem a mesma magnitude das incertezas experimentais inerentes à este tipo de medida [2], de maneira que estes resultados teóricos concordam, em média, quantitativamente com os valores medidos. Quando as atividades Raman são expressas em valores relativos, a concordância destes modelos com dados experimentais passa para 20%, seguidos pelo MP2, o qual possui desvio médio de 24%. Uma vez que o modelo MP2 requer um tempo de processamento menor que o CCSD e não apresenta as dificuldades de escolha de espaço ativo como o CASSCF, ele representa uma boa alternativa para se computar valores relativos de intensidades Raman, as quais são medidas com muito mais frequência que as intensidades absolutas. Os bons resultados obtidos com os modelos CASSCF e CCSD, que incluem correlação eletrônica de tipos diferentes (estática e dinâmica, respectivamente), sugerem que o modelo CASPT2 seja uma boa alternativa para obter intensidades Raman de qualidade igual ou superior às destes dois outros modelos.

Do estudo de convergência das atividades Raman dentro da série aug-cc-pV(D,T,Q)Z, concluiu-se que a melhor relação entre a exatidão de ${}^{\perp}S^n(\pi/2)$ e a demanda por recursos computacionais é obtida com as funções tripla zeta. No entanto, as funções de Sadlej oferecem

exatidão intermediária entre a das funções *correlation consistent* dupla e tripla zeta, a um custo muito similar ao da aug-cc-pVDZ, sendo portanto, uma ótima opção para cálculos desta natureza.

Com relação aos fatores de depolarização $\rho^\perp(\pi/2)$ das bandas mais fortes, os resultados teóricos obtidos (apêndice B) mostram que estes são muito menos dependentes do nível de teoria e funções de base que as intensidades em si, sendo que todos os modelos avaliados obtiveram boas estimativas para esta propriedade.

No presente trabalho foi observado pela primeira vez que a demanda por correlação eletrônica em $^\perp S^n(\pi/2)$ das moléculas estudadas deriva majoritariamente dos gradientes cartesianos das polarizabilidades, sendo as coordenadas normais de vibração pouco influenciadas pelo uso de modelos que incluem a correlação dos elétrons no cálculo da matriz de constantes de força.

Da avaliação da dependência das intensidades Raman com o tamanho do incremento utilizado no processo de diferenciação numérico das polarizabilidades, foi mostrado que as derivadas numéricas não dependem da escolha desta variável em um faixa de valores de $10^{-2} \leq \delta \leq 10^{-7}$ a.u. Entretanto, sugere-se o uso de valores entre 10^{-3} e 10^{-4} a.u. para não comprometer a validade de expressão usada no cálculo das derivadas e também para evitar problemas numéricos devido à valores muito pequenos do deslocamento δ .

Dos estudos sobre mudanças originadas nas atividades Raman devido á efeitos relativísticos nos gradientes das polarizabilidades, observou-se que somente os compostos mais pesados (SrH_2 e H_2Te) apresentaram variações significativas nesta propriedade, onde chegaram à 10% do valor não relativístico. Para as demais, estas diferenças não ultrapassam 2%. No que se refere a relação entre as alterações causadas por efeitos relativísticos em $^\perp S^n(\pi/2)$ e a frequência do campo elétrico incidente, observou-se que as diferenças (entre os resultados HF e DHF) aumentam com o aumento desta frequência.

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] Myers, A. B. *J. Raman Spect.* **1997**, 28, 389.

Apêndice A

POLARIZABILIDADES ESTÁTICAS E DINÂMICAS DE H₂O, NH₃, CH₄ e H₂CO

Tabela A.1: Polarizabilidades médias, $\bar{\alpha}$, e anisotropias das polarizabilidades, $\Delta\alpha$, de H₂O.

	$\bar{\alpha}/\text{u.a.}$		$ \Delta\alpha /\text{u.a.}$	
	$\infty \text{ nm}$	514,5 nm	$\infty \text{ nm}$	514,5 nm
HF/Sadlej	8,349	8,531	1,026	0,982
HF/aug-cc-pVDZ	7,971	8,139	1,345	1,307
HF/aug-cc-pVTZ	8,230	8,406	1,067	1,026
HF/aug-cc-pVQZ	8,297	8,477	0,956	0,911
MP2/Sadlej	10,490	10,864	0,592	0,368
MP2/aug-cc-pVDZ	9,769	10,103	1,117	0,921
MP2/aug-cc-pVTZ	9,933	10,255	0,766	0,597
MP2/aug-cc-pVQZ	9,917	10,233	0,616	0,452
CC2/Sadlej	10,665	11,027	0,482	0,291
CC2/aug-cc-pVDZ	9,909	10,232	1,051	0,874
CC2/aug-cc-pVTZ	10,131	10,449	0,663	0,502
CC2/aug-cc-pVQZ	10,173	10,491	0,508	0,345
CCSD/Sadlej	9,966	10,267	0,627	0,479
CCSD/aug-cc-pVDZ	9,317	9,587	1,125	0,995
CCSD/aug-cc-pVTZ	9,501	9,767	0,792	0,675
CCSD/aug-cc-pVQZ	9,513	9,778	0,648	0,530
Experimental	9,642 ^a	$9,92 \pm 0,02^b$		$0,66 \pm 0,04^b$
Experimental	9,83 ^c			
Experimental	10,13 ^d			

^aDeterminada através de distribuições de força de oscilador obtidas via espectros de fotoabsorção [1].

^bMedidas do fator de depolarização Rayleigh e refratividade molar [2].

^cExtrapolação quadrática de dados de refratividade molar [3]; oito comprimentos de onda entre 488 nm e 671 nm.

^dForças de oscilador diferencial determinadas através do espectro de fotoabsorção [4].

Tabela A.2: Polarizabilidades médias e anisotropias das polarizabilidades de NH_3 .

	$\bar{\alpha}/\text{u.a.}$		$ \Delta\alpha /\text{u.a.}$	
	$\infty \text{ nm}$	632,8 nm	$\infty \text{ nm}$	632,8 nm
HF/Sadlej	12,782	13,041	0,635	0,828
HF/aug-cc-pVDZ	12,476	12,719	0,492	0,691
HF/aug-cc-pVTZ	12,643	12,896	0,611	0,807
HF/aug-cc-pVQZ	12,681	12,938	0,695	0,892
MP2/Sadlej	14,937	15,381	1,854	2,335
MP2/aug-cc-pVDZ	14,364	14,774	1,606	2,097
MP2/aug-cc-pVTZ	14,339	14,734	1,617	2,037
MP2/aug-cc-pVQZ	14,271	14,661	1,680	2,082
CC2/Sadlej	15,298	15,738	2,098	2,578
CC2/aug-cc-pVDZ	14,646	15,048	1,803	2,285
CC2/aug-cc-pVTZ	14,656	15,051	1,842	2,268
CC2/aug-cc-pVQZ	14,620	15,013	1,900	2,311
CCSD/Sadlej	14,639	15,031	1,715	2,110
CCSD/aug-cc-pVDZ	14,070	14,429	1,463	1,861
CCSD/aug-cc-pVTZ	14,060	14,412	1,472	1,821
CCSD/aug-cc-pVQZ	14,013	14,364	1,541	1,880
Experimental	14,19 ^a	15,0 ^b		1,94 $\pm$ 0.03 ^b
Experimental	14,6 ^c			

^aForças de oscilador diferencial determinadas através do espectro de fotoabsorção [4].

^bMedidas do fator de depolarização Rayleigh e índices de refração [5].

^cExtrapolação quadrática de dados de refatividade molar [3]; oito comprimentos de onda entre 488 nm e 671 nm.

Tabela A.3: Polarizabilidades médias de CH_4 .

	$\bar{\alpha}/\text{u.a.}$	
	$\infty \text{ nm}$	589,3 nm
HF/Sadlej	15,996	16,315
HF/aug-cc-pVDZ	16,001	16,308
HF/aug-cc-pVTZ	15,841	16,147
HF/aug-cc-pVQZ	15,825	16,131
MP2/Sadlej	17,056	17,438
MP2/aug-cc-pVDZ	16,902	17,261
MP2/aug-cc-pVTZ	16,502	16,847
CC2/Sadlej	17,321	17,699
CC2/aug-cc-pVDZ	17,148	17,502
CC2/aug-cc-pVTZ	16,757	17,099
CC2/aug-cc-pVQZ	16,652	16,992
CCSD/Sadlej	17,024	17,394
CCSD/aug-cc-pVDZ	16,833	17,180
CCSD/aug-cc-pVTZ	16,491	16,828
Experimental	16,52 ^a	17,7 ^b
Experimental	17,3 ^c	

^aForças de oscilador diferenciais determinadas através do espectro de fotoabsorção [4].^bMedidas de índice de refração [6].^cExtrapolação quadrática de dados de refratividade molar [3]; cinco comprimentos de onda entre 436 nm e 644 nm.

Tabela A.4: Polarizabilidades médias e anisotropias das polarizabilidades de H_2CO .

	$\bar{\alpha}/\text{u.a.}$		$ \Delta\alpha /\text{u.a.}$	
	$\infty \text{ nm}$	632,8 nm	$\infty \text{ nm}$	632,8 nm
HF/Sadlej	16,351	16,647	7,548	7,807
HF/aug-cc-pVDZ	16,154	16,442	7,749	8,017
HF/aug-cc-pVTZ	16,263	16,553	7,334	7,589
HF/aug-cc-pVQZ	16,300	16,592	7,241	7,492
MP2/Sadlej	19,180	19,683	10,026	10,515
MP2/aug-cc-pVDZ	18,672	19,146	10,126	10,607
MP2/aug-cc-pVTZ	18,501	18,949	9,329	9,764
MP2/aug-cc-pVQZ	18,374	18,812	9,123	9,544
CC2/Sadlej	19,266	19,731	10,010	10,437
CC2/aug-cc-pVDZ	18,752	19,189	10,076	10,494
CC2/aug-cc-pVTZ	18,557	18,972	9,261	9,640
CCSD/Sadlej	18,141	18,529	8,828	9,160
CCSD/aug-cc-pVDZ	17,692	18,057	8,888	9,217
CCSD/aug-cc-pVTZ	17,572	17,924	8,222	8,523
Experimental	18,69 ^a	17,8 ^b	8,3 $\pm$ 0,4 ^c	

^aForças de oscilador diferenciais determinadas através do espectro de fotoabsorção [4].^bEstimado a partir de medidas de refração [7].^cMedidas do fator de depolarização Rayleigh [7].

Referências Bibliográficas

- [1] Zeiss, G. D.; Meath, W. J. *Mol. Phys.* **1977**, *33*, 1155.
- [2] Murphy, W. F. *J. Chem. Phys.* **1977**, *67*, 5877.
- [3] Dougherty, J.; Spackman, M. A. *Mol. Phys.* **1994**, *82*, 193.
- [4] Olsey, T. N.; Cann, N. M.; Cooper, G.; Brion, C. E. *Chem. Phys.* **1997**, *223*, 59.
- [5] Bridge, N. J.; Buckingham, A. D. *Proc. R. Soc. London, Ser. A* **1966**, *295*, 334.
- [6] Applequist, J.; Carl, J. R.; Fung, K.-K. *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 2952.
- [7] Couling, V. W.; Halliburton, B. W.; Keir, H. I.; Ritchie, G. L. D. *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 4365.

Apêndice B

ATIVIDADES DE ESPALHAMENTO RAMAN E FATORES DE DEPOLARIZAÇÃO DE H₂O, NH₃, CH₄ e C₂H₂

Este apêndice contém as atividades de espalhamento Raman

$$^{\perp}S_k^m(\pi/2) = \left[45 \left(\frac{\partial \bar{\alpha}}{\partial Q_k} \right)^2 + 7 \left(\frac{\partial \Delta \alpha}{\partial Q_k} \right)^2 \right] g_k$$

e os fatores de depolarização

$$\rho_k^{\perp}(\pi/2) = \frac{3 \left(\frac{\partial \Delta \alpha}{\partial Q_k} \right)^2}{45 \left(\frac{\partial \bar{\alpha}}{\partial Q_k} \right)^2 + 4 \left(\frac{\partial \Delta \alpha}{\partial Q_k} \right)^2}$$

das moléculas H₂O, NH₃, CH_xD_{4-x} (0 ≤ x ≤ 4) e C₂H_xD_{2-x} (0 ≤ x ≤ 2), calculadas com os modelos HF, CASSCF, MP2, CC2 e CCSD, com funções de bases aug-cc-pVXZ (X = 2,3 ou 4) e de Sadlej, além dos valores experimentais disponíveis para estas propriedades.

Tabela B.1: Atividades Raman $^{\perp}S^n(\pi/2)$ (em $\text{\AA}^4\text{u}^{-1}$) e fatores de depolarização $\rho^{\perp}(\pi/2)$ (entre parênteses) de H_2O medidos em 514,5 nm.

	$\nu_1(a_1)$ 3657 cm^{-1}	$\nu_2(a_1)$ 1595 cm^{-1}	$\nu_3(b_2)$ 3756 cm^{-1}
HF/Sadlej	94,75(0,06)	0,82(0,73)	26,67
HF/aug-cc-pVDZ	92,17(0,07)	1,33(0,64)	27,77
HF/aug-cc-pVTZ	93,38(0,07)	0,83(0,74)	27,27
HF/aug-cc-pVQZ	93,48(0,07)	0,69(0,75)	26,91
MP2/Sadlej	157,19(0,03)	1,12(0,70)	33,60
MP2/aug-cc-pVDZ	144,43(0,04)	2,18(0,64)	34,83
MP2/aug-cc-pVTZ	141,87(0,04)	1,22(0,74)	32,02
MP2/aug-cc-pVQZ	139,50(0,04)	0,94(0,74)	30,61
CC2/Sadlej	163,96(0,03)	1,12(0,69)	32,04
CC2/aug-cc-pVDZ	149,31(0,03)	2,29(0,63)	33,61
CC2/aug-cc-pVTZ	150,69(0,03)	1,25(0,74)	30,97
CC2/aug-cc-pVQZ	151,08(0,03)	0,96(0,74)	29,97
CCSD/Sadlej	124,60(0,04)	1,06(0,69)	29,10
CCSD/aug-cc-pVDZ	117,20(0,04)	1,98(0,65)	30,35
CCSD/aug-cc-pVTZ	117,14(0,04)	1,11(0,75)	28,48
CCSD/aug-cc-pVQZ	116,20(0,04)	0,88(0,74)	27,48
CAS(8,8)/Sadlej	112,72(0,04)	0,97(0,68)	26,87
CAS(8,8)/aug-cc-pVDZ	107,99(0,04)	1,76(0,66)	28,56
CAS(8,8)/aug-cc-pVTZ	110,99(0,04)	1,06(0,74)	27,73
CAS(8,8)/aug-cc-pVQZ	111,44(0,04)	0,85(0,74)	27,19
Experimental [1, 2]	$108 \pm 14(0,0342 \pm 0,0005)$	$0,9 \pm 0,02(0,736 \pm 0,002)$	$19,2 \pm 2,1$

Tabela B.2: Atividades Raman $^{\perp}S^n(\pi/2)$ (em $\text{\AA}^4\text{u}^{-1}$) e fatores de depolarização $\rho^{\perp}(\pi/2)$ (entre parênteses) de NH_3 medidos em 514,5 nm.

	$\nu_1(a_1)$ 3337 cm^{-1}	$\nu_2(a_1)$ 950 cm^{-1}	$\nu_3(e)$ 3444 cm^{-1}	$\nu_4(e)$ 1627 cm^{-1}
HF/Sadlej	170,73(0,02)	1,19(0,42)	92,21	1,97
HF/aug-cc-pVDZ	162,98(0,03)	0,86(0,75)	92,58	2,21
HF/aug-cc-pVTZ	163,37(0,02)	0,98(0,58)	89,58	1,80
HF/aug-cc-pVQZ	163,53(0,02)	1,14(0,47)	88,88	1,68
MP2/Sadlej	233,20(0,01)	4,01(0,30)	104,39	2,29
MP2/aug-cc-pVDZ	212,48(0,01)	2,37(0,64)	102,07	2,88
MP2/aug-cc-pVTZ	208,81(0,01)	2,24(0,40)	94,36	2,10
MP2/aug-cc-pVQZ	206,37(0,01)	2,51(0,32)	91,47	1,89
CC2/Sadlej	255,13(0,01)	4,40(0,30)	101,32	2,61
CC2/aug-cc-pVDZ	229,84(0,01)	2,45(0,65)	99,18	3,29
CC2/aug-cc-pVTZ	228,96(0,01)	2,45(0,39)	91,31	2,36
CC2/aug-cc-pVQZ	228,71(0,01)	2,71(0,31)	89,27	2,15
CCSD/Sadlej	207,96(0,01)	3,15(0,31)	93,23	2,53
CCSD/aug-cc-pVDZ	191,09(0,01)	1,76(0,68)	91,30	3,06
CCSD/aug-cc-pVTZ	190,19(0,01)	1,82(0,42)	85,55	2,23
CCSD/aug-cc-pVQZ	188,94(0,01)	2,06(0,33)	83,41	2,02
CAS(8,8)/Sadlej	187,27(0,01)	3,83(0,31)	85,54	2,65
CAS(8,8)/aug-cc-pVDZ	176,05(0,01)	2,16(0,67)	85,41	3,14
CAS(8,8)/aug-cc-pVTZ	179,66(0,01)	2,49(0,43)	83,00	2,48
CAS(8,8)/aug-cc-pVQZ	180,30(0,01)	3,03(0,34)	82,14	2,27
Experimental [3]	182 $\pm$ 2			

Tabela B.3: Atividades Raman $^{\perp}S^n(\pi/2)$ (em $\text{\AA}^4\text{u}^{-1}$) e fatores de depolarização $\rho^{\perp}(\pi/2)$ (entre parênteses) de C_2H_2 medidos em 514,5 nm.

	$\nu_1(\sigma_g^+)$ 3374 cm^{-1}	$\nu_2(\sigma_g^+)$ 1974 cm^{-1}	$\nu_4(\pi_g)$ 612 cm^{-1}
HF/Sadlej	46,00(0,41)	182,24(0,04)	13,19
HF/aug-cc-pVDZ	40,46(0,38)	163,92(0,06)	12,64
HF/aug-cc-pVTZ	38,12(0,42)	170,59(0,05)	11,88
HF/aug-cc-pVQZ	38,30(0,38)	166,92(0,05)	10,53
MP2/Sadlej	91,19(0,22)	115,01(0,06)	8,13
MP2/aug-cc-pVDZ	79,01(0,23)	105,24(0,09)	8,50
MP2/aug-cc-pVTZ	71,43(0,23)	108,18(0,07)	6,88
MP2/aug-cc-pVQZ	70,10(0,23)	108,75(0,07)	6,44
CC2/Sadlej	108,44(0,21)	104,32(0,06)	6,59
CC2/aug-cc-pVDZ	94,93(0,22)	95,94(0,09)	6,64
CC2/aug-cc-pVTZ	83,95(0,21)	98,10(0,07)	5,84
CC2/aug-cc-pVQZ	84,23(0,21)	98,84(0,07)	5,34
CCSD/Sadlej	78,60(0,24)	114,50(0,06)	6,62
CCSD/aug-cc-pVDZ	68,49(0,24)	105,12(0,08)	6,69
CCSD/aug-cc-pVTZ	61,69(0,25)	109,89(0,06)	6,00
CCSD/aug-cc-pVQZ	60,31(0,24)	111,44(0,06)	5,81
CAS(10,10)/Sadlej	59,35(0,29)	100,55(0,06)	5,76
CAS(10,10)/aug-cc-pVDZ	54,16(0,27)	94,39(0,07)	4,97
CAS(10,10)/aug-cc-pVTZ	51,19(0,30)	97,89(0,06)	5,00
CAS(10,10)/aug-cc-pVQZ	50,76(0,30)	98,83(0,06)	4,86
Experimental [4]	65,3 $\pm$ 6,6(0,215 $\pm$ 0,01)	125,5 $\pm$ 11,6(0,059 $\pm$ 0,003)	4,5 $\pm$ 0,5
Experimental [4]	75,6 $\pm$ 14,9(0,221 $\pm$ 0,005)	125,5 $\pm$ 11,6(0,063 $\pm$ 0,004)	4,2 $\pm$ 1,2

Tabela B.4: Atividades Raman $^{\perp}S^n(\pi/2)$ (em $\text{\AA}^4\text{u}^{-1}$) e fatores de depolarização $\rho^{\perp}(\pi/2)$ (entre parênteses) de C_2D_2 medidos em 514,5 nm.

	$\nu_1(\sigma_g^+)$ 2701 cm^{-1}	$\nu_2(\sigma_g^+)$ 1762 cm^{-1}	$\nu_4(\pi_g)$ 505 cm^{-1}
HF/Sadlej	15,45(0,18)	146,77(0,06)	16,04
HF/aug-cc-pVDZ	9,97(0,13)	133,09(0,08)	15,66
HF/aug-cc-pVTZ	13,66(0,12)	136,10(0,07)	14,38
HF/aug-cc-pVQZ	11,49(0,12)	134,24(0,07)	13,26
MP2/Sadlej	8,80(0,67)	110,43(0,08)	11,52
MP2/aug-cc-pVDZ	5,94(0,64)	100,37(0,11)	12,02
MP2/aug-cc-pVTZ	5,41(0,73)	100,87(0,09)	9,77
MP2/aug-cc-pVQZ	5,27(0,74)	101,05(0,09)	9,27
CC2/Sadlej	12,79(0,52)	105,28(0,08)	10,10
CC2/aug-cc-pVDZ	9,79(0,50)	95,99(0,11)	10,18
CC2/aug-cc-pVTZ	7,81(0,59)	95,57(0,09)	8,74
CC2/aug-cc-pVQZ	7,74(0,59)	96,32(0,09)	8,22
CCSD/Sadlej	7,40(0,74)	107,11(0,08)	9,96
CCSD/aug-cc-pVDZ	4,96(0,73)	97,77(0,10)	10,01
CCSD/aug-cc-pVTZ	4,75(0,74)	99,75(0,08)	8,78
CCSD/aug-cc-pVQZ	4,65(0,72)	100,64(0,08)	8,54
CAS(10,10)/Sadlej	6,65(0,72)	91,29(0,08)	8,78
CAS(10,10)/aug-cc-pVDZ	4,49(0,73)	85,74(0,10)	7,87
CAS(10,10)/aug-cc-pVTZ	5,25(0,66)	87,38(0,09)	7,63
CAS(10,10)/aug-cc-pVQZ	5,43(0,64)	87,94(0,08)	7,46
Experimental [4]	$6,0 \pm 0,7 (0,74 \pm 0,02)$	$119,7 \pm 11,6 (0,072 \pm 0,003)$	$7,3 \pm 0,8$
Experimental [4]	$6,8 \pm 1,5 (0,72 \pm 0,02)$	$117,1 \pm 18,3 (0,075 \pm 0,005)$	$8,6 \pm 1,5$

Tabela B.5: Atividades Raman $\perp S^n(\pi/2)$ (em $\text{\AA u}^{-1}$) e fatores de depolarização $\rho^\perp(\pi/2)$ (entre parênteses) de C_2HD medidos em 514,5 nm.

	$\nu_1(\sigma^+)$ 3336 cm^{-1}	$\nu_2(\sigma^+)$ 2584 cm^{-1}	$\nu_3(\sigma^+)$ 1854 cm^{-1}	$\nu_4(\pi)$ 678 cm^{-1}	$\nu_5(\pi)$ 518 cm^{-1}
HF/Sadlej	24,84(0,44)	15,90(0,02)	154,49(0,05)	5,79	9,02
HF/aug-cc-pVDZ	21,74(0,40)	11,92(0,00)	140,06(0,07)	3,88	10,47
HF/aug-cc-pVTZ	20,49(0,45)	14,89(0,01)	143,86(0,06)	5,23	8,08
HF/aug-cc-pVQZ	20,54(0,40)	13,35(0,00)	141,59(0,06)	4,72	7,36
MP2/Sadlej	50,49(0,23)	2,48(0,26)	109,75(0,07)	3,45	6,59
MP2/aug-cc-pVDZ	43,61(0,23)	1,47(0,18)	100,20(0,10)	2,45	8,04
MP2/aug-cc-pVTZ	39,35(0,24)	2,30(0,11)	101,29(0,08)	2,93	5,58
MP2/aug-cc-pVQZ	38,53(0,24)	2,43(0,12)	101,63(0,08)	2,81	5,22
CC2/Sadlej	60,40(0,21)	2,01(0,58)	103,00(0,08)	2,75	5,82
CC2/aug-cc-pVDZ	52,73(0,22)	1,22(0,55)	94,38(0,10)	1,84	6,80
CC2/aug-cc-pVTZ	46,54(0,22)	1,54(0,33)	94,64(0,08)	2,46	5,02
CC2/aug-cc-pVQZ	46,59(0,21)	1,56(0,35)	95,42(0,08)	2,30	4,67
CCSD/Sadlej	43,37(0,25)	3,09(0,17)	107,34(0,07)	2,78	5,73
CCSD/aug-cc-pVDZ	37,69(0,25)	2,09(0,10)	98,39(0,09)	1,88	6,69
CCSD/aug-cc-pVTZ	33,85(0,25)	3,15(0,07)	101,04(0,08)	2,54	5,03
CCSD/aug-cc-pVQZ	33,01(0,25)	3,35(0,07)	102,16(0,07)	2,52	4,82
CAS(10,10)/Sadlej	32,67(0,30)	3,89(0,11)	92,35(0,07)	2,41	5,06
CAS(10,10)/aug-cc-pVDZ	29,74(0,28)	2,71(0,08)	86,93(0,09)	1,35	5,26
CAS(10,10)/aug-cc-pVTZ	28,09(0,31)	3,80(0,07)	88,97(0,08)	2,09	4,39
CAS(10,10)/aug-cc-pVQZ	27,80(0,31)	4,00(0,07)	89,67(0,08)	2,09	4,23
Experimental [4]	40,2 $\pm$ 8,3(0,229 $\pm$ 0,01)	2,2 $\pm$ 0,3(0,320 $\pm$ 0,01)	119,4 $\pm$ 19,9(0,068 $\pm$ 0,006)	0,9 $\pm$ 0,3	6,2 $\pm$ 1,3

Tabela B.6: Atividades Raman $^{\perp}S^n(\pi/2)$ (em $\text{\AA}^4\text{u}^{-1}$) de CH_4 medidos em 488,0 nm.

	$\nu_1(a_1)$ 2917 cm^{-1}	$\nu_2(e)$ 1534 cm^{-1}	$\nu_3(t_2)$ 3019 cm^{-1}	$\nu_4(t_2)$ 1306 cm^{-1}
HF/Sadlej	264,54	8,71	177,12	0,22
HF/aug-cc-pVDZ	248,28	7,85	180,59	0,08
HF/aug-cc-pVTZ	255,93	6,54	174,28	0,15
HF/aug-cc-pVQZ	255,89	6,54	173,33	0,15
MP2/Sadlej	269,61	9,09	171,91	0,21
MP2/aug-cc-pVDZ	245,79	7,97	171,53	0,07
MP2/aug-cc-pVTZ	250,35	6,34	159,79	0,14
CC2/Sadlej	284,51	10,00	171,06	0,15
CC2/aug-cc-pVDZ	259,59	8,79	171,12	0,04
CC2/aug-cc-pVTZ	263,61	6,91	158,22	0,10
CCSD/Sadlej	240,67	6,47	144,98	0,07
CCSD/aug-cc-pVDZ	234,67	8,34	154,54	0,01
CCSD/aug-cc-pVTZ	240,67	6,47	144,98	0,07
CAS(8,8)/Sadlej	217,07	10,82	136,68	0,00
CAS(8,8)/aug-cc-pVDZ	202,09	9,83	138,79	0,03
CAS(8,8)/aug-cc-pVTZ	207,60	8,19	134,55	0,00
Experimental [5]	230 ± 12	$7,0 \pm 0,4$	128 ± 7	$\leq 0,24$

Tabela B.7: Atividades Raman ${}^{\perp}S^n(\pi/2)$ (em $\text{\AA}^4\text{u}^{-1}$) de CD_4 medidos em 488,0 nm.

	$\nu_1(a_1)$ 2109 cm^{-1}	$\nu_2(e)$ 1092 cm^{-1}	$\nu_3(t_2)$ 2259 cm^{-1}	$\nu_4(t_2)$ 996 cm^{-1}
HF/Sadlej	132,37	4,36	97,74	0,01
HF/aug-cc-pVDZ	124,23	3,93	99,28	0,00
HF/aug-cc-pVTZ	128,07	3,27	95,99	128,07
HF/aug-cc-pVQZ	128,04	3,27	95,46	128,04
MP2/Sadlej	134,91	4,55	94,83	0,01
MP2/aug-cc-pVDZ	122,99	3,99	94,27	0,00
MP2/aug-cc-pVTZ	125,27	3,17	88,00	125,27
CC2/Sadlej	142,36	5,01	94,22	0,00
CC2/aug-cc-pVDZ	129,89	4,40	93,91	0,01
CC2/aug-cc-pVTZ	131,91	3,46	87,04	0,00
CCSD/Sadlej	120,43	3,24	79,69	0,00
CCSD/aug-cc-pVDZ	117,43	4,17	84,69	0,02
CCSD/aug-cc-pVTZ	120,43	3,24	79,69	0,00
CAS(8,8)/Sadlej	108,62	5,42	74,73	0,05
CAS(8,8)/aug-cc-pVDZ	101,12	4,92	75,53	0,14
CAS(8,8)/aug-cc-pVTZ	103,88	4,10	73,46	0,07
Experimental [5]	115 ± 8	$3,6 \pm 0,18$	$70,5 \pm 5$	$\leq 0,2$

Tabela B.8: Atividades Raman $\perp S^n(\pi/2)$ (em $\text{\AA}^4 \text{u}^{-1}$) e fatores de depolarização $\rho^\perp(\pi/2)$ (entre parênteses) de CH_3D medidos em 488,0 nm.

	$\nu_1(a_1)$ 2945 cm^{-1}	$\nu_2(a_1)$ 2200 cm^{-1}	$\nu_3(a_1)$ 1300 cm^{-1}	$\nu_4(e)$ 3017 cm^{-1}	$\nu_5(e)$ 1471 cm^{-1}	$\nu_6(e)$ 1155 cm^{-1}
HF/Sadlej	201,95(0,04)	68,70(0,15)	0,06(0,11)	118,11	6,88	0,86
HF/aug-cc-pVDZ	190,98(0,04)	66,12(0,16)	0,04(0,00)	120,41	6,19	0,72
HF/aug-cc-pVTZ	196,71(0,04)	65,74(0,16)	0,05(0,03)	116,21	5,15	0,65
HF/aug-cc-pVQZ	196,59(0,04)	65,61(0,16)	0,05(0,03)	115,57	5,15	0,65
MP2/Sadlej	204,19(0,04)	69,74(0,14)	0,06(0,11)	114,64	7,23	0,84
MP2/aug-cc-pVDZ	188,34(0,04)	64,58(0,16)	0,04(0,00)	114,36	6,28	0,73
MP2/aug-cc-pVTZ	191,35(0,04)	63,00(0,15)	0,05(0,03)	106,55	4,99	0,63
CC2/Sadlej	214,41(0,04)	72,33(0,14)	0,05(0,05)	114,06	7,94	0,89
CC2/aug-cc-pVDZ	197,89(0,04)	66,97(0,15)	0,05(0,01)	114,08	6,92	0,79
CC2/aug-cc-pVTZ	200,49(0,03)	65,10(0,14)	0,05(0,01)	105,49	5,43	0,67
CCSD/Sadlej	183,09(0,03)	59,48(0,15)	0,05(0,00)	96,66	5,08	0,61
CCSD/aug-cc-pVDZ	178,88(0,04)	60,50(0,15)	0,04(0,05)	103,02	6,56	0,74
CCSD/aug-cc-pVTZ	183,09(0,03)	59,48(0,15)	0,05(0,00)	96,66	5,08	0,61
CAS(8,8)/Sadlej	165,73(0,04)	54,27(0,15)	0,06(0,13)	91,11	8,49	0,98
CAS(8,8)/aug-cc-pVDZ	154,62(0,04)	52,66(0,15)	0,09(0,37)	92,50	7,73	0,89
CAS(8,8)/aug-cc-pVTZ	158,88(0,04)	52,34(0,15)	0,06(0,19)	89,68	6,43	0,74
Experimental [5]	168 $\pm$ 17(0,04 $\pm$ 0,01)	56,9 $\pm$ 3(0,13 $\pm$ 0,02)	0,12 $\pm$ 0,06	$\approx$ 91,8	6,9 $\pm$ 1	$\leq$ 0,02

Tabela B.9: Atividades Raman $\perp S^n(\pi/2)$ (em $\text{\AA}^4 \text{u}^{-1}$) e fatores de depolarização $\rho^\perp(\pi/2)$ (entre parênteses) de CHD_3 medidos em 488,0 nm.

	$\nu_1(a_1)$ 2993 cm^{-1}	$\nu_2(a_1)$ 2142 cm^{-1}	$\nu_3(a_1)$ 1003 cm^{-1}	$\nu_4(e)$ 2263 cm^{-1}	$\nu_5(e)$ 1291 cm^{-1}	$\nu_6(e)$ 1036 cm^{-1}
HF/Sadlej	101,65(0,25)	116,19(0,02)	0,05(0,26)	65,16	4,04	1,41
HF/aug-cc-pVDZ	99,18(0,26)	109,48(0,02)	0,03(0,08)	66,19	3,64	1,27
HF/aug-cc-pVTZ	99,74(0,25)	111,86(0,02)	0,04(0,16)	63,99	3,01	1,08
HF/aug-cc-pVQZ	99,48(0,24)	111,80(0,02)	0,04(0,16)	63,64	3,00	1,08
MP2/Sadlej	100,89(0,24)	118,58(0,02)	0,05(0,24)	63,22	4,29	1,40
MP2/aug-cc-pVDZ	96,27(0,25)	108,15(0,02)	0,03(0,07)	62,85	3,69	1,29
MP2/aug-cc-pVTZ	94,75(0,23)	109,07(0,02)	0,04(0,15)	58,67	2,91	1,05
CC2/Sadlej	103,72(0,23)	124,80(0,02)	0,04(0,16)	62,82	4,71	1,54
CC2/aug-cc-pVDZ	99,01(0,24)	113,89(0,02)	0,03(0,02)	62,61	4,07	1,43
CC2/aug-cc-pVTZ	97,12(0,22)	114,51(0,02)	0,03(0,10)	58,03	3,18	1,14
CCSD/Sadlej	88,81(0,23)	104,55(0,02)	0,03(0,07)	53,13	2,97	1,07
CCSD/aug-cc-pVDZ	89,46(0,24)	102,94(0,02)	0,02(0,00)	56,46	3,87	1,36
CCSD/aug-cc-pVTZ	88,81(0,23)	104,55(0,02)	0,03(0,07)	53,13	2,97	1,07
CAS(8,8)/Sadlej	81,63(0,23)	94,47(0,02)	0,02(0,02)	49,82	4,99	1,81
CAS(8,8)/aug-cc-pVDZ	78,52(0,25)	88,79(0,02)	0,04(0,25)	50,36	4,60	1,66
CAS(8,8)/aug-cc-pVTZ	79,07(0,24)	90,46(0,02)	0,03(0,07)	48,98	3,79	1,39
Experimental [5]	75,2 $\pm$ 4(0,21 $\pm$ 0,015)	95 $\pm$ 9(0,023 $\pm$ 0,002)	$\leq$ 0,04	$\approx$ 59,2	3,2 $\pm$ 0,5	1,08 $\pm$ 0,16

Tabela B.10: Atividades Raman $\perp S^n(\pi/2)$ (em $\text{\AA}^4\text{u}^{-1}$) e fatores de depolarização $\rho^\perp(\pi/2)$ (entre parênteses) de CH_2D_2 medidos em 488,0 nm.

	$\nu_1(a_1)$ 2974 cm^{-1}	$\nu_2(a_1)$ 2202 cm^{-1}	$\nu_3(a_1)$ 1436 cm^{-1}	$\nu_4(a_1)$ 1033 cm^{-1}	$\nu_5(a_2)$ 1333 cm^{-1}	$\nu_6(b_1)$ 3013 cm^{-1}	$\nu_8(b_2)$ 2234 cm^{-1}
HF/Sadlej	148,68(0,11)	95,55(0,06)	2,67(0,74)	0,66(0,71)	3,27	59,07	32,58
HF/aug-cc-pVDZ	142,22(0,11)	90,64(0,06)	2,40(0,74)	0,59(0,70)	2,95	60,21	33,09
HF/aug-cc-pVTZ	145,44(0,11)	91,56(0,06)	2,00(0,73)	0,51(0,69)	2,45	58,12	32,00
HF/aug-cc-pVQZ	145,25(0,10)	91,47(0,06)	2,00(0,73)	0,51(0,69)	2,45	57,80	31,82
MP2/Sadlej	149,16(0,10)	97,53(0,06)	2,81(0,74)	0,67(0,70)	3,41	57,33	31,61
MP2/aug-cc-pVDZ	139,44(0,11)	89,22(0,06)	2,44(0,74)	0,60(0,71)	2,99	57,18	31,42
MP2/aug-cc-pVTZ	140,28(0,10)	88,79(0,06)	1,94(0,73)	0,49(0,69)	2,38	53,28	29,33
CC2/Sadlej	155,45(0,10)	102,17(0,05)	3,09(0,74)	0,73(0,71)	3,75	57,04	31,41
CC2/aug-cc-pVDZ	145,38(0,10)	93,49(0,06)	2,68(0,74)	0,66(0,71)	3,30	57,04	31,31
CC2/aug-cc-pVTZ	145,85(0,09)	92,75(0,06)	2,11(0,73)	0,54(0,69)	2,59	52,75	29,02
CCSD/Sadlej	133,25(0,09)	84,70(0,06)	1,98(0,73)	0,50(0,69)	2,43	48,33	26,56
CCSD/aug-cc-pVDZ	131,39(0,10)	84,49(0,06)	2,55(0,74)	0,63(0,71)	3,13	51,51	28,23
CCSD/aug-cc-pVTZ	133,25(0,09)	84,70(0,06)	1,98(0,73)	0,50(0,69)	2,43	48,33	26,56
CAS(8,8)/Sadlej	121,27(0,10)	76,76(0,06)	3,29(0,74)	0,82(0,72)	4,06	45,55	24,91
CAS(8,8)/aug-cc-pVDZ	114,21(0,11)	73,08(0,06)	3,01(0,74)	0,75(0,72)	3,69	46,24	25,19
CAS(8,8)/aug-cc-pVTZ	116,69(0,10)	73,68(0,06)	2,50(0,74)	0,63(0,71)	3,07	44,83	24,49
Experimental [5]	$123 \pm 25(0,083 \pm 0,015)$	$87 \pm 17(0,075 \pm 0,015)$	$2,6 \pm 0,5(0,65 \pm 0,1)$	$0,3 \pm 0,15$	$2,6 \pm 0,5$	≈ 52	≈ 21

Referências Bibliográficas

- [1] Murphy, W. F. *Mol. Phys.* **1977**, *33*, 1701.
- [2] Murphy, W. F. *Mol. Phys.* **1978**, *36*, 727.
- [3] Quinet, O.; Champagne, B. *J. Chem. Phys.* **2001**, *115*, 6293.
- [4] Orduna, F.; Domingo, C.; Montero, S.; Murphy, W. F. *Mol. Phys.* **1982**, *45*, 65.
- [5] Bermejo, D.; Escribano, R.; Orza, J. M. *J. Mol. Spect.* **1977**, *65*, 345.

Índice Remissivo

ângulo sólido, 8

atividade Raman

Analíticas

CH₄, 17

H₂O, 17

NH₃, 17

C₂D₂, 52

C₂H₂, 24, 51

C₂HD, 53

CD₄, 55

CH₂D₂, 58

CH₃D, 56

CH₄, 54

CHD₃, 57

definição, 16

Dirac-Hartree-Fock

BeH₂, 38

CaH₂, 38

H₂O, 38

H₂S, 38

H₂Se, 38

H₂Te, 38

MgH₂, 38

SrH₂, 38

H₂O, 49

NH₃, 50

benzeno

perfis de excitação, 32

seções de choque, 31

coeficientes de dispersão, 11

coordenadas normais, 9, 23

derivadas

deslocamento cartesiano δ , 37

deslocamento cartesiano δ , 18

energia, 10

polarizabilidade, 10

efeitos relativísticos, 35, 41

espaço ativo, 19

fator de depolarização

Analítico

CH₄, 17

H₂O, 17

NH₃, 17

C₂D₂, 52

C₂H₂, 51

C₂HD, 53

CH₂D₂, 58

CH₃D, 56

CHD₃, 57

H₂O, 49

NH₃, 50

fator de depolarização

definição, 8

formaldeído, 23

perfil de excitação

C₂H₂, 30

C₆H₆, 32

CH₄, 29

definição, 4

H₂O, 28

NH₃, 29

Placzek

programa, 15

teoria, 1, 7

polarizabilidade

anisotropia, 8

média, 8

polarizabilidades

CH₄, 45

H₂CO, 46

H₂O, 43

NH₃, 44

programa

DALTON, 19

DIRAC, 19

PLACZEK, 15

resposta linear, 1, 15, 19, 30, 34

seção de choque

C₆D₆, 31

C₆H₆, 31

HCl, 16

seção de choque

definição, 7

Raman Stokes vibracional, 8

simetria, 11