



ALAMGIR KHAN

**CÁLCULO EFICIENTE DE ALTA QUALIDADE *AB INITIO* E DFT DAS
ATIVIDADES RAMAN DE ESPALHAMENTO DEPENDENTES DA
FREQUÊNCIA DE MOLÉCULAS DE INTERESSE AMBIENTAL**

**CAMPINAS
2013**



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE QUÍMICA**

ALAMGIR KHAN

**CÁLCULO EFICIENTE DE ALTA QUALIDADE *AB INITIO* E DFT DAS
ATIVIDADES RAMAN DE ESPALHAMENTO DEPENDENTES DA
FREQUÊNCIA DE MOLÉCULAS DE INTERESSE AMBIENTAL**

ORIENTADOR: PROF. DR. PEDRO ANTÔNIO MUNIZ VAZQUEZ

**TESE DE DOUTORADO APRESENTADA AO INSTITUTO DE
QUÍMICA DA UNICAMP PARA OBTENÇÃO DO TÍTULO DE
DOUTOR EM CIÊNCIAS.**

**ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO FINAL DA TESE DEFENDIDA POR ALAMGIR
KHAN, E ORIENTADA PELO PROF. DR. PEDRO ANTÔNIO MUNIZ VAZQUEZ.**

Assinatura do Orientador

**CAMPINAS
2013**

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA POR SIMONE LUCAS - CRB8/8144 -
BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE QUÍMICA DA UNICAMP**

K527c Khan, Alamgir (1978-).
Cálculo eficiente de alta qualidade *Ab Initio* e DFT das atividades Raman de espalhamento dependentes da frequência de moléculas de interesse ambiental / Alamgir Khan. – Campinas, SP: [s.n.], 2013.

Orientador: Pedro Antônio Muniz Vazquez.

Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química.

1. Raman. 2. DFT. 3. CCSD. 4. Teoria da polarizabilidade. 5. Potenciais efetivos de caroço.
I. Vazquez, Pedro Antônio Muniz. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em inglês: Efficient computation of high quality *Ab Initio* and DFT frequency dependent Raman scattering activities of molecules of environmental interests

Palavras-chave em inglês:

Raman
DFT
CCSD
Polarizability theory
Effective core potentials

Área de concentração: Físico-Química

Titulação: Doutor em Ciências

Banca examinadora:

Pedro Antônio Muniz Vazquez [Orientador]
Roy Edward Bruns
Rogério Custodio
Luciano Nassif Vidal
Ataulpa Albert Carmo Braga

Data de defesa: 22/03/2013

Programa de pós-graduação: Química

When you meet each other, offer good wishes and blessings for safety. One who conveys to you a message of safety and security and also when a courteous greeting is offered to you, meet it with a greeting still more courteous or (at least) of equal courtesy. Verily, God keeps count indeed of all things

Al-Quran, Surah An-Nisa, Verse: 86

À Deus, por ter sempre estado presente em minha vida,
e por nunca deixar faltar-me confiança no caminho
a ser seguido.

Aos meus pais, Muhammad Zarif Khan e Moore por terem
me proporcionado o apoio, o carinho e a confiança
necessários para seguir a diante.

Aos meus irmãos, irmãs e Naseeb ur Rahman pelo incentivo
e apoio prestados durante esse período.

Agradecimentos

Gostaria de aqui registra os meus mais sinceros agradecimentos:

- Ao Prof. Dr. Pedro Antônio Muniz Vazquez, o qual admiro muito como profissional, pela oportunidade, orientação, apoio, confiança e amizade;
- Aos Profs. Drs. Yoshiyuki Hase, Rogério Custódio, Edward Roy Bruns e Luciano Vidal pelos diversos ensinamentos passados durante esses 4 anos de convívio no IQ/UNICAMP e pela amizade;
- Ao Prof. Dr. Ataulpa Braga, que apesar do pouco tempo de convívio, várias horas de conversa, muito apoio e amizade, me proporcionaram crescer profissional e pessoalmente;
- Aos amigos Dr. Maurício Chagas, Gabriel Heerdt, Emanueli Nascimento, Arnaldo, Maiara Almeida e Helen Meneses pelo apoio e pela amizade adquirida;
- À Dra. Raquel Fernandes, que durante esses 4 anos foi mais que uma amiga, aceitando meus costumes e defeitos, me apoiando nos momentos em eu achava que iria desistir e puxando minha orelha quando necessário. O mais engraçado disso tudo é que nossa amizade resiste, apesar de nós brigarmos todos os dias;
- Aos colegas do bloco H, que me receberam como uma verdadeira família;
- Aos funcionários do Instituto de Química e os colegas paquistanes da UNICAMP pela forma atenciosa e amigável que sempre se dirigiam a minha pessoa nas várias horas que precisei;
- Ao CNPQ e TWAS pela bolsa e auxílio concedidos;
- Enfim, a todos que colaboraram com este trabalho, o meu mais sincero agradecimento.

Curriculum Vitae

Dados pessoais

Nome: Alamgir Khan

Data de Nascimento: 01/04/1979

Nacionalidade: Paquistanese

Formação acadêmico

Graduação

Curso: Bachelor of science

Local: Govt Degree College Peshawar, Peshawar - Pakistan

Ano de formatura: 1999

Pós-Graduação

Curso: Master of Chemistry

Área de Concentração: Fuel Chemistry

Local: University of Peshawar, Peshawar - Pakistan

Ano de formatura: 2002

Trabalhos apresentados em reuniões científicas

- Khan, A.; Vidal, L. N.; and Vazquez, P. A. M.
Efficient Correlated Calculation of Dynamic and Absolute Raman Scattering Intensities using the PSBKJC ECP Basis Set
VII Workshop em Física Molecular e Espectroscopia (VII WFME)
Joinville (SC), November 2009
- Vidal, L. N.; Khan, A.; and Vazquez, P. A. M.
Efficient Methods for DFT and Ab Initio Calculation of Absolute Infrared Intensities and Differential Raman Scattering Cross Sections
I Encontro Brasileiro de Espectroscopia Raman (ENBRAER)
São Pedro (SP), December 2009
- Khan, A.; Vidal, L. N.; and Vazquez, P. A. M.
A New Strategy for Computing Dynamic Polarizabilities and Raman Activities of Large Molecules Containing Heavy Atoms.
7th Workshop in Computational Chemistry and Molecular Spectroscopy
Punta de Tralca, V region, Chile. October 2010
- Khan, A.; de Oliveira, G. H. M.; and Vazquez, P. A. M.
Assessment of pSBKJC set performance for the computation of dynamic polarizabilities and Raman activities of halogen diatomic molecules.

VIII Workshop em Física Molecular e Espectroscopia (VIII WFME)

Curitiba (SC), November 2010

- Khan, A.; Vidal, L. N.; and Vazquez, P. A. M.
A TDDFT/ECP Approach to the study of low lying Electronic States of Organochlorinated Pesticides.

X Encontro da SBP Material

Gramado - GS, Brasil, 2011

- Khan, A.; Vidal, L. N.; and Vazquez, P. A. M.
Theoretical Calculation of Vibrational Raman Spectra of Organochlorinated Pesticides Molecules.

IX Workshop em Física Molecular e Espectroscopia

Vitoria - ES, Brasil, 2012

- Khan, A.; Vidal, L. N.; and Vazquez, P. A. M.
Ab initio and DFT Studies of Dynamic and Raman Scattering of Reference Molecules.

XVI Simpósio de Química Teórica (SBQT)

Ouro Preto - MG, Brasil 2011

- Khan, A.; Vidal, L. N.; and Vazquez, P. A. M.
Theoretical Calculations of Raman scattering intensities of Molecules of Environmental Interests.

II Encontro Brasileiro de Espectroscopia Raman (II EnBraEr)

Belo horizonte - MG, Brasil, 2011

- Khan, A.; Vidal, L. N.; and Vazquez, P. A. M.
Computing Dynamic Polarizabilities and Raman Activities of Large Molecular Systems Containing Heavy Atoms: a ECP/TDDFT Based Methodology Approach.

21st Inter-American Photochemical Society Conference

Mendoza - Argentina, 2011

- Khan, A.; Vidal, L. N.; and Vazquez, P. A. M.
Prediction of Raman Intensities using Electronic Structure Methods: A pseudo-potential ECP Basis set Study.

XI Encontro da SBP Material

Florinópolis - SC, Brasil, 2012

RESUMO

Cálculo Eficiente de Alta Qualidade *Ab initio* e DFT das Atividades Raman de Espalhamento Dependentes da Frequência de Moléculas de Interesse Ambiental.

Key Words: Raman, Ab Initio, DFT, Teoria da Polarizabilidade Placzek, Potenciais Efetivos de Carvão (ECP), Pesticidas.

Neste trabalho novas metodologias para cálculo das intensidades Raman absolutas de moléculas na fase gasosa foram desenvolvidas para uma série de moléculas pequenas, usando o método *ab initio* (CCSD) e a teoria do funcional de Densidade (DFT) (PBE0, LB94 e CAM-B3LYP) dentro da Teoria de Polarizabilidade de Placzek. A velocidade em cálculo junto com economia nos recursos computacionais foram estudadas usando dos conjuntos de bases polarizadas (potencial efetivo de carvão) pSBKJC e pStuttgart desenvolvidos pelo nosso grupo através do procedimento "polarização elétrica de Sadlej". Os resultados da metodologia proposta em comparação com conjunto de bases Sadlej-pVTZ como referência, em níveis CCSD e DFT mostram acordos quantitativos nas propriedades e uma redução no tempo computacional.

Na segunda parte deste trabalho, estas metodologias foram aplicadas para uma série de moléculas grandes de pesticidas organoclorados, ou seja; DDT e cinco análogos estruturas e de cinco pesticidas que contêm o grupo norborneno, utilizando métodos DFT (PBE0 e CAMB3LYP) para o cálculo das propriedades Raman.

O conjunto de bases permitiram a redução o número de elétrons de 6 para 4 para carbono, 8 para 6 para oxigênio, 16 para 6 para o enxofre e 17 para 7 para o cloro. Assim, estas reduções de número de elétrons dá 50% de economia em recursos computacionais e tempo para os cálculos das propriedades ópticas das moléculas estudadas.

ABSTRACT

Efficient Computation of High Quality Ab Initio and DFT Frequency Dependent Raman Scattering Activities of Molecules of Environmental Interests.

Key Words: Raman, Ab Initio, DFT, Pesticides, Placzek Polarizability theory, Effective Core Potentials (ECP).

In this work new methodologies for calculating the absolute Raman intensities originating from gas phase molecules were developed for a set of small tests molecules, using ab initio quantum-mechanical (CCSD) and Density functional (PBE0, LB94 and CAMB3LYP functionals) methods within Placzek's Polarizability Theory. The speed-up in computation along with economy in the computational resources were studied using a newly polarized effective core potential basis set pSBKJC and pStuttgart developed by our group through Sadlej's electric polarization procedure. The results of the proposed methodology in comparison with Sadlej-pVTZ as reference basis set at CCSD and DFT levels show quite a good quantitative agreements in the properties with a valuable reduction in computational time and resources. In the second part of this work, the methodologies being assessed were applied for a series of large Organochlorinated pesticides *ou seja*, DDT and five structurally related pesticides and of five pesticides containing the Norbornene group, using DFT methods (PBE0 and CAMB3LYP functionals). The basis set allowed the reduction of the number of electrons from 6 to 4 for carbon, 8 to 6 for oxygen, 16 to 6 for sulfur and 17 to 7 for chlorine atoms. Thus, these reductions in electrons give more than 50% of savings in computer resources and time for the calculations of optical properties of reference molecules of environmental interests.

Lista de Símbolos e Abreviaturas

CC3	Aproximação do modelo <i>Coupled Cluster Singles, Doubles and Triples</i>
SCF	<i>Self Consistent Field Theory</i>
CCSD	<i>Coupled Cluster Singles and Doubles</i>
CCSD(T)	<i>Coupled Cluster Singles and Doubles</i> com excitações triplas incluídas como perturbação
HF	<i>Hartree-Fock</i>
RHF	Método <i>Restricted Hartree – Fock</i>
ROHF	Método <i>Restricted Open Hartree – Fock</i>
UHF	Método <i>Un – Restricted Hartree – Fock</i>
DHF-SF	Método <i>Dirac-Hartree-Fock</i> com hamiltoniano <i>Spin-Free</i>
TDHF	Método <i>Hartree-Fock</i> dependente do tempo
MP2	<i>Moller-Plesset</i> de segunda ordem
LRT	Linear Response Theory
DFT	<i>Density Functional Theory</i>
TDDFT	<i>Time Dependent Density Functional Theory</i>
LB94	Funcional corrigido assintoticamente de Leeuwen e Baerends
B3LYP	Funcional híbrido de 3 parâmetros Possui HF = 0,2, Slater = 0,8, Becke = 0,72, LYP = 0,81 e VWN = 0,19
PBE0	Funcional híbrido de Pedrew, Burke e Ernzerhog Possui HF = 0.25, PBEx = 0,75 e PBEc = 1
CAM-B3LYP	Atenuado usando método de Coulomb, Funcional de Yanani, Tew e Handy
ECP	<i>Effective Core Potential</i>
SBKJC	Funções de base com pseudopotencial de Stevens, Basch, Krauss, Jasien e Cundari
pSBKJC	Funções de base SBKJC eletricamente polarizadas
ECPnMWB	Funções de base com pseudopotencial do grupo de Stuttgart-Colônia
pSuttgart	Funções de base do grupo de Stuttgart-Colônia eletricamente polarizadas
Sadlej-pVTZ	Funções de base POLX de Sadlej
cc-pVDZ	Função de base de Dunning <i>Correlation Consistent Polarized Valence double Zeta</i>
aug-cc-pVXZ	Funções de base de Dunning <i>Augmented Correlation Consistent Polarized</i>

	<i>Valence X Zeta</i> , sendo X o número cardinal (X = D,T,Q,5 ...)
d-aug-cc-pVXZ	Funções de base de Dunning <i>Diffused Augmented Correlation Consistent Polarized Valence X Zeta</i> , sendo X o número cardinal (X = D,T,Q,5 ...)
Percent Desvio	$(\frac{\sum(X_{Sad}-X_{ECP})}{\sum X_{Sad}}) \times 100$ X_{Sad} = Valores de resultados usando Sadlej X_{ECP} = Valores de resultados usando ECP (pSBKJC e pStuttgart)
RMSE	Root Mean-Square Error $\sqrt{\frac{\sum_n(X_{Sad}-X_{ECP})^2}{n}}$ n = números de observações
Valores Média ($\tilde{X}$)	Médias dos erros entre $^{\perp}S^n(\pi/2)$
Desvio Padrão	$\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n(X_i-\tilde{X})^2}{n-1}}$ Onde X_i e $\tilde{X}$ são erros entre médidos e valores média dos erros. n = numeros de observações
ECP	Effective Core Potential
μ_{ind}	Momento dipolar elétrico induzido
E	Vetor campo elétrico
α	Tensor polarizabilidade
ν_{ex}	Frequência de excitação Raman
$\tilde{\nu}_{ex}$	Número de onda de excitação Raman
$\tilde{\nu}_k$	Número de onda do k -ésimo modo normal de vibração
ω^i	Frequência circular do campo elétrico incidente
ω_n	Frequência circular do estado n
ω_K	Número de onda harmônico do k -ésimo modo normal
ϕ_{ijk}	Constante de força cúbica (em cm^{-1})
λ_{ex}	Comprimento de onda de excitação Raman
$(\frac{d\sigma}{d\Omega})$	Seção de choque diferencial Raman
S_k	Atividade de Espalhamento Raman de uma transição fundamental
Q_k	Coordenada normal da k -ésima vibração
c	Velocidade da luz no vácuo
g_k	Degenerescência da vibração normal k
h	Constante de Planck
k_B	Constante de Boltzmann
u	Unidade de Massa Atômica
T	Temperatura
α	Polarizabilidade Média
γ	Anisotropia da polarizabilidade
δ	Incremento em uma coordenada cartesiana atômica
I^s	Intensidade de luz espalhada
I^i	Irradiância do feixe incidente

DDT	dichlorodiphenyl trichloroethane 1,1,1-trichloro-2,2-bis(<i>p</i> -chlorophenyl)ethane
TDE(DDD)	1,1-dichloro-2,2-bis(<i>p</i> -chlorophenyl)ethane
Perthane	2,2-dichloro-1,1-bis(<i>p</i> -ethylphenyl)ethane
Metoxicloro	1,1,1-trichloro-2,2-bis(<i>p</i> -anisyl)ethane
Dicofol	1,1-bis(4-chlorophenyl)-2,2,2-trichloroethanol
Tetradifon	1,2,4-trichloro-5-((4-chlorophenyl)sulfonyl)-benzene
Heptacloro	1(3a),4,5,6,7,8,8-heptachloro-3a(1),4,7,7a-tetrahydro-4,7 -methanoindene
Chlordane	1,2,4,5,6,7,10,10-octachloro-4,7,8,9-tetrahydro-4,7-methyleneindane
Dieldrin	1,2,3,4,10,10-hexachlor-1,4,4a,5,6,7,8,8a-octahydro-6,7-epoxy-1,4:5, 8-dimethanonaphthalene
Endrin	1,2,3,4,10,10-hexachlor-6,7-epoxy-1,4,4A,5,6,7,8,8a-octahydro-1, 4-endo,endo-5,8-dimethananaphthalene
Endosulfan	1,4,5,6,7,7-hexachloro-8,9,10-trinorborn-5-en-2,3-ylenedimethylsulphite

Sumário

Lista de Tabelas	xxiv
Lista de Figuras	xxxv
1 Introdução	1
1.1 Efeito Raman	1
1.2 Estado Atual de Cálculo de intensidade Raman	2
1.3 Redução dos Custos Computacionais	3
1.3.1 Teoria do Funcional de Densidade	3
1.3.2 Redução no tamanho do conjunto de base	4
1.3.3 Exploração da Simetria	4
1.4 Nossa proposta de Cálculos eficientes	4
2 Objetivos	7
3 Teoria	9
3.1 Intensidades de Espalhamento Raman	9
3.1.1 Seções diferenciais de choque Raman e intensidades de espalhamento	9
3.1.2 Modo Normais de vibração	11
3.1.3 Cálculo de Derivadas	11
3.2 Conjuntos de Funções de Base Polarizadas Adaptadas ao uso de potenciais Efetivos de caroço	12
3.2.1 Método de Polarização de Funções de Base	13
4 Metodologia Computacional	15
5 Resultados da Calibração	17
5.1 Estudo de Energias de excitação	18
5.1.1 Energias de Excitação para moléculas pequenas poliatômicos	18
5.1.2 Energias de Excitação de moléculas Diatômicas de Halogênios	21
5.2 Estudo de Polarizabilidades Médias	28
5.2.1 Polarizabilidades Médias de moléculas poliatômicas pequenas	28
5.2.2 Polarizabilidades Média ($\bar{\alpha}$) de moléculas Diatômicas de Halogênio	32

5.3	Atividade de Espalhamento Raman das moléculas em estudo	37
5.3.1	Atividade de Espalhamento Raman de moléculas poliatômicas pequenas	37
5.3.2	Atividades de Espalhamento Raman de Halogênios Diatômicos	46
5.4	Conclusões parciais	55
6	Aplicação de Protocolo	59
6.1	Energias de Excitação dos pesticidas	62
6.1.1	Avaliação do Modelo	62
6.1.2	Tempo de CPU	64
6.2	Atividades de Espalhamento Raman das Pesticidas	65
6.2.1	Análise Vibracionais	69
6.2.2	Efeito do comprimento de onda de excitação nos espectros Raman	70
6.2.3	Tempo de CPU	73
7	Conclusões e Sugestões	75
	Appendices	78
A	ENERGIA DE EXCITAÇÃO DE MOLÉCULAS POLIATÔMICAS PEQUENAS	78
B	ENERGIA DE EXCITAÇÃO DE HALOGÊNIOS DIATOMICOS	81
C	POLARIZABILIDADES MÉDIAS DE MOLÉCULAS POLIATÔMICAS PEQUENAS	85
D	POLARIZABILIDADES MÉDIAS DE HALOGÊNIOS DIATOMICOS	91
E	INTESIDADES RAMAN DE MOLÉCULAS POLIATÔMICAS PEQUENAS	94
F	INTESIDADES RAMAN DE HALOGÊNIOS DIATOMICOS	107
G	DEPENDÊNCIA DE $^{\perp}S^n(\pi/2)$ COM A RELAÇÃO DE ENERGIA DE LASER	110
H	ENERGIA DE EXCITAÇÃO DE PESTICIDAS	117
I	ATIVIDADES DE ESPALHAMENTO RAMAN DE PESTICIDAS	120
I.1	COMPARAÇÕES ENTRE FREQUÊNCIAS DE RAMAN EXPERIMENTAIS E COMPUTADAS	120
J	DEPENDÊNCIA DE $^{\perp}S^n(\pi/2)$ COM A RELAÇÃO DE ENERGIA DE LASER	127

Lista de Tabelas

- 5.1 Diferenças Percentuais de energias de excitação em eV entre CCSD/base e TDDFT/base ao CCSD/Sadlej-pVTZ como referencia para moléculas H_2O , NH_3 , CH_4 , CH_2O e C_2H_2 , onde base = conjuntos de base de pSBKJC e pStuttgart, TDDFT = PBE0, LB94 e CAM-B3LYP, SBK = pSBKJC, Stut = pStuttgart, CC = CCSD, PB = PBE0, LB = LB94 e CB = CAM-B3LYP. 21
- 5.2 *Root Mean-Square Error* (RMSE) de energias de excitação em eV entre CCSD/base e TDDFT/base ao CCSD/Sadlej-pVTZ como referência para moléculas de $i, e H_2O$, NH_3 , CH_4 , CH_2O e C_2H_2 , onde base = conjuntos de base de pSBKJC e pStuttgart, TDDFT = PBE0, LB94 e CAM-B3LYP, SBK = pSBKJC, Stut = pStuttgart, CC = CCSD, PB = PBE0, LB = LB94 e CB = CAM-B3LYP. 22
- 5.3 Diferenças Percentuais de energias de excitação em eV entre CCSD/base e TDDFT/base em relação ao CCSD/Sadlej-pVTZ como referencia para moléculas de F_2 , Cl_2 , Br_2 , I_2 , ClF , $ClBr$, FBr e IF , onde base = conjuntos de base de pSBKJC e pStuttgart, TDDFT = PBE0, LB94 e CAM-B3LYP funcionais de TDDFT, SBK = pSBKJC, Stut = pStuttgart, CC = CCSD, PB = PBE0, LB = LB94 e CB = CAM-B3LYP. 26
- 5.4 *Root Mean-Square Error* (RMSE) de energias de excitação em eV entre CCSD/base e TDDFT/base ao CCSD/Sadlej-pVTZ como referência para moléculas F_2 , Cl_2 , Br_2 , I_2 , ClF , $ClBr$, FBr e IF , onde base = conjuntos de base de pSBKJC e pStuttgart, TDDFT = PBE0, LB94 e CAM-B3LYP, SBK = pSBKJC, Stut = pStuttgart, CC = CCSD, PB = PBE0, LB = LB94 e CB = CAM-B3LYP. 27
- 5.5 Diferenças Percentuais de polarizabilidade média dinâmica e estática em $bhor^3$ entre níveis CCSD/base e TDDFT/base em relação ao CCSD/Sadlej-pVTZ como referencia para moléculas H_2O , NH_3 , CH_4 , CH_2O e C_2H_2 , onde base = conjuntos de base de pSBKJC e pStuttgart, TDDFT = PBE0, LB94 e CAM-B3LYP funcionais de TDDFT, SBK = pSBKJC, Stut = pStuttgart, CC = CCSD, PB = PBE0, LB = LB94 e CB = CAM-B3LYP. 31
- 5.6 *Root Mean-Square Error* (RMSE) de polarizabilidade média dinâmica e estática em $bohr^3$ entre níveis CCSD/base e TDDFT/base em relação ao CCSD/Sadlej-pVTZ como referência para moléculas H_2O , NH_3 , CH_4 , CH_2O e C_2H_2 , onde base = conjuntos de base de pSBKJC e pStuttgart, TDDFT = PBE0, LB94 e CAM-B3LYP, SBK = pSBKJC, Stut = pStuttgart, CC = CCSD, PB = PBE0, LB = LB94 e CB = CAM-B3LYP. 32

- 5.7 Diferenças Percentuais de polarizabilidade médias dinâmica e estática em bohr^3 entre CCSD/base e TDDFT/base ao CCSD/Sadlej-pVTZ como referencia para moléculas de F_2 , Cl_2 , Br_2 , I_2 , ClF , $ClBr$, FBr , IF e ClI , onde base = conjuntos de base de pSBKJC e pStuttgart, TDDFT = PBE0, LB94 e CAM-B3LYP funcionais de TDDFT, SBK = pSBKJC, Stut = pStuttgart, CC = CCSD, PB = PBE0, LB = LB94 e CB = CAM-B3LYP. 35
- 5.8 *Root Mean-Square Error* (RMSE) de polarizabilidade médias dinâmica e estática em bohr^3 entre CCSD/base e TDDFT/base ao CCSD/Sadlej-pVTZ como referencia para moléculas de F_2 , Cl_2 , Br_2 , I_2 , ClF , $ClBr$, FBr , IF e ClI , onde base = conjuntos de base de pSBKJC e pStuttgart, TDDFT = PBE0, LB94 e CAM-B3LYP funcionais de TDDFT, SBK = pSBKJC, Stut = pStuttgart, CC = CCSD, PB = PBE0, LB = LB94 e CB = CAM-B3LYP. 36
- 5.9 Diferenças Percentuais de Intensidades de espalhamento Raman em $A^4\text{amu}^{-1}\text{sr}^{-1}$ calculada usando conjuntos de base pSBKJC e pStuttgart ao Sadlej-pVTZ nos níveis CCSD e DFT para moléculas H_2O , NH_3 , CH_4 , CH_2O e C_2H_2 , onde, PB = PBE0, LB = LB94, CB = CAMB3LYP, Stut = pStuttgart, e SBK = pSBKJC. 42
- 5.10 *Root-Mean square error* (RMSE) para Intensidades de espalhamento Raman em $A^4\text{amu}^{-1}\text{sr}^{-1}$ calculada usando conjuntos de base pSBKJC e pStuttgart ao Sadlej-pVTZ nos níveis CCSD e DFT para moléculas de H_2O , NH_3 , CH_4 , CH_2O e C_2H_2 , onde, PB = PBE0, LB = LB94, CB = CAMB3LYP, Stut = pStuttgart, e SBK = pSBKJC. 43
- 5.11 Desvios padrões (*Standard Deviation*) (SD) e valores médias (M) de errors para intensidades de espalhamento Raman em $A^4\text{amu}^{-1}\text{sr}^{-1}$ calculada, usando conjuntos de base pSBKJC e pStuttgart ao Sadlej-pVTZ nos níveis CCSD e DFT para moléculas de H_2O , NH_3 , CH_4 , CH_2O e C_2H_2 , onde, PB = PBE0, LB = LB94, CB = CAMB3LYP, Sd = Sadlej-pVTZ, St = pStuttgart, e SB = pSBKJC. 44
- 5.12 Probabilidade dos Erros de Intensidade Raman para moléculas poliatômicas pequenas usando conjunto de base pSBKJC em relação ao CCSD/Sadlej-pVTZ com referência. . . 44
- 5.13 Probabilidade dos Erros de Intensidade Raman para moléculas poliatômicas pequenas usando conjunto de base pStuttgart em relação ao CCSD/Sadlej-pVTZ com referência. . 46
- 5.14 Tempo de CPU time em minutos utilizadas no cálculos de Polarizabilidade moléculares e atividades de espalhamento Raman com conjuntos de base Sadlej-pVTZ, pSBKJC e pStuttgart, nos níveis CCSD e TDDFT (ou seja; LB94, PBE0 e CAM-B3LYP funcionais de TDDFT). Onde, T_{Sd} = Tempo em minutos para Sadlej, T_{SB} para pSBKJC, T_{St} para pStuttgart, e Per_{SB} e Per_{St} respresenta tempo percentuais para conjunto base pSBKJC e pStuttgart em referência com Sadlej. 47
- 5.15 Diferenças Percentuais de Intensidades de espalhamento Raman em $A^4\text{amu}^{-1}\text{sr}^{-1}$ calculada usando conjuntos de base pSBKJC e pStuttgart ao Sadlej-pVTZ nos níveis CCSD e DFT para moléculas diatomico halogenios F_2 , Cl_2 , Br_2 , ClF , $ClBr$, ClI e FBr , onde, PB = PBE0, LB = LB94, CB = CAMB3LYP, Stut = pStuttgart, e SBK = pSBKJC. . . 50

- 5.16 *Root-Mean square Error* RMSE para Intensidades de espalhamento Raman em $A^4 amu^{-1} sr^{-1}$ calculada usando conjuntos de base pSBKJC e pStuttgart ao Sadlej-pVTZ nos níveis CCSD e DFT para moléculas diatomico halogenios *i, e* F_2 , Cl_2 , Br_2 , I_2 , ClF , $ClBr$, ClI , FBr , e IF , onde, PB = PBE0, LB = LB94, CB = CAMB3LYP, Sad = Sadlej-pVTZ, Stutt = pStuttgart, e SBK = pSBKJC. 51
- 5.17 Desvios padrões *em ingles Standard Deviation* (S,D) e valores médias (M) de errors para intensidades de espalhamento Raman em $A^4 amu^{-1} sr^{-1}$ calculada, usando conjuntos de base pSBKJC e pStuttgart ao Sadlej-pVTZ nos níveis CCSD e DFT para moléculas diatomico halogenios *ouseja*; F_2 , Cl_2 , Br_2 , ClF , $ClBr$, ClI e FBr , onde, PB = PBE0, LB = LB94, CB = CAMB3LYP, Stut = pStuttgart, e SBK = pSBKJC 52
- 5.18 Probabilidade dos Erros de Intensidade Raman para diatômicos halogênios pequenas usando conjunto de base pSBKJC em relação ao CCSD/Sadlej-pVTZ com referência. . . 53
- 5.19 Probabilidade dos Erros de Intensidade Raman para diatômicos halogênios pequenas usando conjunto de base pStuttgart em relação ao CCSD/Sadlej-pVTZ com referência. . 54
- 5.20 Tempo de CPU time em minutos utilizadas no cálculos de Polarizabilidade moléculares e atividades de espalhamento Raman, para moléculas de ditatômico halogénio, com conjuntos de base Sadlej-pVTZ, pSBKJC e pStuttgart, nos níveis CCSD e TDDFT (ou seja; LB94, PBE0 e CAM-B3LYP funcionais de TDDFT). Onde, T_{sd} = Tempo em minutos para Sadlej, T_{SB} para pSBKJC, T_{st} para pStuttgart, e Per_{SB} e Per_{st} respresenta tempo percentuais para conjunto base pSBKJC e pStuttgart em referência com Sadlej. 56
- 5.21 Tempo de CPU time em minutos utilizadas no cálculos de Polarizabilidade moléculares e atividades de espalhamento Raman, para moléculas de ditatômico halogénio, com conjuntos de base Sadlej-pVTZ, pSBKJC e pStuttgart, nos níveis CCSD e TDDFT (ou seja; LB94, PBE0 e CAM-B3LYP funcionais de TDDFT). Onde, T_{sd} = Tempo em minutos para Sadlej, T_{SB} para pSBKJC, T_{st} para pStuttgart, e Per_{SB} e Per_{st} respresenta tempo percentuais para conjunto base pSBKJC e pStuttgart em referência com Sadlej. (Cont. . . .) 57
- 6.1 *Root Mean-squar Error* (RMSE) e Diferenças Percentuais calculado entre as energias de excitação em eV das moléculas de pesticidas, usando conjunto de base pSBKJC ao Sadlej-pVTZ no método de TDDFT. 64
- 6.2 Comparação entre numeros de base de pSBKJC e Sadlej-pVTZ, numeros de eletrons total e usadas, em calculo de energias de excitação, polarizabilidade molécular e atividades de espalhamento Raman para moléculas de Pesticidas 65
- 6.3 Tempo de CPU time em horas utilizadas no cálculos de energias de excitação com conjuntos de base Sadlej-pVTZ e pSBKJC, no método TDDFT (ou seja; PBE0 e CAM-B3LYP funcionais de TDDFT), Onde, T_{sad} = Tempo em horas para Sadlej, T_{SBK} para pSBKJC, Per. Ef, e Tempo Econ. respresentam tempo percentuais para conjunto base pSBKJC em referência com Sadlej e tempo percentuais economizados em cálculo. 66

6.4	Polarizabilidade média $\bar{\alpha}$ dinâmica e estática em bohr^3 calculada para moléculas de Pesticidas de estudo usando PBE0 e CAM-B3LYP funcionais de TDDFT empregando pSBKJC conjunto de base. As polarizabilidade média dinâmica foi calculada no energia de radiação incidente de 1064, 632, 514, e 488 nm.	68
A.1	Energias de Excitação em eV calculada usando conjuntos de base pSBKJC e pStuttgart ao Sadlej-pVTZ nos níveis CCSD e DFT para molécula de H_2O , NH_3 , CH_4 e CH_2O . onde, PB = PBE0, LB = LB94, CB = CAMB3LYP, Sad = Sadlej-pVTZ, Stutt = pStuttgart, SBK = pSBKJC e Exp = Experimental.	79
A.2	Energias de Excitação em eV calculada usando conjuntos de base pSBKJC e pStuttgart ao Sadlej-pVTZ nos níveis CCSD e DFT para molécula de C_2H_2 . onde, PB = PBE0, LB = LB94, CB = CAMB3LYP, Sad = Sadlej-pVTZ, Stutt = pStuttgart, SBK = pSBKJC e Exp = Experimental	80
B.1	Energias de Excitação em eV calculada usando conjuntos de base pSBKJC e pStuttgart ao Sadlej-pVTZ nos níveis CCSD e DFT para molécula de F_2 , Cl_2 , Br_2 e I_2 . Onde, PB = PBE0, LB = LB94, CB = CAM-B3LYP, Sad = Sadlej-pVTZ, Stutt = pStuttgart, SBK = pSBKJC e Exp = Experimental	82
B.2	Energias de Excitação em eV calculada usando conjuntos de base pSBKJC e pStuttgart ao Sadlej-pVTZ nos níveis CCSD e DFT para molécula de ClF , $ClBr$, BrF e IF . Onde, PB = PBE0, LB = LB94, CB = CAM-B3LYP, Sad = Sadlej-pVTZ, Stutt = pStuttgart, SBK = pSBKJC e Exp = Experimental	83
B.3	Energias de Excitação em eV calculada usando conjuntos de base pSBKJC e pStuttgart ao Sadlej-pVTZ nos níveis CCSD e DFT para molécula de ICl . Onde, PB = PBE0, LB = LB94, CB = CAMB3LYP, Sad = Sadlej-pVTZ, Stutt = pStuttgart, SBK = pSBKJC e Exp = Experimental	84
C.1	Polarizabilidade média $\bar{\alpha}$ dinâmica e estática em bohr^3 calculada para moléculas de H_2O de estudo usando métodos CCSD e TDDFT empregando conjuntos de base Sadlej-pVTZ, pSBKJC e pStuttgart. As polarizabilidade média dinâmica foi calculada no energia de radiação incidente de 1064, 632, 514, 488, 362 e 337 nm, Onde, PB = PBE0, LB = LB94, CB = CAMB3LYP, Sad = Sadlej-pVTZ, Stutt = pStuttgart, SBK = pSBKJC e Exp = Experimental	86
C.2	Polarizabilidade média $\bar{\alpha}$ dinâmica e estática em bohr^3 calculada para moléculas de NH_3 de estudo usando métodos CCSD e TDDFT empregando conjuntos de base Sadlej-pVTZ, pSBKJC e pStuttgart. As polarizabilidade média dinâmica foi calculada no energia de radiação incidente de 1064, 632, 514, 488, 362 e 337 nm. Onde, PB = PBE0, LB = LB94, CB = CAMB3LYP, Sad = Sadlej-pVTZ, Stutt = pStuttgart, SBK = pSBKJC e Exp = Experimental	87

- C.3 Polarizabilidade média $\bar{\alpha}$ dinâmica e estática em $bohr^3$ calculada para moléculas de CH_4 de estudo usando métodos CCSD e TDDFT empregando conjuntos de base Sadlej-pVTZ, pSBKJC e pStuttgart. As polarizabilidade média dinâmica foi calculada no energia de radiação incidente de 1064, 632, 514, 488, 362 e 337 nm, Onde, PB = PBE0, LB = LB94, CB = CAMB3LYP, Sad = Sadlej-pVTZ, Stutt = pStuttgart, SBK = pSBKJC e Exp = Experimental 88
- C.4 Polarizabilidade média $\bar{\alpha}$ dinâmica e estática em $bohr^3$ calculada para moléculas de CH_2O de estudo usando métodos CCSD e TDDFT empregando conjuntos de base Sadlej-pVTZ, pSBKJC e pStuttgart. As polarizabilidade média dinâmica foi calculada no energia de radiação incidente de 1064, 632, 514, 488, 362 e 337 nm. Onde, PB = PBE0, LB = LB94, CB = CAMB3LYP, Sad = Sadlej-pVTZ, Stutt = pStuttgart, SBK = pSBKJC e Exp = Experimental 89
- C.5 Polarizabilidade média $\bar{\alpha}$ dinâmica e estática em $bohr^3$ calculada para moléculas de C_2H_2 de estudo usando métodos CCSD e TDDFT empregando conjuntos de base Sadlej-pVTZ, pSBKJC e pStuttgart. As polarizabilidade média dinâmica foi calculada no energia de radiação incidente de 1064, 632, 514, 488, 362 e 337 nm. Onde, PB = PBE0, LB = LB94, CB = CAMB3LYP, Sad = Sadlej-pVTZ, Stutt = pStuttgart, SBK = pSBKJC e Exp = Experimental 90
- D.1 Polarizabilidade média α dinâmica e estática em $bohr^3$ calculada usando conjuntos de base pSBKJC e pStuttgart em relação ao Sadlej-pVTZ nos níveis CCSD e DFT para molécula de F_2 , Cl_2 , Br_2 , I_2 , ClF , $ClBr$ e BrF , onde, PB = PBE0, LB = LB94, CB = CAMB3LYP, Sad = Sadlej-pVTZ, Stutt = pStuttgart, SBK = pSBKJC e Exp = Experimental. As polarizabilidade média estática e dinâmica foi calculada no energia de radiação incidente de 1064, Onde, PB = PBE0, LB = LB94, CB = CAMB3LYP, Sad = Sadlej-pVTZ, Stutt = pStuttgart, SBK = pSBKJC e Exp = Experimental 92
- D.2 Polarizabilidade média α dinâmica e estática em $bohr^3$ calculada usando conjuntos de base pSBKJC e pStuttgart em relação ao Sadlej-pVTZ nos níveis CCSD e DFT para molécula de F_2 , Cl_2 , Br_2 , ClF , $ClBr$ e BrF , onde, PB = PBE0, LB = LB94, CB = CAMB3LYP, Sad = Sadlej-pVTZ, Stutt = pStuttgart, SBK = pSBKJC e Exp = Experimental. As polarizabilidade média dinâmica foi calculada no energia de radiação incidente de 632, 514, e 488 nm, Onde, PB = PBE0, LB = LB94, CB = CAMB3LYP, Sad = Sadlej-pVTZ, Stutt = pStuttgart, SBK = pSBKJC e Exp = Experimental 93

- E.1 Intensidade de Espalhamento Raman em $A^4amu^{-1}sr^{-1}$ computada usando conjuntos de base pSBKJC e pStuttgart ao Sadlej-pVTZ nos níveis CCSD e DFT para molécula de H_2O , onde, PB = PBE0, LB = LB94, CB = CAMB3LYP, Sad = Sadlej-pVTZ, Stutt = pStuttgart, SBK = pSBKJC e Exp = Experimental. As comprimentas de ondas de modos são $\nu_1(a_1) = 3738\text{ cm}^{-1}$, $\nu_2(a_1) = 1663\text{ cm}^{-1}$ e $\nu_3(b_2) = 3840\text{ cm}^{-1}$ respectivamente. As propriedade Raman foi calculada usando varias freqüência de laser *ou seja*; estatico (∞), 632,0, 514,5, 488 nm. 95
- E.2 Intensidade de Espalhamento Raman em $A^4amu^{-1}sr^{-1}$ computada usando conjuntos de base pSBKJC e pStuttgart ao Sadlej-pVTZ nos níveis CCSD e DFT para molécula de H_2O , onde, PB = PBE0, LB = LB94, CB = CAMB3LYP, Sad = Sadlej-pVTZ, Stutt = pStuttgart, SBK = pSBKJC e Exp = Experimental. As comprimentas de ondas de modos são $\nu_1(a_1) = 3738\text{ cm}^{-1}$, $\nu_2(a_1) = 1663\text{ cm}^{-1}$ e $\nu_3(b_2) = 3840\text{ cm}^{-1}$ respectivamente. As propriedade Raman foi calculada usando varias freqüência de laser *ou seja*; estatico (∞), 632,0, 514,5, 488 nm. (Cont,...) 96
- E.3 Intensidade de Espalhamento Raman em $A^4amu^{-1}sr^{-1}$ computada usando conjuntos de base pSBKJC e pStuttgart ao Sadlej-pVTZ nos níveis CCSD e DFT para molécula de NH_3 , onde, PB = PBE0, LB = LB94, CB = CAMB3LYP, Sad = Sadlej-pVTZ, Stutt = pStuttgart, SBK = pSBKJC e Exp = Experimental. As comprimentas de ondas de modos são $\nu_1(a_1) = 3693\text{ cm}^{-1}$, $\nu_2(a_1) = 1129\text{ cm}^{-1}$, $\nu_3 = 3826\text{ cm}^{-1}$ e $\nu_4(e) = 1784\text{ cm}^{-1}$ respectivamente, As propriedade Raman foi calculada usando varias freqüência de laser *ou seja*; estatico (∞), 632,0, 514,5, 488 nm. 97
- E.4 Intensidade de Espalhamento Raman em $A^4amu^{-1}sr^{-1}$ computada usando conjuntos de base pSBKJC e pStuttgart ao Sadlej-pVTZ nos níveis CCSD e DFT para molécula de NH_3 , onde, PB = PBE0, LB = LB94, CB = CAMB3LYP, Sad = Sadlej-pVTZ, Stutt = pStuttgart, SBK = pSBKJC e Exp = Experimental. As comprimentas de ondas de modos são $\nu_1(a_1) = 3693\text{ cm}^{-1}$, $\nu_2(a_1) = 1129\text{ cm}^{-1}$, $\nu_3 = 3826\text{ cm}^{-1}$ e $\nu_4(e) = 1784\text{ cm}^{-1}$ respectivamente. As propriedade Raman foi calculada usando varias freqüência de laser *ou seja*; static (∞), 632,0, 514,5, 488 nm. (Cont,...) 98
- E.5 Intensidade de Espalhamento Raman em $A^4amu^{-1}sr^{-1}$ computada usando conjuntos de base pSBKJC e pStuttgart ao Sadlej-pVTZ nos níveis CCSD e DFT para molécula de CH_4 , onde, PB = PBE0, LB = LB94, CB = CAMB3LYP, Sad = Sadlej-pVTZ, Stutt = pStuttgart, SBK = pSBKJC e Exp = Experimental. As comprimentas de ondas de modos são $\nu_1(a_1) = 3016\text{ cm}^{-1}$, $\nu_2(e) = 1529\text{ cm}^{-1}$, $\nu_3(f_2) = 3156\text{ cm}^{-1}$, e $\nu_4(f_2) = 1311\text{ cm}^{-1}$ respectivamente. As propriedade Raman foi calculada usando varias freqüência de laser *ou seja*; static (∞), 632,0, 514,5, 488 nm, 99

- E.6 Intensidade de Espalhamento Raman em $A^4amu^{-1}sr^{-1}$ computada usando conjuntos de base pSBKJC e pStuttgart ao Sadlej-pVTZ nos níveis CCSD e DFT para molécula de CH_4 , onde, PB = PBE0, LB = LB94, CB = CAMB3LYP, Sad = Sadlej-pVTZ, Stutt = pStuttgart, SBK = pSBKJC e Exp = Experimental. As comprimentas de ondas de modos são $\nu_1(a_1) = 3016cm^{-1}$, $\nu_2(e) = 1529cm^{-1}$, $\nu_3(f_2) = 3156cm^{-1}$, e $\nu_4(f_2) = 1311cm^{-1}$ respectivamente. As propriedade Raman foi calculada usando varias freqüência de laser *ou seja*; estatico (∞), 632,0, 514,5, 488 nm. (Cont,...) 100
- E.7 Intensidade de Espalhamento Raman em $A^4amu^{-1}sr^{-1}$ computada usando conjuntos de base pSBKJC e pStuttgart ao Sadlej-pVTZ nos níveis CCSD e DFT para molécula de CH_2O , onde, PB = PBE0, LB = LB94, CB = CAMB3LYP, Sad = Sadlej-pVTZ, Stutt = pStuttgart, SBK = pSBKJC e Exp = Experimental. As comprimentas de ondas de modos são $\nu_1(a_1) = 2865 cm^{-1}$, $\nu_2(a_1) = 1835 cm^{-1}$, $\nu_3(a_1) = 1518 cm^{-1}$, $\nu_4(b_1) = 2924 cm^{-1}$, $\nu_5(b_1) = 1252 cm^{-1}$, e $\nu_6(b_2) = 1189 cm^{-1}$ respectivamente. As propriedade Raman foi calculada usando varias freqüência de laser *ou seja*; estatico (∞), 632,0, 514,5, 488 nm. 101
- E.8 Intensidade de Espalhamento Raman em $A^4amu^{-1}sr^{-1}$ computada usando conjuntos de base pSBKJC e pStuttgart ao Sadlej-pVTZ nos níveis CCSD e DFT para molécula de CH_2O , onde, PB = PBE0, LB = LB94, CB = CAMB3LYP, Sad = Sadlej-pVTZ, Stutt = pStuttgart, SBK = pSBKJC e Exp = Experimental. As comprimentas de ondas de modos são $\nu_1(a_1) = 2865 cm^{-1}$, $\nu_2(a_1) = 1835 cm^{-1}$, $\nu_3(a_1) = 1518 cm^{-1}$, $\nu_4(b_1) = 2924 cm^{-1}$, $\nu_5(b_1) = 1252 cm^{-1}$, e $\nu_6(b_2) = 1189 cm^{-1}$ respectivamente. As propriedade Raman foi calculada usando varias freqüência de laser *ou seja*; estatico (∞), 632,0, 514,5, 488 nm. (Cont,...) 102
- E.9 Intensidade de Espalhamento Raman em $A^4amu^{-1}sr^{-1}$ computada usando conjuntos de base pSBKJC e pStuttgart ao Sadlej-pVTZ nos níveis CCSD e DFT para molécula de CH_2O , onde, PB = PBE0, LB = LB94, CB = CAMB3LYP, Sad = Sadlej-pVTZ, Stutt = pStuttgart, SBK = pSBKJC e Exp = Experimental. As comprimentas de ondas de modos são $\nu_1(a_1) = 2865 cm^{-1}$, $\nu_2(a_1) = 1835 cm^{-1}$, $\nu_3(a_1) = 1518 cm^{-1}$, $\nu_4(b_1) = 2924 cm^{-1}$, $\nu_5(b_1) = 1252 cm^{-1}$, e $\nu_6(b_2) = 1189 cm^{-1}$ respectivamente. As propriedade Raman foi calculada usando varias freqüência de laser *ou seja*; estatico (∞), 632,0, 514,5, 488 nm. (Cont,...) 103
- E.10 Intensidade de Espalhamento Raman em $A^4amu^{-1}sr^{-1}$ computada usando conjuntos de base pSBKJC e pStuttgart ao Sadlej-pVTZ nos níveis CCSD e DFT para molécula de CH_2O , onde, PB = PBE0, LB = LB94, CB = CAMB3LYP, Sad = Sadlej-pVTZ, Stutt = pStuttgart, SBK = pSBKJC e Exp = Experimental. As comprimentas de ondas de modos são $\nu_1(a_1) = 2865 cm^{-1}$, $\nu_2(a_1) = 1835 cm^{-1}$, $\nu_3(a_1) = 1518 cm^{-1}$, $\nu_4(b_1) = 2924 cm^{-1}$, $\nu_5(b_1) = 1252 cm^{-1}$, e $\nu_6(b_2) = 1189 cm^{-1}$ respectivamente. As propriedade Raman foi calculada usando varias freqüência de laser *i, e* estático (∞) e 1064, 632,0, 514,5, 488 nm. (Cont, ...) 104

- E.11 Intensidade de Espalhamento Raman em $A^4amu^{-1}sr^{-1}$ computada usando conjuntos de base pSBKJC e pStuttgart ao Sadlej-pVTZ nos níveis CCSD e DFT para molécula de C_2H_2 , onde, PB = PBE0, LB = LB94, CB = CAMB3LYP, Sad = Sadlej-pVTZ, Stutt = pStuttgart, SBK = pSBKJC e Exp = Experimental. As comprimentas de ondas de modos são $\nu_1(\sigma_g^+) = 3534cm^{-1}$, $\nu_2(\sigma_g^+) = 2076cm^{-1}$ e $\nu_3(\pi_g) = 630cm^{-1}$, respectivamente. As propriedade Raman foi calculada usando varias freqüência de laser *ou seja*; estatico (∞), 632,0, 514,5, 488 nm. 105
- E.12 Intensidade de Espalhamento Raman em $A^4amu^{-1}sr^{-1}$ computada usando conjuntos de base pSBKJC e pStuttgart ao Sadlej-pVTZ nos níveis CCSD e DFT para molécula de C_2H_2 , onde, PB = PBE0, LB = LB94, CB = CAMB3LYP, Sad = Sadlej-pVTZ, Stutt = pStuttgart, SBK = pSBKJC e Exp = Experimental. As comprimentas de ondas de modos são $\nu_1(\sigma_g^+) = 3534 cm^{-1}$, $\nu_2(\sigma_g^+) = 2076cm^{-1}$ e $\nu_3(\pi_g) = 630cm^{-1}$, respectivamente. As propriedade Raman foi calculada usando varias freqüência de laser *ou seja*; estatico (∞), 632,0, 514,5, 488 nm. (Cont.,...) 106
- F.1 Intensidade de Espalhamento Raman em $A^4amu^{-1}sr^{-1}$ computada usando conjuntos de base pSBKJC e pStuttgart ao Sadlej-pVTZ nos níveis CCSD e DFT para molécula de F_2 , Cl_2 , Br_2 , I_2 , ClF , $ClBr$ e BrF , onde, PB = PBE0, LB = LB94, CB = CAMB3LYP, Sad = Sadlej-pVTZ, Stutt = pStuttgart, SBK = pSBKJC e Exp = Experimental. As comprimentas de ondas de modos são $\nu_{F_2} = 1043 cm^{-1}$, $\nu_{Cl_2} = 533 cm^{-1}$, $\nu_{Br_2} = 311 cm^{-1}$, $\nu_{I_2} = 210 cm^{-1}$, $\nu_{BrF} = 765 cm^{-1}$, $\nu_{ClF} = 431 cm^{-1}$ e $\nu_{ClBr} = 667 cm^{-1}$ respectivamente. As propriedade Raman foi calculada usando varias freqüência de laser *ou seja*; estático (∞), 632,0, 514,5, 488 nm. 108
- F.2 Intensidade de Espalhamento Raman em $A^4amu^{-1}sr^{-1}$ computada usando conjuntos de base pSBKJC e pStuttgart ao Sadlej-pVTZ nos níveis CCSD e DFT para molécula de F_2 , Cl_2 , Br_2 , I_2 , ClF , $ClBr$ e BrF , onde, PB = PBE0, LB = LB94, CB = CAMB3LYP, Sad = Sadlej-pVTZ, Stutt = pStuttgart, SBK = pSBKJC e Exp = Experimental. As comprimentas de ondas de modos são $\nu_{F_2} = 1043 cm^{-1}$, $\nu_{Cl_2} = 533 cm^{-1}$, $\nu_{Br_2} = 311 cm^{-1}$, $\nu_{BrF} = 765 cm^{-1}$, $\nu_{ClF} = 431 cm^{-1}$ e $\nu_{ClBr} = 667 cm^{-1}$ respectivamente. As propriedade Raman foi calculada usando varias freqüência de laser *i, e* estático (∞), 632,0, 514,5, 488 nm, 109
- H.1 Energias de Excitação em eV calculada usando conjuntos de base pSBKJC ao Sadlej-pVTZ nos nível DFT para molécula de Heptacloro, Clordane, Dieldrin, Endrin e Endosulfan. Onde, PB = PBE0 e CB = CAMB3LYP, Sad = Sadlej-pVTZ, SBK = pSBKJC e Exp = Experimental. 118
- H.2 Energias de Excitação em eV calculada usando conjuntos de base pSBKJC ao Sadlej-pVTZ nos nível DFT para molécula de DDT, TDE, Perthane, Metoxicloro, Dicofol e Tetradifon. Onde, PB = PBE0 e CB = CAMB3LYP, Sad = Sadlej-pVTZ, SBK = pSBKJC e Exp = Experimental. 119

I.1	Frequências Experimentais e calculados em cm^{-1} de Raman para moléculas de DDT, TDE, Perthane Metoxicloro	121
I.2	Frequências Experimentais e calculados em cm^{-1} de Raman para moléculas de DDT, TDE, Perthane e Metoxicloro (Cont....)	122
I.3	Frequências Experimentais e calculados em cm^{-1} de Raman para moléculas de Tetradifon, Heptacloro, Chlordan e Dieldrin	123
I.4	Frequências Experimentais e calculados em cm^{-1} de Raman para moléculas de Tetradifon, Heptacloro, Chlordan e Dieldrin (cont....)	124
I.5	Frequências Experimentais e calculados em cm^{-1} de Raman para moléculas de Endrin, Dicofolo, Endosulfan	125
I.6	Frequências Experimentais e calculados em cm^{-1} de Raman para moléculas de Endrin, Dicofolo, Endosulfan (cont....)	126
J.1	Razoes das intenidades das bandas selecionadas observadas em TDE, Tetradifon, Heptachlor, Chlordan, Endrin e Endosulfan utilizando o metodo pSBKJC/PBE0, Os espectros foram adquiridos no modo estatico e excitados a radiacao de 1064, 632, 514 e 488 nm. A mudanca nas bandas de intensidade com as frquencias de excitacao entre dinamica e estática	128
J.2	Razoes das intenidades das bandas selecionadas observadas em Perthane, DDT, Methoxychlor, Dicofol, and Dieldrin utilizando o metodo pSBKJC/PBE0, Os espectros foram adquiridos no modo estatico e excitados a radiacao de 1064, 632, 514 e 488 nm. A mudanca nas bandas de intensidade com as frquencias de excitacao entre dinamica e estaica	129
J.3	Razoes das intenidades das bandas selecionadas observadas em Perthane, DDT, Methoxychlor, Dicofol, and Dieldrin utilizando o metodo pSBKJC/CAM-B3LYP, Os espectros foram adquiridos no modo estatico e excitados a radiacao de 1064, 632, 514 e 488 nm. A mudanca nas bandas de intensidade com as frquencias de excitacao entre dinamica e estática	130

Lista de Figuras

5.1	Comparação entre energias de excitação (eV) calculados das Moléculas poliatômicas pequenas conjuntos de base pSBKJC, pStuttgart e Sadlej no nível CCSD	19
5.2	Comparação entre energias de excitação (eV) calculados das Moléculas poliatômicas pequenas entre TDDFT/pSBKJC X CCSD/Sadlej-pVTZ (onde P = PBE0, L = LB94 e C = CAM-B3LYP)	20
5.3	Comparação entre energias de excitação (eV) calculados das Moléculas poliatômicas pequenas entre TDDFT/pStuttgart X CCSD/Sadlej-pVTZ (onde P = PBE0, L = LB94 e C = CAM-B3LYP)	20
5.4	Comparação entre energias de excitação calculados entre métodos CCSD/ECP X CCSD/Sadlej (onde, ECP = pSBKJC e pStuttgart)	23
5.5	Comparação entre energias de excitação calculados entre TDDFT/pSBKJC X CCSD/Sadlej-pVTZ. (onde P = PBE0, L = LB94 e C = CAM-B3LYP)	24
5.6	Comparação entre energias de excitação calculados entre TDDFT/pStuttgart X CCSD/Sadlej-pVTZ. (onde P = PBE0, L = LB94 e C = CAM-B3LYP)	24
5.7	Comparação entre energias de excitação calculados entre TDDFT/pSBKJC X CCSD/pSBKJC. (onde P = PBE0, L = LB94 e C = CAM-B3LYP)	25
5.8	Comparação entre energias de excitação calculados entre TDDFT/pStuttgart X CCSD/pStuttgart(onde P = PBE0, L = LB94 e C = CAM-B3LYP)	25
5.9	Comparação entre Polarizabilidade Média ($bohr^3$) das Moléculas poliatômicas pequenas entre CCSD/ECP X CCSD/Sadlej-pVTZ (ECP = pSBKJC e pStuttgart)	29
5.10	Comparação entre Polarizabilidade Média ($bohr^3$) das Moléculas poliatômicas pequenas entre TDDFT/pSBKJC X CCSD/Sadlej-pVTZ (onde P = PBE0, L= LB94 e C = CAM-B3LYP funcionais)	30
5.11	Comparação entre Polarizabilidade Média ($bohr^3$) das Moléculas poliatômicas pequenas TDDFT/pStuttgart X CCSD/Sadlej-pVTZ (onde P = PBE0, L= LB94 e C = CAM-B3LYP funcionais)	30
5.12	Comparação entre Polarizabilidade Média ($bohr^3$) de Moléculas Diatômicas de Halogênio entre TDDFT/ECP X CCSD/Sadlej-pVTZ (onde P = PBE0, L = LB94 e C = CAM-B3LYP funcionais, e ECP = pSBKJC e pStuttgart)	33

5.13	Comparação entre Polarizabilidade Média ($bohr^3$) de Moléculas Diatômicas de Halogênio entre CCSD/pSBKJC X CCSD/Sadlej-pVTZ (onde, TDDFT = LB94, PBE0 e CAM-B3LYP)	34
5.14	Comparação entre Polarizabilidade Média ($bohr^3$) de Moléculas Diatômicas de Halogênio entre TDDFT/pStuttgart X CCSD/Sadlej-pVTZ (onde P = PBE0, L= LB94 e C = CAM-B3LYP funcionais)	34
5.15	Comparação entre Intensidade de Espalhamento Raman $A^4amu^{-1}sr^{-1}$ das Moléculas poliatômicas pequenas entre CCSD/CEP X CCSD/Sadlej-pVTZ (Onde CEP = pSBKJC e pStuttgart)	40
5.16	Comparação entre Intensidade de Espalhamento Raman $A^4amu^{-1}sr^{-1}$ das Moléculas poliatômicas pequenas entre TDDFT/pSBKJC X CCSD/Sadlej-pVTZ (onde P = PBE0, L= LB94 e C = CAM-B3LYP)	40
5.17	Comparação entre Intensidade de Espalhamento Raman $A^4amu^{-1}sr^{-1}$ das Moléculas poliatômicas pequenas entre TDDFT/pStuttgart X CCSD/Sadlej-pVTZ (onde P = PBE0, L= LB94 e C = CAM-B3LYP)	41
5.18	Distribuição de probabilidades do modelo pSBKJC para moléculas pequenas poliatômicas, aonde a escala vertical representa probabilidades	45
5.19	Distribuição de probabilidades do modelo pStuttgart para moléculas pequenas poliatômicas, aonde a escala vertical representa probabilidades	45
5.20	Comparação entre Intensidade de Espalhamento Raman $A^4amu^{-1}sr^{-1}$ de Moléculas Halogênios Diatômicas entre CCSD/CEP X CCSD/Sadlej-pVTZ. (onde P = PBE0, L= LB94 e C = CAM-B3LYP, e CEP = pSBKJC e pStuttgart)	49
5.21	Comparação entre Intensidade de Espalhamento Raman $A^4amu^{-1}sr^{-1}$ de Moléculas Halogênios Diatômicas entre TDDFT/pSBKJC X CCSD/Sadlej-pVTZ (onde P = PBE0, L= LB94 e C = CAM-B3LYP)	49
5.22	Comparação entre Intensidade de Espalhamento Raman $A^4amu^{-1}sr^{-1}$ de Moléculas Halogênios Diatômicas entre TDDFT/pStuttgart X CCSD/Sadlej-pVTZ (onde P = PBE0, L= LB94 e C = CAM-B3LYP)	50
5.23	Distribuição de probabilidades do modelo pSBKJC para moléculas diatômicas halogênio, aonde a escala vertical representa probabilidades	53
5.24	Distribuição de probabilidades do modelo pStuttgart para moléculas diatômicas halogênio, aonde a escala vertical representa probabilidades	54
6.1	Estruturas moleculares de DDT e 5 pesticidas estruturalmente relacionados (<i>ou seja</i> , DDT, TDE, Perthane, Metoxicloro, Difocol e Tetradifon).	60
6.2	Estruturas moleculares de cinco pesticidas que contém os grupos norborneno (<i>ou seja</i> , Hepatcloro, Chlordane, Dieldrin, Endrin e Endosulfan).	61
6.3	Comparação entre energias de excitação calculados com conjunto de base pSBKJC ao Sadlej-pVTZ, usando PBE0 funcional de TDDFT.	63

6.4	Comparação entre energias de excitação calculados com conjunto de base pSBKJC ao Sadlej-pVTZ, usando CAM-B3LYP funcional de TDDFT.	63
6.5	Gráfico de correlação entre frequências experimentais e calculadas pelo método DFT/pSBKJC para pesticidas. Onde a função de onda DFT = B3LYP	67
6.6	Espectro Raman para molécula de Endosulfan calculado no nível PBE0/pSBKJC.	71
6.7	Dependência das Atividades de Espalhamento Raman em Relação á Energia de Radiação Incidente nas bandas Raman relacionada com estiramento de CC aromático nas moléulas estruturmente semelhante a DDT, no método de TDDFT/pSBKJC (onde; P = PBE0 e C = CAM-B3LYP funcionais de TDDFT	72
6.8	Dependência das Atividades de Espalhamento Raman em Relação á Energia de Radiação Incidente nas bandas relacionada com estiramento de CC nas pesticidas contendo grupo norborneno, no método de TDDFT/pSBKJC (onde; P = PBE0 e C = CAM-B3LYP funcionais de TDDFT	73
6.9	Tempo de CPU utilizado no calculo de intensidade de espalhamento Raman pelo método TDDFT/pSBKJC para moléculas de DDT e 5 pesticidas estruturalmente relacionados. Onde a função de onda DFT = PBE0 e CAM-B3LYP funcionais de TDDFT	74
6.10	Tempo de CPU utilizado no calculo de intensidade de espalhamento Raman pelo método TDDFT/pSBKJC para cinco pesticidas que contem os sistemas de grupos grandes norborneno. Onde a função de onda TDDFT = PBE0 e CAM-B3LYP funcionais de TDDFT	74
G.1	Dependência das atividades de espalhamento Raman S_k para banda forte ($\nu_1 = 3738 \text{ cm}^{-1}$) de H_2O com à relação energia de radiação incidente $1e.V = 8065,5 \text{ cm}^{-1}$	111
G.2	Dependência das atividades de espalhamento Raman S_k para banda média ($\nu_3 = 3840 \text{ cm}^{-1}$) de H_2O com à relação energia de radiação incidente $1e.V = 8065,5 \text{ cm}^{-1}$	111
G.3	Dependência das atividades de espalhamento Raman S_k para banda forte ($\nu_1 = 3693 \text{ cm}^{-1}$) de NH_3 com à relação energia de radiação incidente $1e.V = 8065,5 \text{ cm}^{-1}$	112
G.4	Dependência das atividades de espalhamento Raman S_k para banda fraca ($\nu_2 = 1129 \text{ cm}^{-1}$) de NH_3 com à relação energia de radiação incidente $1e.V = 8065,5 \text{ cm}^{-1}$	112
G.5	Dependência das atividades de espalhamento Raman S_k para banda média ($\nu_3 = 3826 \text{ cm}^{-1}$) de NH_3 com à relação energia de radiação incidente $1e.V = 8065,5 \text{ cm}^{-1}$	113
G.6	Dependência das atividades de espalhamento Raman S_k para banda forte ($\nu_1 = 2865 \text{ cm}^{-1}$) de CH_2O com à relação energia de radiação incidente $1e.V = 8065,5 \text{ cm}^{-1}$	113
G.7	Dependência das atividades de espalhamento Raman S_k para banda fraca ($\nu_2 = 1835 \text{ cm}^{-1}$) de CH_2O com à relação energia de radiação incidente $1e.V = 8065,5 \text{ cm}^{-1}$	114
G.8	Dependência das atividades de espalhamento Raman S_k para banda fraca ($\nu_3 = 1518 \text{ cm}^{-1}$) de CH_2O com à relação energia de radiação incidente $1e.V = 8065,5 \text{ cm}^{-1}$	114
G.9	Dependência das atividades de espalhamento Raman S_k para banda forte ($\nu_1 = 3016 \text{ cm}^{-1}$) de CH_4 com à relação energia de radiação incidente $1e.V = 8065,5 \text{ cm}^{-1}$	115
G.10	Dependência das atividades de espalhamento Raman S_k para banda forte ($\nu_3 = 3156 \text{ cm}^{-1}$) de CH_4 com à relação energia de radiação incidente $1e.V = 8065,5 \text{ cm}^{-1}$	115

- G.11 Dependência das atividades de espalhamento Raman S_k para banda forte ($\nu_1 = 3534$
 cm^{-1}) de C_2H_2 com à relação energia de radiação incidente $1e.V = 8065,5 cm^{-1}$ 116
- G.12 Dependência das atividades de espalhamento Raman S_k para banda média ($\nu_3 = 630$
 cm^{-1}) de C_2H_2 com à relação energia de radiação incidente $1e.V = 8065,5 cm^{-1}$ 116

Capítulo 1

Introdução

1.1 Efeito Raman

Cronologicamente, o efeito Raman foi previsto teoricamente por Smekal¹, em 1923, usando a teoria quântica, fundamentando-se que um quantum de luz com momento e energia pode interagir inelasticamente com uma molécula. Posteriormente, em 1928, C. V. Raman descobriu experimentalmente e publicou seu trabalho² no qual verificou que a luz espalhada por moléculas, em líquidos e gases, apresentava comprimentos de onda distintos: um referente à luz incidente; e outro, à radiação espalhada modificada. Associando ao efeito do espalhamento Compton, Raman conclui que essa radiação modificada era devido a efeitos de flutuação do estado normal das moléculas. Com efeito, um novo fenômeno foi observado e, por isso, C. V. Raman foi laureado com o prêmio Nobel em 1930. Quase ao mesmo tempo, em 1928, Landsberg e Mandelstram³ descobriram um efeito similar no quartzo. Entre 1930-1935 cerca de 50 trabalhos sobre a espectroscopia Raman foram publicados por ano, por diferentes grupos⁴. O modelo de Smekal não era capaz de explicar a relação entre as propriedades moleculares com o espalhamento Raman. Assim, em 1934, Placzek⁵ desenvolveu a Teoria da Polarizabilidade para explicar as intensidades e os perfis de excitação Raman. Nesta, a molécula é considerada um sistema quântico, descrito por uma função de onda, e a radiação eletromagnética é tratada classicamente. Dessa forma o efeito Raman é descrito pelas transições entre estados energéticos, quantização dos modos vibracionais, promovidos pela indução de uma perturbação do estado inicial da molécula devido à interação da molécula com o campo eletromagnético. Heisenberg, Kramers, Dirac^{6,7} descreveram de forma completa a teoria para a polarizabilidade utilizando a teoria de perturbação de segunda ordem dependente do tempo e a quantização do campo eletromagnético de modo que todo o estudo teórico do espalhamento desde então é baseado na equação KHD (Kramers, Heisenberg e Dirac). De acordo com a teoria de Placzek, as intensidades das linhas de Raman são definidas como função da derivada da polarizabilidade com respeito às coordenadas normais. A polarizabilidade é um tensor cujas componentes são dadas pela seguinte expressão de dispersão de Kramers-Heisenberg-Dirac:

$$\alpha_{a,b}(\omega^i) = \frac{1}{\hbar} \sum_{n>0} \left(\frac{\langle 0|\mu_a|n\rangle\langle n|\mu_b|0\rangle}{\omega_n - \omega^i} + \frac{\langle 0|\mu_a|n\rangle\langle n|\mu_b|0\rangle}{\omega_n + \omega^i} \right) \quad (1.1)$$

Onde a , b , podem ser x , y , ou z , μ_a é um componente do operador dipolo elétrico, ω^i é a frequência circular do campo elétrico incidente e $\hbar\omega_n$ corresponde à diferença entre os energias dos estados $\langle 0|$ e $|n\rangle$.

1.2 Estado Atual de Cálculo de intensidade Raman

O estudo das propriedades ópticas lineares e não lineares dinâmicas e estáticas das moléculas são objeto das investigações experimentais e teóricas. A importância de previsões teóricas decorre do fato de que as propriedades moleculares elétricas são difíceis de medir e, simultaneamente, são os recursos mais básicos usados para discutir a interação das moléculas com seu ambiente e com o campo eletromagnético⁸. As intensidades Raman dependem do quadrado da derivada da polarizabilidade que requer o cálculo da derivada da energia do sistema com respeito às coordenadas normais e campo elétrico ($\frac{\partial \alpha}{\partial Q_K} = -\frac{\partial}{\partial Q_K}(\frac{\partial^2}{\partial E \partial F_K})$). Em comparação com as intensidades de infravermelho que dependem do quadrado da derivada do momento de dipolo, tem havido muito poucos estudos *ab initio* de previsão de intensidades Raman na literatura⁹. Atualmente, implementações computacionais para o cálculo de intensidades Raman estáticas são bastante freqüentes em pacotes de química quântica, onde esta propriedade é obtidas através de métodos *ab initio* ou através da Teoria do Funcional de Densidade. As intensidades Raman estáticas são obtidas a partir de polarizabilidades geradas pela ação de um campo elétrico de frequência nula (estático), e, portanto são conhecidas como polarizabilidades estáticas. Quando as polarizabilidades tiverem sua origem associada à ação de um campo elétrico de frequência não nula passam a ser chamadas de polarizabilidades dinâmicas, e as intensidades Raman provenientes destas polarizabilidades passam a ser designadas por intensidades Raman dinâmicas¹⁰.

Cálculos empregando polarizabilidades estáticas realizados por Fleisher e Pulay¹¹ para as moléculas de benzeno e coroneno em fase gasosa, no nível de teoria B3LYP/6-31G*, obtiveram uma concordância semiquantitativa para as intensidades Raman e razões de depolarização. Halls e Schlegel⁹, em um estudo comparativo envolvendo as moléculas pequenas, utilizando os métodos *ab initio* Hartree-Fock, MP2 e vários funcionais (S-VWN, BLYP, B3LYP, MPW1-PW91), partindo de polarizabilidades estáticas, obtiveram seus melhores resultados no nível MP2. Entretanto, um fator comum a estes estudos baseados em polarizabilidades estáticas é que os mesmos não são capazes de reproduzir sequer o padrão de intensidades para uma particular frequência de excitação, seja esta ressonante ou não, mesmo quando funções de base muito grandes como a aug-cc-pVTZ⁹ são utilizadas. Uma solução parcial para este problema surgiu com Helgaker e colaboradores¹², que desenvolveram uma metodologia e implementação computacional, nos níveis de teoria Hartree-Fock e MCSCF, para o cálculo de intensidades Raman dinâmicas de moléculas em fase gasosa, a partir de polarizabilidades calculadas na mesma frequência de excitação utilizada para obter o espectro (polarizabilidades dinâmicas). As polarizabilidades dinâmicas são obtidas através da Teoria da Resposta Linear (LRT)^{13,14} e o gradiente da polarizabilidade, utilizado no cálculo das intensidades Raman dinâmicas dentro da teoria de Placzek, é obtido numericamente. Champagne^{15,16}, introduziu a primeira implementação computacional de derivadas geométricas analíticas das polarizabilidades, para o nível Hartree-Fock dependente do tempo (TDHF), que permitem reduzir subs-

tancialmente o tempo computacional necessário para o cálculo das intensidades Raman dinâmicas. Pecul et al.^{17,18}, investigou a demanda de correlação eletrônica (CC3) e requisitos de funções de bases (aug-cc-pXZ e d-aug-cc-pVXZ, X = D, T, Q) em diferentes sessões de choque Raman de moléculas diatômicas, que são considerados com a referência para cálculos de resposta linear de intensidades Raman e quantidades relacionadas. Neugebauer et al.¹⁹ e Vidal^{10,20} avaliaram modelos *ab initio* e a demanda de funções de bases para moléculas poliatômicas. Estes estudos mostraram uma concordância de espectros teóricos Raman dentro da precisão experimental mas exigiram funções de base maiores (qualidade pelo menos aug-cc-pVTZ) e também inclusão da correlação eletrônica dos cálculos de nível *Coupled Cluster Singles and Doubles* (CCSD). Portanto, a correlação eletrônica é extremamente importante para o cálculo desta propriedade e métodos mais sofisticados são necessários para obter-se uma concordância quantitativa com dados experimentais. Porém, a utilização destes métodos de correlação eletrônica com grandes conjuntos de base, devido à dependência formal de M^7 (onde M é o tamanho do conjunto de base), limita o tamanho dos sistemas moleculares^{21,22} a estudar.

1.3 Redução dos Custos Computacionais

1.3.1 Teoria do Funcional de Densidade

Várias combinações das funções de onda com conjuntos de base contendo funções difusas de polarização foram investigadas, para os cálculos de mecânica quântica, para determinar qual combinação (método sugerido) é o melhor para prever as propriedades de Raman a um custo computacional razoável^{23,24}. Como consequência, há grande interesse no desenvolvimento de métodos computacionais de química quântica capazes de fornecer intensidades de Raman precisas, possivelmente com um baixo custo computacional.

A Teoria do Funcional de Densidade (DFT) surgiu nas últimas décadas como um método alternativo ao *ab initio* no campo da computação química. O desempenho dos cálculos DFT tornou possível estudar moléculas de um tamanho que se torna relevante para o acadêmico, bem como para o químico industrial²⁵. Uma vez que, para se obter intensidades Raman temos que calcular as derivadas terceiras da energia total com respeito às coordenadas normais e o campo elétrico aplicado. e este procedimento requer muito mais esforço computacional do que os cálculos de intensidade de Infra vermelho (IV), onde apenas as primeiras derivadas do momento de dipolo elétrico com relação às coordenadas normais são calculadas²⁶. Williams et. al²⁷, Van Gisbergen et. al²⁸ e Peter Pulay²⁹ estudaram as polarizabilidades de moléculas poliatômicas e compararam os resultados de TDDFT e métodos pós Hartree-Fock, usando um conjunto de base extenso. Os autores concluíram que ambos os métodos possuem a mesma precisão perante os dados experimentais, sendo que o TDDFT tem um custo computacional muito menor. Guthmuller³⁰ fez as avaliações de vários funcionais de troca dentro da aproximação TDDFT, para o cálculo das Intensidades de Raman Ressonante, para derivados de benzeno. O autor concluiu que, funcionais de XC (M06-2X, CAM-B3LYP e ω B97(X)) incluindo grande quantidade de parte de troca do HF e correções de longo alcance fornece espectros de Raman de qualidade. Steven et. al⁷ também estudou

o desempenho de vários funcionais para o cálculo da intensidade de espalhamento Raman de materiais explosivos, onde os autores compararam os espectros utilizando o erro médio quadrático (RMSE) e descobriram que funcionais DFT são precisos o suficiente para identificar corretamente cada molécula a partir de um conjunto de espectros medidos.

1.3.2 Redução no tamanho do conjunto de base

Nos métodos de estrutura eletrônica, o número de operações de ponto flutuante que é executado no processo de construção da função de onda e de obtenção de suas propriedades, escala geometricamente com o número n de funções de base³¹. Tome, como exemplo, o custo de uma função CCSD, que escala com n^6 , o que significa que quando o número de funções de base duplica, o custo computacional aumenta em 64 vezes. Portanto, qualquer redução no número destas funções tem grandes reflexos sobre o aspecto computacional. Uma forma de reduzir o número de funções de base sem que haja deterioração dos resultados vem do desenvolvimento por Sadlej³², de uma função de base (TZ) polarizada compacta, capaz de calcular momentos de dipolo e polarizabilidades moleculares. Utilizando as funções de base de Sadlej, denominados Sadlej-pVTZ no banco de bases EMSL³³, se verificou prever bem intensidades de espalhamento Raman (e frequências), com uma redução importante do tempo de CPU e requisito de disco em 90% ao de aug-cc-pVTZ^{10,20,23,34}. No entanto, apesar da otimização e excelente desempenho, a base de Sadlej é muito grande, quando se tenta modelar mais que uma pequena quantidade de átomos pesados (por exemplo, a base de iodo é 19s15p12d4f/11s9p6d2f) e os cálculos são limitados a moléculas de tamanho limitado na maioria dos casos^{35,36}.

Assim, ganhos adicionais podem ser alcançados pelas reduções adicionais do tamanho de conjunto de base.

1.3.3 Exploração da Simetria

Como alternativa para reduzir o tempo de processamento nos cálculos das intensidades Raman dinâmicas, alguns autores propõem a exploração da simetria especial na etapa de diferenciação numérica da polarizabilidade (a mais custosa), utilizando as operações de simetria do grupo pontual da simetria para gerar as derivadas geométricas dos átomos simetricamente equivalentes^{19,20}, como os átomos de hidrogênio na água. Por exemplo, com uso de simetria, as intensidades Raman da molécula de água podem ser computadas com uma economia de tempo de 33% enquanto no metano a redução é superior a 80% devido a simetria tetraédrica desta molécula. Naturalmente, a exploração de simetria, apesar de ser extremamente vantajosa, está limitada às moléculas simétricas e, sendo assim, outras alternativas devem ser consideradas para contornar o problema computacional nos cálculos das intensidades Raman.

1.4 Nossa proposta de Cálculos eficientes

Os estudos de polarizabilidade molecular e intensidades Raman dependem de um conjunto de base que apresentam forte dependência das funções e elétrons da camada de valência, juntamente com adici-

onal função de polarização e difusa, e uma fraca dependência da camada interna e elétrons^{23,37}. Dessa forma, uma pequena redução no tamanho do conjunto de base resulta em uma enorme velocidade³⁸, o que sugere que um tratamento menos rigoroso dos elétrons do núcleo pode fornecer uma melhora na eficiência computacional. Com a utilização de potenciais de núcleo efetivos (ECPs), é possível reduzir significativamente o tamanho de um cálculo, removendo os elétrons do corço relativamente inertes, sem afetar adversamente os orbitais de valência resultantes³⁶.

Desta forma, nosso grupo de trabalho tem proposto^{23,39} modelagem dos elétrons internos por potencial efetivo de núcleo (ECP) (usando pseudopotencias de valência dupla ζ (VDZ) SBKJC⁴⁰ e Stuttgart/Colônia ECP n NWB(VDZ)^{41,42}) enquanto a camada de valência foi representada por um conjunto de orbitais gaussianos polarizados (desenvolvidos de acordo com o método proposto por Sadlej³²).

Vidal e Vazquez aplicaram este modelo para os cálculos de polarizabilidade molecular e atividades de espalhamento Raman absoluto de hidretos de metais alcalino-terrosos²³ e conseguiram recuperar até 31% dos efeitos relativísticos para H_2Po e observaram uma aceleração do tempo de computação, com uma redução drástica dos recursos computacionais.

No primeiro passo do presente trabalho, calibramos a metodologia proposta²³ para avaliar o desempenho em polarizabilidades moleculares e atividades de espalhamento Raman preditas para um conjunto de pequenas moléculas poliatômicas (H_2O , NH_3 , CH_4 , CH_2O , e C_2H_2) usando funções de onda CCSD e DFT. Utilizando as bases pSKBJC e pStuttgart, uma considerável economia de tempo e disco requerido tem sido observada para os métodos LR-CCSD e TDDFT.

Além disso, também foi avaliada a previsão das propriedades ópticas de um conjunto de halogênios diatômicos, onde foi alcançada uma considerável economia de tempo e de disco⁴³.

No segundo passo, para demonstrar a aplicabilidade da implementação de pSBKJC num conjunto de bases ECP (desenvolvido pelo nosso grupo²³) para o cálculos de propriedades moleculares de segunda ordem, realizamos cálculos de polarizabilidade dinâmico e atividades de espalhamento Raman para um conjunto de moléculas pesticidas contendo Cl , P e S usando funcionais de DFT. Como aplicação foi escolhido um conjunto de moléculas pesticidas clorados de DDT e 5 pesticidas estruturalmente relacionados (TDE (DDD), Perthane, Metoxicloro, Dicofol e Tetradifon) e de 5 pesticidas que contêm o grupo norborneno (Heptacloro, chlordane, Dieldrin, Endrin e Endosulfan) contendo átomos pesados.

Capítulo 2

Objetivos

O objectivo deste estudo é o cálculo eficiente das intensidades das bandas fundamentais do espectro Raman vibracional de sistemas gasosos, verificando a dependência destas com a frequência de 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. Os principais objetivos do presente trabalho são os seguintes:

- Investigar o desempenho dos bases com potenciais efetivo de núcleo (ECP) pSBKJC e pStuttgart desenvolvido pelo nosso grupo no nível correlacionado *ab initio* (CCSD) e, também, pela Teoria do Funcional da Densidade (DFT) (PBE0, LB94 e CAM-B3LYP funcionais), para um conjunto de pequenas moléculas poliatômicas e halogêneos diatômicas.
- Análise do modelo proposto (conjuntos de base pSBKJC e pStuttgart) para produzir atividades de espalhamento Raman que mais combinam com os resultados calculados pelo Sadlej-pVTZ com referência, nos níveis de CCSD e DFT com funcionais PBE0, LB94 e CAM-B3LYP.
- Aplicação do protocolo para o cálculo de polarizabilidades moleculares e intensidade de espalhamento Raman absolutas utilizando os potenciais efetivos de núcleo (ECP) pSBKJC e pStuttgart desenvolvido pelo nosso grupo na Teoria do Funcional de Densidade (PBE0, LB94 e CAMB3LYP) para um conjunto de moléculas de pesticidas de interesse ambiental.
- Examinar se espectros calculados podem ser utilizados para a identificação das moléculas com precisão quando comparado com espectros medidos.

Capítulo 3

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 e os funções de bases (pSBKJC e pStuttgart) utilizados.

3.1 Intensidades de Espalhamento Raman

As fórmulas para o cálculo das intensidades que sera apresentada a seguir, têm como base teórica um modelo onde o feixe luminoso é descrito classicamente, o sistema espalhador é quantico e consequentemente, a interação luz-molécula é feita através da teoria de perturbação. Como as intensidades são obtidas dentro da teoria da polarizabilidade de Placzek⁵, os autoestados estacionários ψ e a probabilidade $\alpha(\nu_0)$, 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 de feixe incidente for muito maior que as frequências vibracionais e muito menor que as frequências das transições eletrônicas⁴⁴. Evidentemente, todas estas exigencias são atendidas pelos sistemas que foram escolhidas para a realização deste estudo.

3.1.1 Seções diferenciais de choque Raman e intensidades de espalhamento

Uma vez que a intensidade da luz espalhada depende não somente do centro espalhador mas também do fluxo de radiação incidente, a relação entre a intensidade de luz espalhada por uma única molécula e a irradiância I^i da radiação incidente, soma sobre toda energia da radiação que passa sobre uma superfície perpendicular à direção de propagação da onda eletromagnética durante um segundo, é dada por:

$$I^s(Js^{-1}sr^{-1}) = I^i(Js^{-1}m^{-2})\sigma'(m^2) \quad (3.1)$$

As quantidades I^s e 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 I^i . onde σ' é o diferencial da primeira ordem da seção de choque molecular do espalhamento da luz, cuja unidade é m^2sr^{-1} . A seção de choque

é utilizada na comparação da eficiência do espalhamento para diferentes moléculas, uma vez que depende das propriedades moleculares (à geometria de observação). Na forma diferencial ($\frac{d\sigma}{d\Omega}$), 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 :

$$\sigma_{\Omega_a} = \int_{\Omega_a} \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right) d\Omega \quad (3.2)$$

O espectro Raman é comumente expresso em termos de seções diferenciais de choque $\frac{d\sigma}{d\Omega}$, onde Ω representa o ângulo sólido que é atravessado por um feixe cônico de radiação espalhada. Segundo a teoria da polarizabilidade Placzek⁵, a seção de choque Raman stokes correspondente ao k -ésimo modo normal de vibração, medida perpendicularmente à direção de propagação do feixe de luz incidente ($\pi/2$), para um conjunto de moléculas em fase gasosas, é dada por⁴⁴:

$$\left(\frac{\partial\sigma}{\partial\Omega} \right) \left(\frac{\pi}{2}; \eta^s, \perp^i, \omega^i \right) = \left(\frac{\hbar}{32\epsilon_0^2\pi^2c^4} \right) \frac{(\omega^i - \omega_k)^4}{1 - \exp(-\hbar\omega_k/k_B T)} S_k \left(\frac{\pi}{2}; \eta^s, \perp^i, \omega^i \right) \quad (3.3)$$

Esta expressão relaciona função de atividade absoluta de espalhamento Raman S_k com a seção transversal diferencial Raman, $\frac{d\sigma}{d\omega}$, e os termos entre parênteses (após S_k) define as condições de observação obtidas onde a atividade é dispersa: $\frac{\pi}{2}$ é o ângulo entre a luz incidente e a espalhada, η^s indica que a luz espalhada é natural, isto é, não é analisada e $\perp^i$ indica que a radiação incidente é polarizada perpendicularmente ao plano de dispersão. Este plano contém as direções incidente e de observação. A frequência circular da radiação incidente é, polarizada perpendicularmente ao plano de dispersão, representada por ω^i e ω^k denota frequência de k -th modo. As atividades absolutas de espalhamento Raman S_k utilizadas neste trabalho são dadas por⁴⁴ :

$$S_k \left(\frac{\pi}{2}; \eta^s, \perp^i, \omega^i \right) = \left[45 \left(\frac{\partial[\bar{\alpha}(\omega^i)]}{\partial Q_k} \right)^2 + 7 \left(\frac{\partial[|\gamma|(\omega^i)]}{\partial Q_k} \right)^2 \right] g_k \quad (3.4)$$

As quantidades $\bar{\alpha}$ e $|\gamma|$ correspondem respectivamente, à polarizabilidade média e à anisotropia da polarizabilidade⁴⁴. Finalmente, Q_k é a k -ésima coordenada vibracional normal, enquanto g_k representa a sua degenerescência. As polarizabilidades $\bar{\alpha}$ e γ por sua vez, relacionam-se com as componentes da polarizabilidade molecular α da seguinte forma:

$$\bar{\alpha} = \frac{1}{3} \{ \alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz} \} \quad (3.5)$$

$$|\gamma|^2 = \frac{1}{2} [(\alpha_{xx} - \alpha_{yy})^2 + (\alpha_{yy} - \alpha_{zz})^2 + (\alpha_{zz} - \alpha_{xx})^2 + 6(\alpha_{xy}^2 + \alpha_{xz}^2 + \alpha_{yz}^2)] \quad (3.6)$$

As polarizabilidades dinâmicas utilizadas no cálculo do gradiente da polarizabilidade são obtidas a partir da Função de Resposta Linear. A $\alpha_{a,b}$ -ésima componente do tensor polarizabilidade dependente

da frequência é obtida da parte real da função de resposta linear¹³:

$$\alpha_{a,b}(\omega^i) = \frac{1}{\hbar} \sum_{n>0} \left(\frac{\langle 0|\mu_a|n\rangle \langle n|\mu_b|0\rangle}{\omega_n - \omega^i} + \frac{\langle 0|\mu_a|n\rangle \langle n|\mu_a|0\rangle}{\omega_n + \omega^i} \right) \quad (3.7)$$

Onde a, b, podem ser x, y, ou z, μ_a é um componente do operador dipolo elétrico, ω^i é a frequência circular do campo elétrico incidente e $\hbar\omega_n$ corresponde à diferença entre os energias dos estados $\langle 0|$ e $|n\rangle$.

3.1.2 Modo Normais de vibração

Segundo exposto na seção anterior, as coordenadas normais e respectivas frequências vibracionais são necessárias ao cômputo de seções de choque. Desta forma, o cálculo de modos normais de vibração⁴⁵ foi também implementado, possibilitando o uso de autovetores e autovalores dos modos normais de vibração no mesmo nível de teoria empregado no cálculo das polarizabilidades.

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 secular⁴⁵

$$\begin{vmatrix} f_{11} - \lambda & f_{12} & \cdots & f_{13N} \\ f_{21} & f_{11} - \lambda & \cdots & f_{23N} \\ \vdots & \ddots & & \vdots \\ f_{3N1} & \cdots & & f_{3N3N} - \lambda \end{vmatrix} = 0 \quad (3.8)$$

onde cada elemento f_{ij} corresponde à componente ij da matriz de constante de força ponderadas em mass $\mathbf{F}_W$:

$$f_{ij} = \left(\frac{\partial^2 E}{\partial \xi_i \partial \xi_j \sqrt{m_i m_j}} \right) \quad (3.9)$$

Fazendo-se o diagonalização de $\mathbf{F}_W$, chega-se às coordenadas normais e aos seus correspondentes autovalores λ , que estão relacionados aos números de onde $\tilde{\nu}$ de cada modo normal de vibração é calculado a partir da equação:

$$\tilde{\nu}_k = \sqrt{\frac{\lambda_k}{4\pi^2 c^2}} \quad (3.10)$$

3.1.3 Cálculo de Derivadas

Esta seção tem como objetivo descrever o procedimento utilizado para calcular o hessiana de energia e o gradiente da polarizabilidade no níveis de teoria CCSD e DFT. A hessiana e matriz de constantes de força foram calculadas pelo progama de estrutura eletrônica GAMESS⁴⁶ e posteriormente lida pelo program PLACZEK¹⁰. Com respeito aos gradientes da polarizabilidade, a diferenciação da componente α_{mn} com relação à coordenada ξ_i é feita numericamente no programa Placzek, sendo a i -ésima

componente do gradiente de α_{mn} dada por¹⁰:

$$\alpha'_{mn,\xi_i} = \left(\frac{\partial \alpha_{mn}}{\partial \xi_i} \right) \approx \frac{[\alpha_{mn}]^{\xi_i+\delta} - [\alpha_{mn}]^{\xi_i-\delta}}{2\delta} \quad (3.11)$$

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

$$\nabla_{\xi} \alpha_{mn} = (\alpha'_{mn,x_1}; \alpha'_{mn,y_1}; \dots \alpha'_{mn,z_n}) \quad (3.12)$$

Em seguida, projetando sobre cada coordenada normal utilizando vetores unitários Q_k que fornecem, cada um deles, a direção da vibração identificada pelo índice k , isto é:

$$\left(\frac{\partial \alpha_{mn}}{\partial Q_k} \right) = \sum_{i=1}^{3N} \left[\left(\frac{\partial \alpha_{mn}}{\partial \xi_i} \right) \cdot l_{i,k}^w \right] = [\nabla_{\xi} \alpha_{mn}] \cdot Q_k \quad (3.13)$$

Nesta equação, N corresponde ao número de átomos da molécula, ξ representa as coordenadas cartesianas atômicas, $l_{i,k}^w$ corresponde a i -ésima componente, ponderada em massa, do autovetor do modo normal k , $\mathbf{L}_k$, isto é:

$$\mathbf{L}_k^w = \left(\frac{l_{x1,k}}{\sqrt{m_1}}; \frac{l_{y1,k}}{\sqrt{m_1}}; \frac{l_{z1,k}}{\sqrt{m_1}}; \dots \frac{l_{zN,k}}{\sqrt{m_N}}; \right) \quad (3.14)$$

Sendo m a massa atômica, α_{mn} representa uma das componentes do tensor polarizabilidade, calculado para uma dada frequência de excitação ω_0 .

3.2 Conjuntos de Funções de Base Polarizadas Adaptadas ao uso de potenciais Efetivos de caroço

Os métodos computacionais utilizados nos cálculos da estrutura eletrônica e propriedades das moléculas são formulados, em termos de funções de multi-elétrons, construir a partir de conjunto de estados de uma partícula. A determinação de spin-orbital é geralmente realizada por expansão em algumas funções conhecidas chamado conjunto de base³². Por razões computacionais, o custo de cálculo teórica molecular aumenta com os números de funções no conjunto de base, N^4 para o cálculo de integrais e $N^4 - N^7$ para a solução da equação do Schrödinger³¹. A fim de aumentar a eficiência de cálculos, é sugerido minimizar o tamanho do conjunto de base, com toda precisão no cálculo. Isto requer o desenvolvimento de uma medida sólida teoricamente para selecionar as funções a serem incluídas na conjunto de base⁴⁷. Vidal e Vazquez²³ escolheram duas famílias de base pseudo-potenciais: (1) de Steven et. al conjunto de base de valência dupla $\zeta(\text{VDZ})$ SBKJC base^{40,48} e (2) de Stuttgart/Colônia conjunto de base ECP n WMB VDZ Stuttgart/Colônia^{41,42}. Estes novos conjuntos de funções de base denominados pSBKJC e pStuttgart, foram desenvolvidos para os átomos do grupo principal da primeira (C à F), segunda (Si à Cl), terceira (Ge à Br), quarta (Sn à I) e quinta (Pb à At) linha da tabela periódica, bem como para os metais alcalinos (Li à Cs) e alcalino-terrosos (Be à Ba)⁴⁹. A seguir, a idéia geral do

método de Polarização de Sadlej é introduzida e as etapas envolvidas no procedimento de polarização são listadas.

3.2.1 Método de Polarização de Funções de Base

A técnica de polarização elétrica^{50,51} de base fundamenta-se na análise da dependência de um spin-orbital u_i de uma sistema multi-eletrônico no parâmetro de perturbação λ associada a um campo elétrico homogêneo $\mathbf{F}$,

$$H = H^{(0)} + \lambda \mathbf{F} \cdot \mathbf{p} \quad (3.15)$$

sendo H e $H^{(0)}$ os hamiltonianos do sistema perturbado e não perturbado, respectivamente, e $\mathbf{p}$ representa o momento dipolar elétrico.

Assume-se que, os spin-orbitais u_i não perturbados são descritos como um o combinação linear de funções de base χ_μ :

$$u_i = \sum_{\mu} c_{i\mu} \chi_{\mu} \quad (3.16)$$

A presença de perturbação externa, os spin-orbitais perturbados $u_i(\lambda)$ podem ser escritos, como um combinação linear de funções de base χ_μ , explicitamente dependentes da perturbação externa, como:

$$u_i(\lambda) = \sum_{\mu} c_{i\mu}(\lambda) \chi_{\mu}(\lambda) \quad (3.17)$$

Onde λ é o parametro de perturbação. Normalmente o coeficiente de perturbação é deslocado completamente para o coeficiente de expansão e o conjunto de base é considerado perturbação-independente. Sadlej mostra em seu estudo que a ação do campo elétrico $\mathbf{F}$ sobre um conjunto inicial de spin-orbitais não perturbados u_i , representados por combinações lineares das soluções do oscilador harmônico χ_{μ}^l resulta na adição das novas funções χ_{μ}^{l+1} ao sistema:

$$u_i(\mathbf{F}) = \sum_{\mu} c_{\mu i} \chi_{\mu}^l + \sum_{\mu} c_{\mu i} \alpha_{\mu}^{\frac{1}{2}} \chi_{\mu}^{l+1} \quad (3.18)$$

Os coeficientes $c_{\mu i}$ que aparecem nas duas expansões são os mesmos dos spin-orbitais não perturbados e as funções de base χ_{μ}^{l+1} da segunda soma coincidem com as χ_{μ}^l da primeira em sua parte radial, porém diferem na parte angular em uma unidade do número quântico correspondente. Além disso, os coeficientes da segunda expansão possuem um termo adicional α_{μ} que corresponde ao expoente da função gaussiana χ_{μ}^l .

O procedimento do método de polarização de funções de base aplicado em funções do tipo gaussianas envolve as seguintes etapas:

1. Parte-se de um conjunto de funções gaussianas primitivas que descreve adequadamente o estado fundamental atômico, dentro da aproximação SCF [R, RO, U]HF, que é reduzido pela contração destas primitivas para formar um novo conjunto dupla-zeta de valência. Os coeficientes de contração são obtidos de um cálculo Hartree-Fock para o átomo neutro tomando os autovetores da

função Hartree-Fock dos orbitais 1s, 2p, 3d,

2. Agora, o atual conjunto duplo-zeta deve ser aumentado com, ao menos uma função difusa para cada l , ou seja, $ns + 1$
3. As funções são adicionadas somente para as funções de base de maior l onde somente as quatro funções de polarização mais difusas são mantidas na base.
4. Estas quatro funções são contraídas na forma $4 \rightarrow 2 + 2$. Os coeficientes de contração são obtidos a partir de um cálculo[R,RO,U]-HF para o íon negativo mais próximo, ou seja, para a átomo com carga -1.

O conjunto de funções de base que resulta deste procedimento é do tipo triplo-zeta de valência polarizada. No capítulo seguinte, os principais resultados obtidos com as novas bases pSBKJC e pStuttgart são apresentados e discutidos.

Capítulo 4

Metodologia Computacional

A geometria de equilíbrio em fase gasosa, a matriz hessiana e os modos normais de vibração das moléculas foram calculados com o conjunto de bases cc-pVDZ e pelo cálculo da Teoria do Funcional de Densidade (DFT) usando o funcional híbrido B3LYP⁵², utilizando o programa de estrutura eletrônica Gamess⁴⁶.

Para os moléculas diatômicas de halogênios, a otimização e os parâmetros de hessiana foram calculados com o conjunto de base Sadlej-pVTZ³² usando o funcional híbrido B3LYP.

As polarizabilidades moleculares dinâmica e estática foram calculadas com o programa de estrutura eletrônica DALTON⁵³ versão 2.0, que apresenta uma implementação da função de resposta linear para níveis CCSD e TDDFT. As moléculas utilizadas neste estudo foram excitadas em 337, 362, 435,5, 488, 514,5, 632,8, e 1064 nm. Empregou-se os níveis de teoria CCSD e DFT (LB94⁵⁴, PBE0⁵⁵, e CAM-B3LYP⁵⁶) com os conjuntos de base pSBKJC³⁹ e pStuttgart²³ desenvolvido pela nosso grupo de pesquisa e de Sadlej como referência para moléculas pequenas.

A polarizabilidade molecular dinâmica, assim como a polarizabilidade estática, para as moléculas de pesticidas organoclorados (DDT e 5 pesticidas estruturalmente relacionados (TDE (DDD), Perthane, Metoxicloro, Dicofol e tetradifon) e 5 pesticidas que contêm o grupo norborneno (Heptachlor, chlordane, Dieldrin, Endrin e Endosulfan)), serem excitadas com laser de comprimento de onda de 488, 514,5, 632,8, e 1064 nm foram calculados, utilizando o módulo de Resposta Linear¹⁴ (LR) do código DALTON-2.0⁵³, usando funções da DFT (PBE0 e CAM-B3LYP) com o conjunto de base pSBKJC⁴⁸.

Foi usado o método de diferença numérica finita usando um deslocamento cartesiano de 0.001 *u.a.* em todos os casos, para avaliar os gradientes geométricos das polarizabilidades bem como o cálculo das intensidades foram realizados pelo código Placzek¹⁰ desenvolvido pelo nosso grupo de pesquisa. As equações de resposta foram convergidas para as moléculas de referência. As frequências vibracionais e sessão de choque do espalhamento Raman foram utilizadas juntamente com uma função Lorentziana com fim de se graficar os espectros Raman calculados e compará-los com dados experimentais⁵⁷.

Capítulo 5

Resultados da Calibração

Nesta capítulo são apresentados, os resultados de cálculos obtidos com as funções de base polarizadas ECP (pSBKJC e pStuttgart), desenvolvidas pelo nosso grupo²³. Os cálculos foram realizados nos níveis CCSD⁵⁸ e Teoria do Funcional da Densidade (DFT) (PBE0, LB94 e CAM-B3LYP), para o conjunto de moléculas poliatômicas de referência e diatômicas de halogênios (H_2O , NH_3 , CH_4 , CH_2O , C_2H_2 , F_2 , Cl_2 , Br_2 , I_2 , ClF , $ClBr$, BrF , ClI , IF e IBr).

Os valores adotados como referência são os resultados dos cálculos com o conjunto de base Sadlej-pVTZ³² nos níveis CCSD e DFT para estas moléculas. Os cálculos das propriedades ópticas com DFT empregaram a implementação das equações dependentes do tempo do Kohn-Sham, que obtém uma solução totalmente auto-consistente para a polarizabilidade dos funcionais locais, não-locais (gradiente corrigido) e híbrdos^{59,60}.

O primeiro conjunto de base empregado, pSBKJC, utiliza funções dupla-zeta valência polarizadas a partir do SBKJC^{40,48}, e substitui os elétrons internos por um pseudopotencial relativístico que inclui as correções escalares massa-velocidade, para a variação na massa do elétron em função da sua velocidade, e o termo de Darwin, uma correção para o efeito relativístico eletrônico conhecido como *zitterbewegung*⁶¹ (movimento oscilatório do elétron em torno de sua posição média).

O segundo conjunto, denominado pStuttgart, foi desenvolvido a partir das bases adaptadas à pseudopotencial do grupo de Stuttgart/Colônia^{41,42} partindo das funções dupla-zeta de valência ECP n WMB, sendo n o número de elétrons substituídos pelo pseudopotencial. Este pseudopotencial também possui correções para os efeitos relativísticos escalares, além de eliminar o mesmo número de elétrons como o potencial efetivo de núcleo SBKJC.

Para avaliar o desempenho deste novo protocolo, as energias de excitação eletrônica, polarizabilidades moleculares e atividades de espalhamento Raman foram calculadas, nos níveis CCSD/base e DFT/base (onde, DFT = PBE0, LB94 e CAM-B3LYP e base = pSBKJC, pStuttgart e Sadlej-pVTZ).

Analizamos os resultados buscando correlacionar os resultados TDDFT/ECP com os resultados do método CCSD/Sadlej-pVTZ (onde, ECP = pSBKJC e pStuttgart). O conjunto de base Sadlej-pVTZ foi utilizado em todos os átomos de hidrogênio destas moléculas, em todos os cálculos de polarizabilidade e atividade Raman foram usados os comprimentos de onda no intervalo $1064,00 \geq \lambda_{Ex.} \geq 337,00 \text{ nm}$ e também no limite estático.

5.1 Estudo de Energias de excitação

A teoria da polarizabilidade Placzek⁵ baseia-se na separação de funções de onda nuclear e eletrônica (na aproximação de Born-Oppenheimer⁶²) e na suposição de que a radiação incidente este é suficientemente longe de ressonância, de tal modo que as diferenças de energia entre os níveis vibracionais da expressão KHD⁷ podem ser aproximadas por energias de excitação eletrônica ω_n . Quando a energia de excitação é igual à energia de transição dos materiais, o sinal de Raman aumenta significativamente, e o fenômeno é conhecido como espectroscopia de Raman ressonante^{44,63}.

Para evitar tais sinais Raman e inspecionar em detalhe o comportamento da energia incidente do laser sobre as intensidades de espalhamento Raman, as energias de excitação verticais foram computadas, utilizando o modelo de Resposta Linear nos níveis CCSD e TDDFT.

5.1.1 Energias de Excitação para moléculas pequenas poliatômicos

Iniciou-se com a otimização da geometria do estado fundamental no nível B3LYP/cc-PVDZ utilizando o programa Dalton para cada molécula.

O programa Dalton usou simetria D_{2h} para acetileno, C_s para o metano e amônia e C_{2v} para água e formaldeído. Os grupos pontuais impostos pelo programa Dalton, para as moléculas de NH_3 , CH_4 e C_2H_2 foram alterados para os seus grupos pontuais correspondentes, utilizando as tabelas de correspondência⁴⁵.

Os estados eletrônicos de mais baixa energia em fase gasosa das moléculas de H_2O , NH_3 , CH_4 , CH_2O e C_2H_2 foram investigados usando os funcionais LB94, PBE0, e CAM-B3LYP de TDDFT e Coupled Cluster com excitações simples e duplas com os conjuntos de base pSBKJC, pStuttgart e Sadlej-pVTZ. A correlação entre os valores de energias de excitação calculada pelo nosso protocolo (ECP) e a referência CCSD/Sadlej-pVTZ estão apresentadas nas Figuras 5.1-3. Através destes gráficos observa-se que os métodos CCSD/ECP (ECP = pSBKJC e pStuttgart) apresentaram grande proximidade com os resultados CCSD/Sadlej-pVTZ, para energia de excitação das moléculas mencionadas acima. Já para pStuttgart, a molécula de água e para pSBKJC no caso da molécula de amônia, houve maior distância dos resultados em relação à referência.

Analisando os resultados TDDFT/ECP, observa-se que o modelo mostra uma boa concordância com resultados com valores próximos aos preditos por CCSD/Sadlej-pVTZ para energia de excitação. Porém, para as moléculas H_2O , NH_3 , H_2CO e C_2H_2 o funcional LB94 não produziu bons resultados com ECP, e em geral esta propriedade foi subestimada para os funcionais de PBE0 e CAM-B3LYP.

Os dados experimentais para as moléculas mencionadas foram investigadas nas moléculas de H_2O , NH_3 , CH_4 , CH_2O e C_2H_2 .

Nas Tabelas A.1-2 foram coletadas as energias de excitação calculadas junto com valores experimentais das moléculas poliatômicas pequenas. A análise dos valores destas propriedades obtidas com métodos CCSD/base e TDDFT/base (onde; TDDFT = LB94, PBE0 e CAM-B3LYP, e base = pSBKJC, pStuttgart e Sadlej-pVTZ) mostram que o desvio, para moléculas de H_2O , NH_3 , CH_4 , e CH_2O , variam até 10% e no caso de C_2H_2 varia até 18%. Também observamos um maior desvio nos métodos de TDDFT,

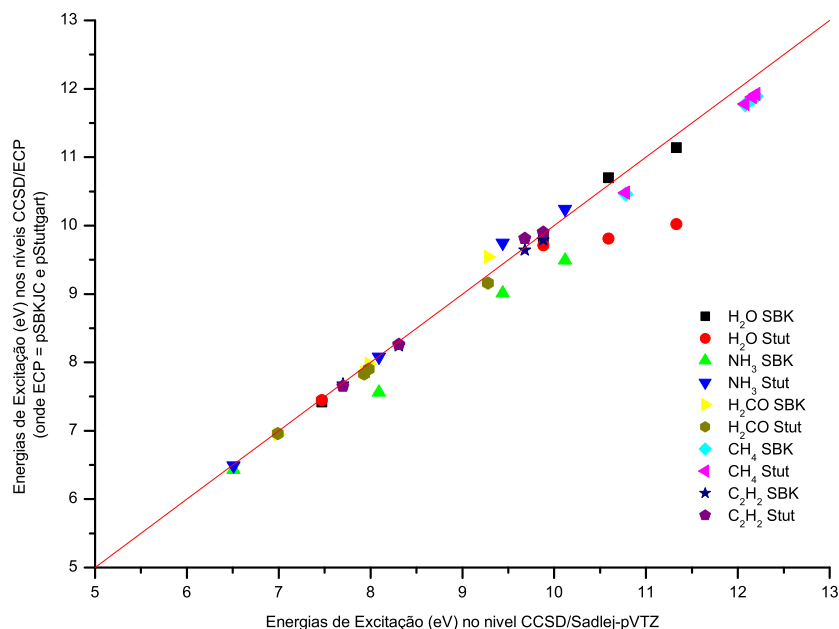


Figura 5.1: Comparação entre energias de excitação (eV) calculados das Moléculas poliatômicas pequenas conjuntos de base pSBKJC, pStuttgart e Sadlej no nível CCSD

que levam em conta excitações simples ao contrário do CCSD que usa excitações simples e duplas (S e D).

Avaliação dos Modelos

Para avaliar o modelo (ou seja; conjunto de base pSBKJC e pStuttgart) sistematicamente, *Root Mean-Square Error* RMSE e Diferenças Percentuais das energias de excitação foram calculados entre os metodos sugeridos (pSBKJC e pStuttgart) sendo o método CCSD/Sadlej-pVTZ usado como referencia. Os desvios percentuais e RMSE foram mostrados nas Tabelas 5.1-2. As diferenças percentuais mostram que as médias de valores varia entre 1,33 à 5,77% para conjunto de base pSBKJC e 2,61 à 17,13% para pStuttgart. Os maiores desvios foram encontrados usando funções de base pStuttgart de 10,80% e 9,75% para molécula de H_2O nos níveis PBE0 e CAM-B3LYP e 62,83% e 64,17% CH_4 nos níveis LB94 e CAM-B3LYP, e desqualifica a base pStuttgart para o cálculo destas propriedades em moléculas de H_2O e CH_4 . Para a molécula de C_2H_2 , observamos uma tendência de alto desvio até 4,24 à 7,70% usando método TDDFT, que mostra que a molécula leva em conta excitações simples ao contrário do CCSD que usa excitações simples e duplas (S e D).

O segundo método RMSE também foi usado para estudar mais sistematicamente as avaliações dos modelos nos cálculos de energias de excitação. Observa-se o RMSE, para os métodos usando conjunto de base pSBKJC e pStuttgart, nos níveis CCSD e TDDFT (LB94, PBE0 e CAM-B3LYP), ao modelo completo CCSD/Sadlej-pVTZ como referência.

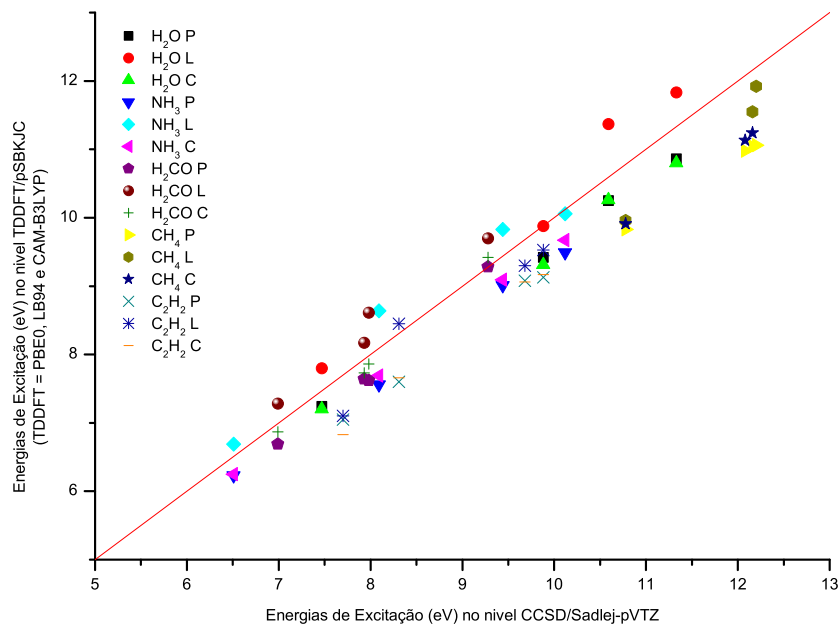


Figura 5.2: Comparação entre energias de excitação (eV) calculados das Moléculas poliatômicas pequenas entre TDDFT/pSBKJIC X CCSD/Sadlej-pVTZ (onde P = PBE0, L = LB94 e C = CAM-B3LYP)

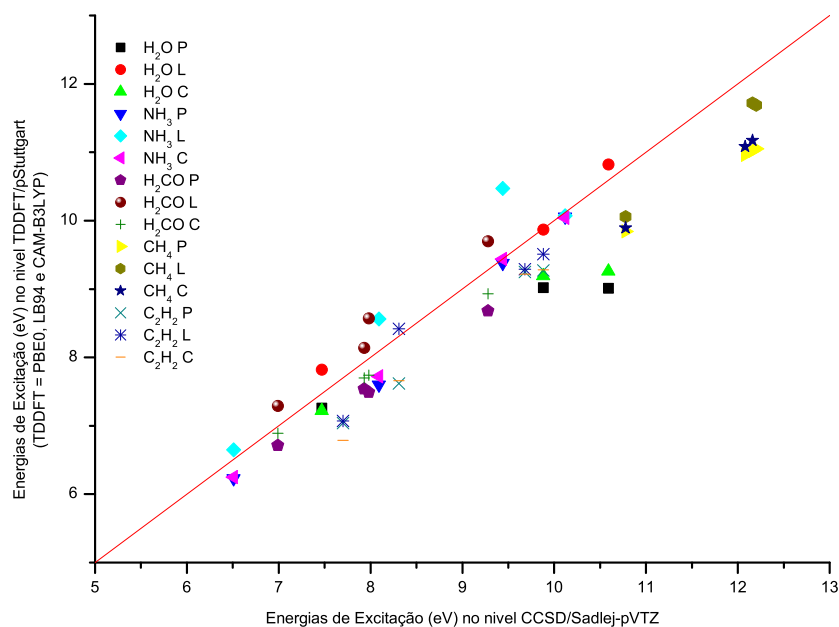


Figura 5.3: Comparação entre energias de excitação (eV) calculados das Moléculas poliatômicas pequenas entre TDDFT/pStuttgart X CCSD/Sadlej-pVTZ (onde P = PBE0, L = LB94 e C = CAM-B3LYP)

Tabela 5.1: Diferenças Percentuais de energias de excitação em eV entre CCSD/base e TDDFT/base ao CCSD/Sadlej-pVTZ como referencia para moléculas H_2O , NH_3 , CH_4 , CH_2O e C_2H_2 , onde base = conjuntos de base de pSBKJC e pStuttgart, TDDFT = PBE0, LB94 e CAM-B3LYP, SBK = pSBKJC, Stut = pStuttgart, CC = CCSD, PB = PBE0, LB = LB94 e CB = CAM-B3LYP.

	H_2O	NH_3	CH_4	CH_2O	C_2H_2	Média
CC/SBK	0,96	4,06	0,15	0,96	0,55	1,33
CC/Stut	4,70	1,43	0,54	1,68	4,68	2,61
PB/SB	4,56	7,12	6,28	3,23	7,68	5,77
PB/Stut	10,80	2,82	5,94	6,62	5,47	6,33
LB/SBK	3,62	3,50	3,50	4,56	4,24	3,88
LB/Stut	2,19	4,18	62,83	4,25	7,52	16,19
CB/SBK	4,80	6,06	5,22	2,02	7,76	5,17
CB/Stut	9,75	2,16	64,17	3,82	5,73	17,13

Os desvios de RMSE variam, nas funções de onda CCSD, PBE0, LB94 e CAMB3LYP, usando ECP (pSBKJC e pStuttgart) para, H_2O de 0,22 à 1,09 eV e 0,50 à 2,46 eV , respectivamente, NH_3 de 0,83 à 1,45 eV e 0,29 à 0,85 eV , respectivamente, CH_4 de 0,04 à 1,64 eV e 0,14 à 16,80 eV , respectivamente, CH_2O de 0,18 à 0,85 eV e 0,31 a 1,24 eV , respectivamente e C_2H_2 de 0,11 a 1,62 eV e 0,98 a 1,57 eV , respectivamente. O RMSE global mostra que os métodos LB94/pStuttgart e CAM-B3LYP/pStuttgart tem maiores erros de 4,03 e 4,27 eV , e desqualifica a base pStuttgart para o cálculo destas propriedade em molécula de CH_4 .

Com essas avaliações dos modelos, concluímos que os conjuntos de base pSBKJC são precisos em cálculo de energias de excitação com função de base pSBKJC para moléculas pequenas poliatômicas.

5.1.2 Energias de Excitação de moléculas Diatômicas de Halogênios

Nos cálculos de estados excitados, o programa Dalton impôs simetria D_{2h} para F_2 , Cl_2 , Br_2 , e I_2 e C_{2v} para moléculas ClF , $ClBr$, BrF , ClI , IF e IBr .

Os grupos pontuais impostos pelo programa Dalton, para as moléculas ClF , $ClBr$, BrF , ClI , IF e IBr foram alterados para os seus grupos pontuais correspondentes, utilizando-se as tabelas de correlação⁷. Cinco estados eletrônicos da geometria das moléculas gasosas de F_2 , Cl_2 , Br_2 , I_2 , ClF , $ClBr$, BrF , ClI , IF e IBr foram investigados usando os funcionais LB94, PBE0 e CAM-B3LYP de TDDFT e o método Coupled Cluster com excitações simples e duplas com os conjuntos de base pSBKJC, pStuttgart e Sadlej-pVTZ.

As energias de excitação verticais são apresentadas nas Tabelas B.1-3. A função de Sadlej-pVTZ foi usada em todos os métodos citados como referência. A comparação entre o conjunto de base proposto ECPs (pSBKJC and pStuttgart) e o conjunto de base de referência, Sadlej-pVTZ, usando métodos

Tabela 5.2: *Root Mean-Square Error* (RMSE) de energias de excitação em eV entre CCSD/base e TDDFT/base ao CCSD/Sadlej-pVTZ como referência para moléculas de i, e H_2O , NH_3 , CH_4 , CH_2O e C_2H_2 , onde base = conjuntos de base de pSBKJC e pStuttgart, TDDFT = PBE0, LB94 e CAM-B3LYP, SBK = pSBKJC, Stut = pStuttgart, CC = CCSD, PB = PBE0, LB = LB94 e CB = CAM-B3LYP.

	H_2O	NH_3	CH_4	CH_2O	C_2H_2	Global
CC/SBK	0,22	0,83	0,04	0,18	0,11	0,28
CC/Stut	1,07	0,29	0,14	0,31	0,98	0,56
PB/SB	1,04	1,45	1,64	0,60	1,60	1,27
PB/Stut	2,46	0,57	1,55	1,24	1,14	1,39
LB/SBK	0,82	0,71	0,92	0,85	0,88	0,84
LB/Stut	0,50	0,85	16,45	0,80	1,57	4,03
CB/SBK	1,09	1,23	1,37	0,38	1,62	1,14
CB/Stut	2,22	0,44	16,80	0,72	1,20	4,27

CCSD e DFT para halogênios diatômicos F_2 , Cl_2 , Br_2 , I_2 , ClF , $ClBr$ e BrF são representados nas Figuras 5.4-8. Através destes resultados observa-se que os métodos CCSD/ECP (ECP = pSBKJC e pStuttgart) apresentaram boa concordância dos resultados em relação ao Sadlej-pVTZ/CCSD, para energia de excitação das moléculas mencionadas acima. Observa-se que o ECP prevê energias de excitação inferiores para todas as moléculas em estudo (houve maior diferença para F_2) entre os resultados em relação à referência, por causa da maior parte (mais que 90%) de duplas comparado com simples, e chance de quebra de ligação entre F—F, fazem maior desvios.

Analisando os dados calculados pelo TDDFT/ECP, observa-se que TDDFT/ECP produz resultados satisfatórios com relação a TDDFT/Sadlej. Observa-se assim, que TDDFT/ECP apresenta alguns valores próximos aos preditos por CCSD/Sadlej-pVTZ para excitações eletrônicas.

Uma vez que TDDFT só leva em conta excitações simples ao contrário do CCSD que usa excitações simples e duplas (S e D), esperamos que, independente da base e funcional empregado, o TDDFT não seja capaz de prever corretamente as energias de excitação quando houver necessidade de inclusão de excitações duplas para a descrição dos estados excitados.

Conseguimos obter os dados experimentais a partir dos espectros de absorção UV-visível das moléculas diatômicas de halogênio. Observamos uma incerteza entre dados computados e experimentais, devido as aproximações simples e duplas de excitações, normalmente CCSD superestima as propriedades em comparação ao TDDFT, mas os dados computados desviam quase 50% em comparação com os dados experimentais. Sugerindo que, com a utilização de várias energias de excitação incidentes para tirar espectro Raman, os dados obtidos de intensidades variam, e os valores experimentais são diferentes dos valores teóricos. É necessário corrigir a frequência do Laser (por exemplo, se usa um laser de 488 nm, as intensidades de espalhamento Raman calculadas por essa frequência não ser os iguais os obtido pela

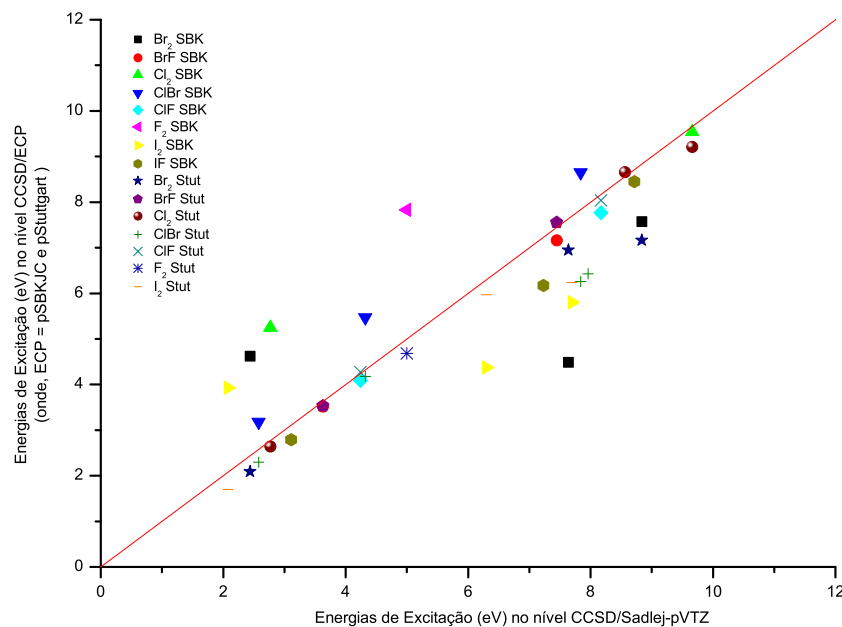


Figura 5.4: Comparação entre energias de excitação calculados entre métodos CCSD/ECP X CCSD/Sadlej (onde, ECP = pSBKJC e pStuttgart)

mesma frequência experimental).

A molécula Br_2 e moléculas contendo átomo de Br mostram absorção na região de $\leq 514,5$ nm e a molécula I_2 e as moléculas contendo átomo de I mostram absorção na região de $\leq 632,5$ nm. Conclui-se que o uso de laser na região verde e vermelho não é boa sugestão para tirar espectro Raman para essas moléculas.

Avaliação dos Modelos para Diatômico de Halogênio

A avaliação dos modelos (conjunto de base pSBKJC e pStuttgart) sistematicamente foi feito utilizando os métodos de *Root Mean-Square Error* RMSE e Diferenças Percentuais.

O RMSE e desvios percentuais foram calculados, para moléculas de halogênios diatômicos (mencionadas acima), das energias de excitação entre métodos sugeridos (pSBKJC e pStuttgart) ao CCSD/Sadlej-pVTZ modelo completo como referências.

A avaliação usando o método de desvios percentuais foi calculada, para energias de excitação das moléculas diatômicas de halogênios para todos os modelos usando CCSD/Sadlej-pVTZ como referência. As diferenças percentuais para as propriedades ópticas estão resumidas na Tabela 5.3.

Os valores de desvios mostram que as médias de valores variam de 25,61 à 37,40% em eV para o conjunto de base pSBKJC e de 28,12 à 35,92% para o modelo de pStuttgart, respectivamente. Como usamos a estratégia de congelar os elétrons internos (*Frozen-Core Approximation*), que altera os resultados devido à difícil definição de orbitais e elétrons de caroço em moléculas pesadas, ou seja; Br_2 , I_2 e as moléculas contendo átomos de Br e I , observamos que essa aproximação subestima a propriedade com

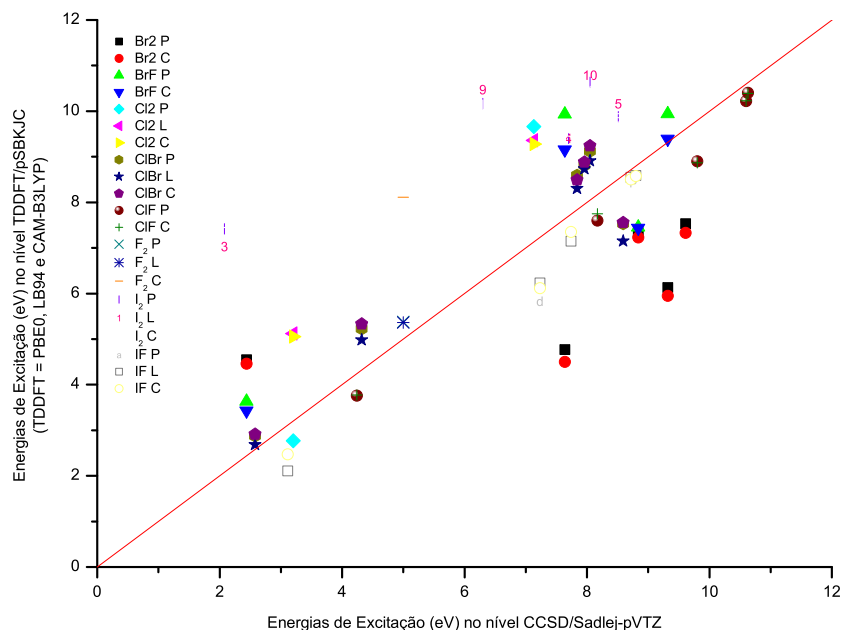


Figura 5.5: Comparação entre energias de excitação calculados entre TDDFT/pSBKJC X CCSD/Sadlej-pVTZ. (onde P = PBE0, L = LB94 e C = CAM-B3LYP)

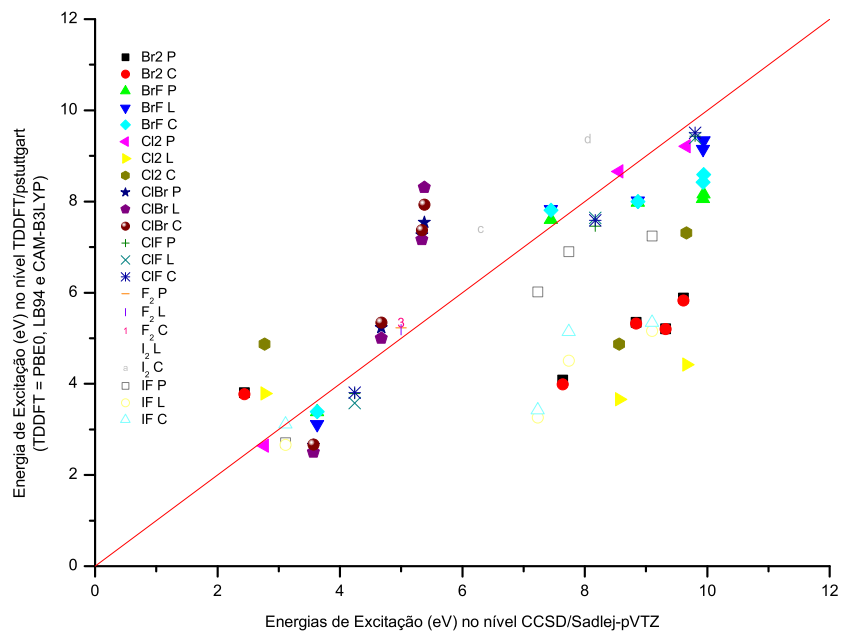


Figura 5.6: Comparação entre energias de excitação calculados entre TDDFT/pStuttgart X CCSD/Sadlej-pVTZ. (onde P = PBE0, L = LB94 e C = CAM-B3LYP)

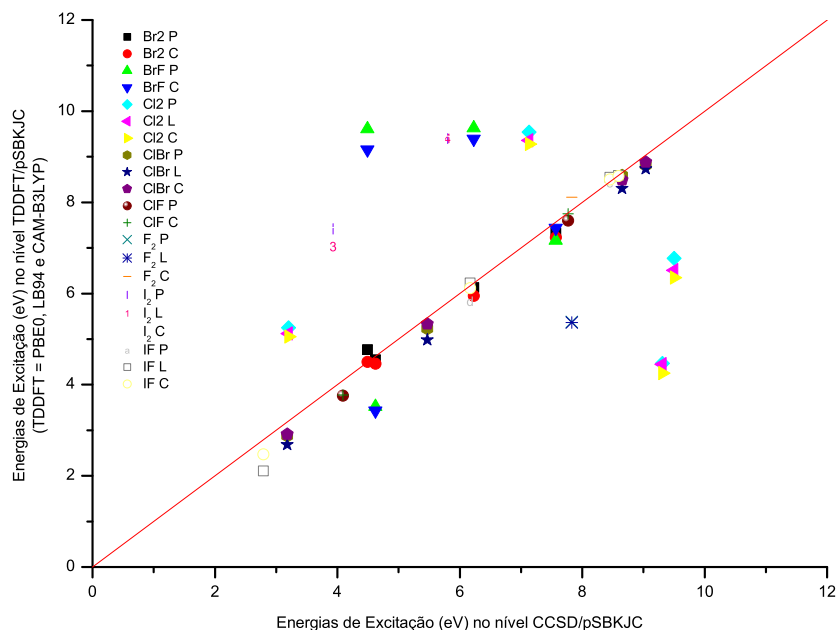


Figura 5.7: Comparação entre energias de excitação calculados entre TDDFT/pSBKJC X CCSD/pSBKJC. (onde P = PBE0, L = LB94 e C = CAM-B3LYP)

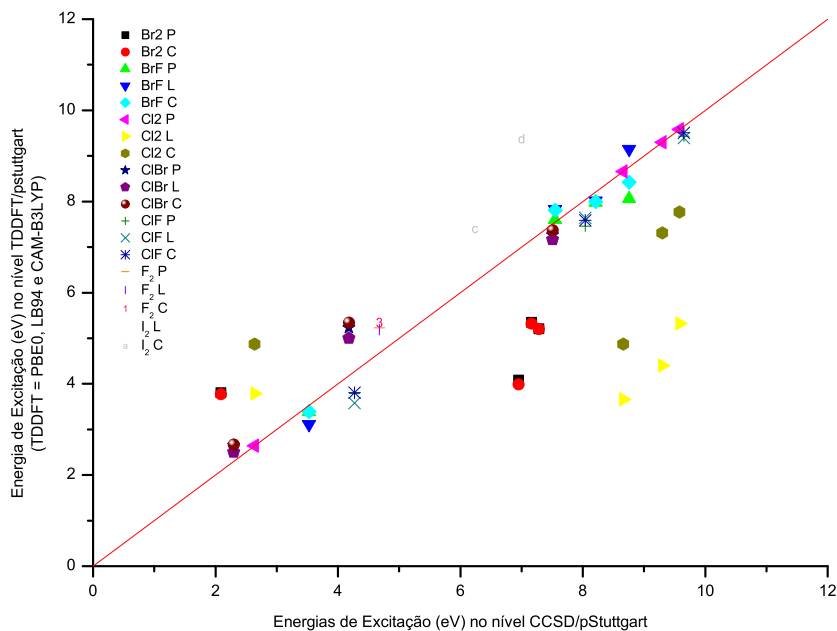


Figura 5.8: Comparação entre energias de excitação calculados entre TDDFT/pStuttgart X CCSD/pStuttgart (onde P = PBE0, L = LB94 e C = CAM-B3LYP)

Tabela 5.3: Diferenças Percentuais de energias de excitação em eV entre CCSD/base e TDDFT/base em relação ao CCSD/Sadlej-pVTZ como referencia para moléculas de F_2 , Cl_2 , Br_2 , I_2 , ClF , $ClBr$, FBr e IF , onde base = conjuntos de base de pSBKJC e pStuttgart, TDDFT = PBE0, LB94 e CAM-B3LYP funcionais de TDDFT, SBK = pSBKJC, Stut = pStuttgart, CC = CCSD, PB = PBE0, LB = LB94 e CB = CAM-B3LYP.

	F_2	Cl_2	Br_2	I_2	ClF	$ClBr$	FBr	IF	Média
CC/SBK	10,03	102,86	31,27	34,24	2,56	72,71	4,90	5,85	33,05
CC/Stut	1,14	81,43	15,33	17,08	1,86	70,37	9,63		28,12
PB/SBK	1,36	103,67	31,22	54,07	5,38	56,00	7,60	8,36	33,46
PB/Stut	0,83	120,03	40,41		3,54	19,65	15,28	16,06	30,83
LB/SBK	1,26			53,01		39,84		8,34	25,61
LB/Stut	0,66	105,12		58,86	3,68	15,22	9,73	58,18	35,92
CB/Stut	1,20	118,70	40,67	47,71	2,98	22,20	13,42	52,33	37,40
CB/SBK	11,03	104,60	32,69	53,51	5,03	58,41	8,19	7,24	35,09

desvios bem afastados no caso de moléculas pesadas. Esses desvios devem-se à dificuldade de definição de orbitais e elétrons do caroço em moléculas de Br_2 , I_2 , e as moléculas contendo átomos de Br e I . Nos casos dos F_2 e Cl_2 , observa-se que a segunda mais baixa energia de excitação tem a contribuição de mais que 90% duplas excitação ao contrario simples no nível CCSD/Sadlej-pVTZ, causando o maior desvio para todos os níveis.

O RMSE entre energias de excitação foram calculados para fazer a avaliação dos dados calculados nos modelos pSBKJC, pStuttgart e os obtidos com Sadlej-pVTZ usando métodos de CCSD e TDDFT, para moléculas de halogênios diatômicos (mencionados acima). O RMSE em eV calculado para os moléculas de estudo são dados na Tabela 5.4.

A partir dos cálculos do RMSE observou-se que os desvios variam nas funções de onda CCSD, PBE0, LB94 e CAMB3LYP usando ECP (pSBKJC e pStuttgart) para F_2 de 0,15 à 1,27 e 0,08 à 1,39 eV , respectivamente, Cl_2 de 18,32 à 21,14 e 14,50 à 21,38 eV , respectivamente, Br_2 de 4,33 à 5,64 e 2,13 à 5,61 eV , respectivamente, I_2 de 4,79 à 7,57 e 2,39 à 8,24 eV , respectivamente, ClF de 0,50 à 1,05 e 0,36 à 0,98 eV , respectivamente, $ClBr$ de 1,11 à 3,64 e 0,76 à 3,52 eV , respectivamente, FBr de 0,71 à 1,94 e 1,18 à 2,21 eV , respectivamente e IF de 0,93 à 8,33 e 2,56 à 9,26 eV , respectivamente. Também não conseguimos calcular energias de excitação no nível CCSD/pStuttgart para IF , no nível PBE0/pStuttgart para I_2 , no nível LB94/pSBKJC para Cl_2 , Br_2 , ClF e BrF e no nível LB94/pStuttgart Br_2 por causa de problemas numéricos e falhas em convergência. Conclui-se que os elevados valores de RMSE das moléculas mencionadas mostram divergências entre o conjunto de bases Sadlej-pVTZ e o

Tabela 5.4: *Root Mean-Square Error* (RMSE) de energias de excitação em eV entre CCSD/base e TDDFT/base ao CCSD/Sadlej-pVTZ como referência para moléculas F_2 , Cl_2 , Br_2 , I_2 , ClF , $ClBr$, FBr e IF , onde base = conjuntos de base de pSBKJC e pStuttgart, TDDFT = PBE0, LB94 e CAM-B3LYP, SBK = pSBKJC, Stut = pStuttgart, CC = CCSD, PB = PBE0, LB = LB94 e CB = CAM-B3LYP.

	F_2	Cl_2	Br_2	I_2	ClF	$ClBr$	FBr	IF	Global
CC/SBK	1,27	18,32	4,34	4,79	0,50	3,64	0,71	0,93	7,30
CC/Stut	0,14	14,50	2,13	2,39	0,36	3,52	1,39		5,59
PB/SBK	0,17	18,46	4,33	7,57	1,05	2,80	1,10	1,33	7,66
PB/Stut	0,11	21,38	5,61		0,69	0,98	2,21	2,56	8,34
LB/SBK	0,16			7,42		1,99		1,33	2,83
LB/Stut	0,08	18,72		8,24	0,71	0,76	1,41	9,26	8,39
CB/Stut	0,15	21,14	5,64	6,68	0,58	1,11	1,94	8,33	9,11
CB/SBK	1,39	18,63	4,54	7,49	0,98	2,92	1,18	1,15	7,74

ECP devido à aproximação frozen-core.

5.2 Estudo de Polarizabilidades Médias

Uma vez que, polarizabilidade é uma medida do grau em que os elétrons da molécula podem ser deslocados em relação ao núcleo, determina o grau de dispersão Raman de uma amostra.

Normalmente, as intensidades de espectros Raman são calculadas a partir das derivadas da polarizabilidades, que são numericamente obtidas a partir da diferença nas tensores polarizabilidades na geometria de equilíbrio e em geometrias distorcidas ao longo das coordenadas de simetria para as moléculas de referência, utilizando o código Placzek desenvolvido pelo nosso grupo.

No momento em que as geometrias moleculares utilizadas nos cálculos de derivadas das polarizabilidade diferem um pouco da geometria de equilíbrio, uma análise da concordância destas polarizabilidades com seus valores experimentais deve indicar se um dado modelo teórico e conjunto de base são adequados para o descrição do comportamento experimental, no que se refere ao cálculo de intensidades Raman e quantidades relacionadas. Cálculos teóricos de polarizabilidades moleculares foram realizadas para as moléculas pequenas (H_2O , NH_3 , CH_4 , CH_2O e C_2H_2) e diatômicas de halogênios (F_2 , Cl_2 , Br_2 , I_2 , ClF , $ClBr$, BrF , ClI , IF e IBr), usando modelo de pSBKJC e pStuttgart desenvolvido pelo nosso grupo nos métodos de CCSD e TDDFT (LB94, PBE0 e CAM-B3LYP). O conjunto de base Sadlej-pVTZ foi usada como referência de base.

5.2.1 Polarizabilidades Médias de moléculas poliatômicas pequenas

As polarizabilidades moleculares médias ($\bar{\alpha}$) em $bohr^3$ foram calculadas para moléculas de H_2O , NH_3 , CH_4 , H_2CO e C_2H_2 com métodos CCSD e DFTs (PBE0, LB94 e CAM-B3LYP) usando os conjuntos de base pSBKJC, pStuttgart e Sadlej-pVTZ nos comprimentos de onda 1064, 632,80, 514,50, 488,00, 435,5, 368,0 e 377,0 nm e estático.

As polarizabilidades foram calculadas na geometria de equilíbrio e as geometrias de uma ou mais das ligações é deslocada ao longo do eixo de ligação, para que as moléculas acima mencionadas possam simular uma vibração molecular. Os resultados obtidos são sumarizados graficamente nas Figuras 5.9-11. Uma vez que, para as moléculas em estudo, existem diferentes tipos de ligações, isto é, C—H, N—H, C = O, e $C \equiv C$, a polarizabilidade é calculada através do aumento e diminuição da ligação específica de um determinado valor no eixo x, y e z.

As polarizabilidades médias das moléculas poliatômicas pequenas são apresentadas nas Tabelas C.1-5. Analisando os resultados no nível CCSD, as polarizabilidades médias para moléculas de H_2O , NH_3 , CH_4 , CH_2O e C_2H_2 usando o conjunto de base ECP (pSBKJC e pStuttgart) e do conjunto de base Sadlej como referência, observamos que ECP produz polarizabilidades médias para essas moléculas que são praticamente iguais às obtidas com a base de referência Sadlej-pVTZ. No entanto, para a molécula de H_2O , o conjunto de base pSBKJC mostra valores ligeiramente superiores desta propriedade em relação aos produzidos pelo conjunto de base de Sadlej no nível CCSD. Para as moléculas H_2CO e C_2H_2 , o conjunto de base pStuttgart produz resultados ligeiramente superiores para o formaldeído enquanto que os subestima para o acetileno. Com relação à precisão dos dados experimentais, Bride e Buckingham⁶⁴,

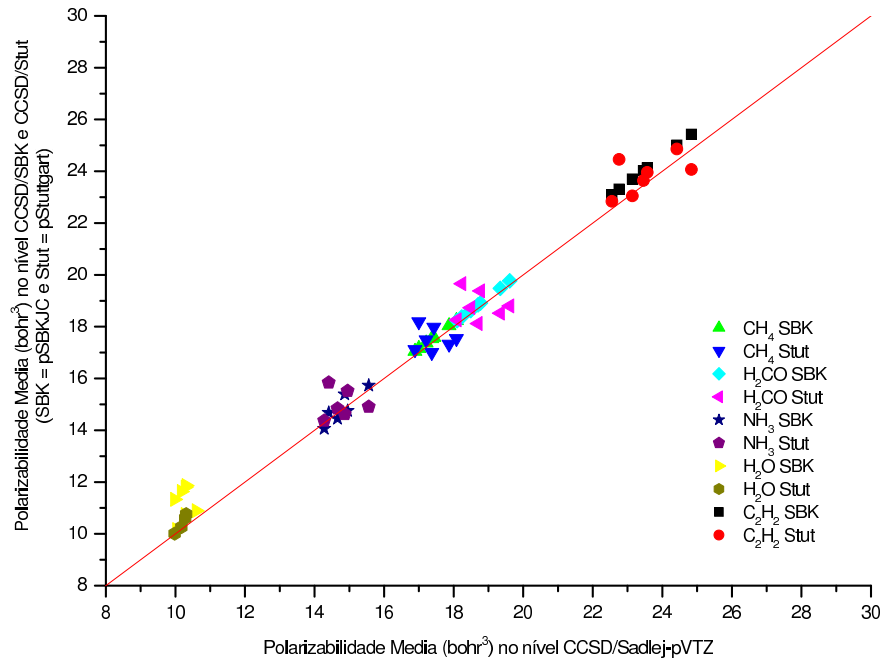


Figura 5.9: Comparação entre Polarizabilidade Média (bohr^3) das Moléculas poliatômicas pequenas entre CCSD/ECP X CCSD/Sadlej-pVTZ (ECP = pSBKJC e pStuttgart)

que mediram os índices de refração utilizados para gerar $\bar{\alpha}$, podem apresentar variações de até 3% para moléculas de NH_3 ao valor calculado. Os dados calculados para a molécula H_2O ⁶⁵⁻⁶⁷ varia até 5%, mas no caso de método CCSD/pSBKJC até 15% de variação foi observada. No caso de CH_4 ^{67,68}, CH_2O ^{67,68} e C_2H_2 ⁶⁹ até 10% de desvio foi verificado.

Entretanto, apesar das grandes certezas que acompanham as medidas de H_2O , NH_3 , CH_4 , CH_2O e C_2H_2 , derivadas a partir de medidas de índices de refração, não vem acompanhadas das incertezas experimentais, dificultando a comparação com os resultados teóricos. Em geral, as tendências observadas para as polarizabilidades médias são consistentes com os desvios apresentados nos cálculos das energias de excitação.

Avaliação dos Modelos

As avaliações de $\bar{\alpha}$ calculadas foram investigadas com cálculo de RMSE e desvios percentuais para todas as moléculas com CCSD/Sadlej-pVTZ como referência.

Vidal⁷⁰ observou que a frequência da luz incidente usada no cálculo das polarizabilidades produz efeito menor sobre as alterações de desvio percentuais. Calculamos o RMSE e diferenças percentuais para as moléculas nos níveis que usamos em cálculo de $\bar{\alpha}$ para moléculas poliatômicas pequenas no nível CCSD/base e TDDFT/base (onde; TDDFT = LB94, PBE0 e CAM-B3LYP funcionais, e base = pSBKJC e pStuttgart) ao CCSD/Sadlej como referência.

Para avaliar a concordância dos valores calculados CCSD/base e TDDFT/base (onde; TDDFT = LB94, PBE0 e CAM-B3LYP funcionais, e base = pSBKJC e pStuttgart) com os valores CCSD/Sadlej-pVTZ com referência, foi construída a Tabela 5.5, com os desvios destes valores em cada uma das moléculas: H_2O , NH_3 , CH_4 , CH_2O e C_2H_2 . Os valores de desvios mostram que as médias varia de 3,88 à 9,66%

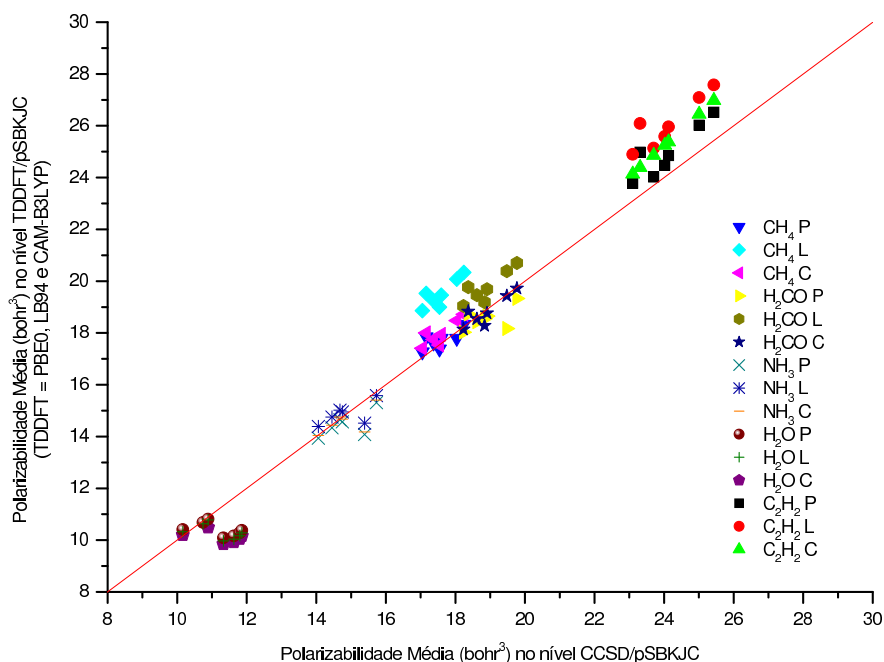


Figura 5.10: Comparação entre Polarizabilidade Média (bohr^3) das Moléculas poliatômicas pequenas entre TDDFT/pSBKJC X CCSD/Sadlej-pVTZ (onde P = PBE0, L= LB94 e C = CAM-B3LYP funcionais)

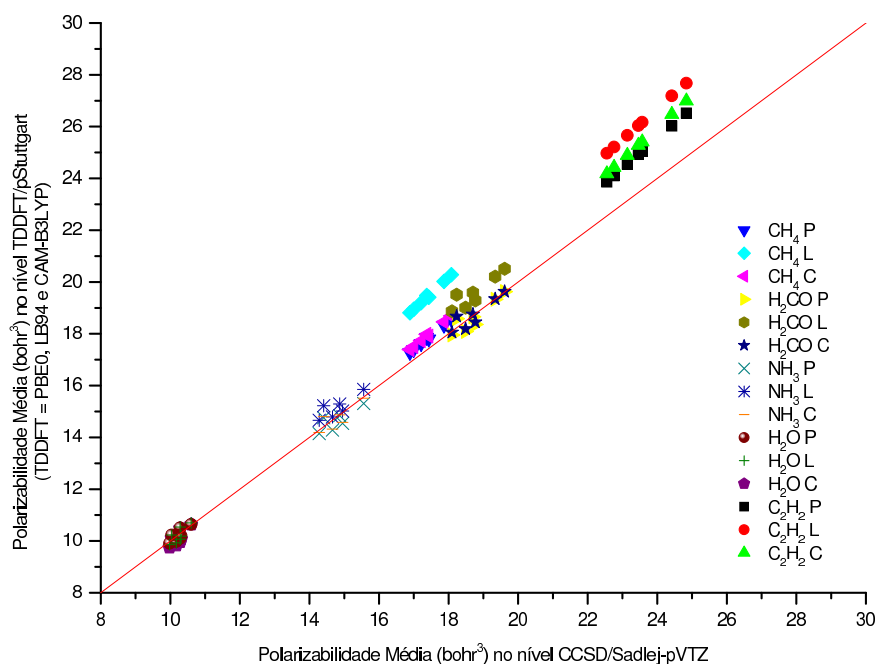


Figura 5.11: Comparação entre Polarizabilidade Média (bohr^3) das Moléculas poliatômicas pequenas TDDFT/pStuttgart X CCSD/Sadlej-pVTZ (onde P = PBE0, L= LB94 e C = CAM-B3LYP funcionais)

Tabela 5.5: Diferenças Percentuais de polarizabilidade média dinâmica e estática em $bohr^3$ entre níveis CCSD/base e TDDFT/base em relação ao CCSD/Sadlej-pVTZ como referencia para moléculas H_2O , NH_3 , CH_4 , CH_2O e C_2H_2 , onde base = conjuntos de base de pSBKJC e pStuttgart, TDDFT = PBE0, LB94 e CAM-B3LYP funcionais de TDDFT, SBK = pSBKJC, Stut = pStuttgart, CC = CCSD, PB = PBE0, LB = LB94 e CB = CAM-B3LYP.

	H_2O	NH_3	CH_4	CH_2O	C_2H_2	Média
CCSD/SBK	13,50	1,78	0,93	0,75	2,42	3,88
CCSD/Stut	34,60	21,14	3,04	3,55	2,34	12,94
PB/SBK	15,25	20,27	1,91	1,77	6,02	9,04
PB/Stut	1,94	19,39	2,45	1,03	6,25	6,21
LB/SBK	0,98	19,24	12,05	5,34	10,70	9,66
LB/Stut	1,31	20,58	11,73	4,39	11,04	9,81
CB/SBK	0,13	19,92	3,26	1,01	7,73	6,41
CB/Stut	1,35	19,26	3,13	0,90	7,85	6,50

em $\bar{\alpha}$ para o conjunto de base pSBKJC e de 6,21% à 12,94% para pStuttgart. Também observamos que o desvio usando o conjunto de base pSBKJC no nível CCSD é de 0,75 à 13,50% com média de 3,88%, PBE0 é entre 1,77 à 20,27% com média de 9,04%, LB94 está entre 0,98 à 19,24% com média de 9,66%, CAM-B3LYP está entre 0,13 à 19,92% com média de 6,41%. Para conjunto de base pStuttgart no nível CCSD o desvio está entre 2,34 à 34,60% com média de 12,94%, PBE0 está entre 1,03 à 19,39% com média 6,21%, LB94 está entre 1,31 à 20,58% com média 9,81% e CAM-B3LYP está entre 0,90 à 19,26% com média 6,50%. Os desvios percentuais mostram que os níveis teóricos são muito bem sucedidos no cálculo destas propriedades para as moléculas de H_2O , CH_4 , CH_2O e C_2H_2 , conseguindo reproduzir quantitativamente ou muito próximo disto, indicando que a metodologia mostra boas correlações. Também fizemos cálculos de RMSE para avaliar os métodos comparando com CCSD/Sadlej-pVTZ como referência. Analisando os valores de RMSE contidos na Tabela 5.6 para os métodos usando conjunto de base pSBKJC e pStuttgart nos níveis CCSD e TDDFT (LB94, PBE0 e CAM-B3LYP), em relação ao modelo completo CCSD/Sadlej-pVTZ como referência, têm-se nas funções de onda CCSD PBE0, LB94 e CAMB3LYP, usando ECP (pSBKJC e pStuttgart) para, H_2O de 0,03 à 4,16 $bohr^3$ e 0,36 à 9,43 $bohr^3$, respectivamente, NH_3 de 0,64 à 6,80 $bohr^3$ e 6,46 à 7,66 $bohr^3$, respectivamente, CH_4 de 0,43 à 5,55 $bohr^3$ e 1,13 à 5,40 $bohr^3$, respectivamente, CH_2O de 0,37 à 2,65 $bohr^3$ e 0,45 à 2,18 $bohr^3$, respectivamente e C_2H_2 de 1,50 à 6,66 $bohr^3$ e 1,46 à 6,88 $bohr^3$, respectivamente.

O RMSE global mostra que os erros dos funções de base ECP são altos no nível LB94 e também no nível CCSD com base pStuttgart comparando com outros métodos teóricos usados, mostra-se uma boa concordância dos PBE0 e CAM-B3LYP. Com essa avaliação de modelos, concordamos que os conjuntos de base pSBKJC e pStuttgart são precisos em cálculo de polarizabilidade molecular para moléculas poliatômicas pequenas.

Tabela 5.6: *Root Mean-Square Error* (RMSE) de polarizabilidade média dinâmica e estática em bohr^3 entre níveis CCSD/base e TDDFT/base em relação ao CCSD/Sadlej-pVTZ como referência para moléculas H_2O , NH_3 , CH_4 , CH_2O e C_2H_2 , onde base = conjuntos de base de pSBKJC e pStuttgart, TDDFT = PBE0, LB94 e CAM-B3LYP, SBK = pSBKJC, Stut = pStuttgart, CC = CCSD, PB = PBE0, LB = LB94 e CB = CAM-B3LYP.

	H_2O	NH_3	CH_4	CH_2O	C_2H_2	Global
CC/SBK	3,68	0,64	0,43	0,37	1,50	1,84
CC/Stut	9,43	7,66	1,40	1,76	1,46	5,49
PB/SBK	4,16	6,80	0,88	0,88	3,75	3,98
PB/Stut	0,53	6,50	1,13	0,51	3,89	3,44
LB/SBK	0,27	6,45	5,55	2,65	6,66	4,98
LB/Stut	0,36	6,90	5,40	2,18	6,88	5,08
CB/SBK	0,03	6,68	1,50	0,50	4,81	3,75
CB/Stut	0,37	6,46	1,44	0,45	4,89	3,69

5.2.2 Polarizabilidades Média ($\bar{\alpha}$) de moléculas Diatômicas de Halogênio

As polarizabilidades médias ($\bar{\alpha}$) dinâmica e estática em bohr^3 de F_2 , Cl_2 , Br_2 , I_2 , ClF , $ClBr$, BrF , ClI , IF e IBr foram calculadas com conjuntos de base pSBKJC, pStuttgart e Sadlej-pVTZ usando métodos CCSD e TDDFT (*i.e* PBE0, LB94 e CAM-B3LYP).

As polarizabilidades médias das moléculas de halogênios diatômicas são apresentadas nas Tabelas D.1-2. Analisando os resultados no nível CCSD, as polarizabilidades médias para moléculas diatômicas de halogênio usando o conjunto de base ECP (pSBKJC e pStuttgart) e do conjunto de base Sadlej-pVTZ como referência, observamos que ECP produz polarizabilidades médias para essas moléculas que são quase iguais as do conjunto de base de referência de Sadlej. Os resultados obtidos são sumarizados graficamente nas Figuras 5.12-14.

No entanto, para as moléculas ICl e IF , o conjunto de base ECP mostra diferenças significativas em relação aos valores CCSD/Sadlej. Para as moléculas de I_2 , Br_2 e $ClBr$, o conjunto de base pStuttgart superestima os valores.

Analisando os dados para os cálculos TDDFT, observamos que os conjuntos de base ECP produzem polarizabilidades $\bar{\alpha}$ em bom acordo com a referência CCSD/Sadlej. No entanto, observamos que para IF e ClI o nível TDDFT (TDDFT = PBE0, LB94 e CAM-B3LYP) gera polarizabilidades menores que CCSD/Sadlej-pVTZ.

Kagwa et al.⁷¹ fizeram a comparação de polarizabilidade moleculares de vários sistemas e compararam a polarizabilidade média estática das moléculas F_2 , Br_2 e I_2 usando métodos semiempíricos e valores experimentais. Comparamos os valores experimentais, utilizados por Kagwa et. al.⁷¹, com $\bar{\alpha}$ calculadas utilizando os métodos CCSD/base e TDDFT/base (onde: base = pSBKJC, pStuttgart e Sadlej-pVTZ, e TDDFT = LB94, PBE0 e CAM-B3LYP). Duijnen⁷² calculou as polarizabilidades de 16 moléculas

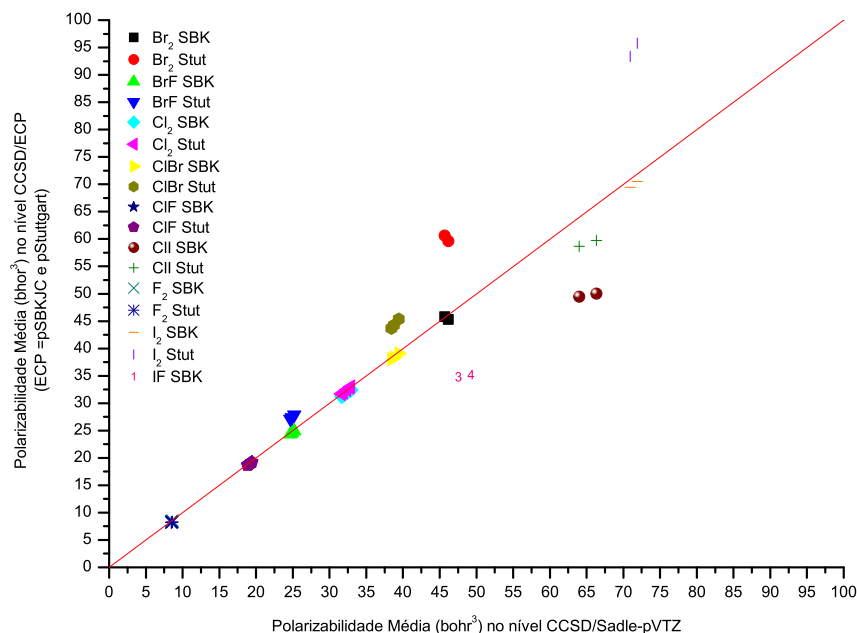


Figura 5.12: Comparação entre Polarizabilidade Média (bohr^3) de Moléculas Diatômicas de Halogênio entre TDDFT/ECP X CCSD/Sadlej-pVTZ (onde P = PBE0, L = LB94 e C = CAM-B3LYP funcionais, e ECP = pSBKJC e pStuttgart)

usando métodos semiempíricos e também fez medida de polarizabilidade média para a molécula Cl_2 com um desvio de 1% aos valores experimentais. Observamos que os dados calculados mostram uma boa relação com valor experimental de Duijnen e os maiores desvios de 4 à 10% foram observados no caso do funcional LB94 do TDDFT. Nos casos de moléculas ClBr , BrF , ClI , IF e IBr comparamos os valores calculados com o trabalho de Sadlej⁷³. Sadlej fez comparação de $\bar{\alpha}$ utilizando métodos SCF. Observamos que nossos valores computados concordam bem com os valores de referência. Mas, nos casos de ClBr , IF e IBr observamos desvios de até 30% dos valores observados. No entanto, foi verificado que os modelos pSBKJC e pStuttgart no nível CCSD e os funcionais PBE0 e CAM-B3LYP de TDDFT, produzem polarizabilidades médias estáticas em boa concordância com os dados experimentais, o mesmo ocorrendo com CCSD/Sadlej-pVTZ no caso de ambas, estática e dinâmica.

Avaliação dos Modelos

As avaliações de $\bar{\alpha}$ calculadas foram investigadas com o cálculo de RMSE e desvios percentuais para todas as moléculas em relação ao CCSD/Sadlej-pVTZ como referência. Para avaliar a concordância dos valores calculados CCSD/base e TDDFT/base (onde; TDDFT = LB94, PBE0 e CAM-B3LYP, e base = pSBKJC e pStuttgart) com os valores CCSD/Sadlej-pVTZ com referência, foi colocado na Tabela 5.7 os desvios destes valores em cada uma das moléculas: F_2 , Cl_2 , Br_2 , I_2 , ClF , ClBr , BrF , ClI , IF e IBr .

Os valores de desvios mostram que as médias de valores varia os 6,78 à 9,35% em $\bar{\alpha}$ para o conjunto de

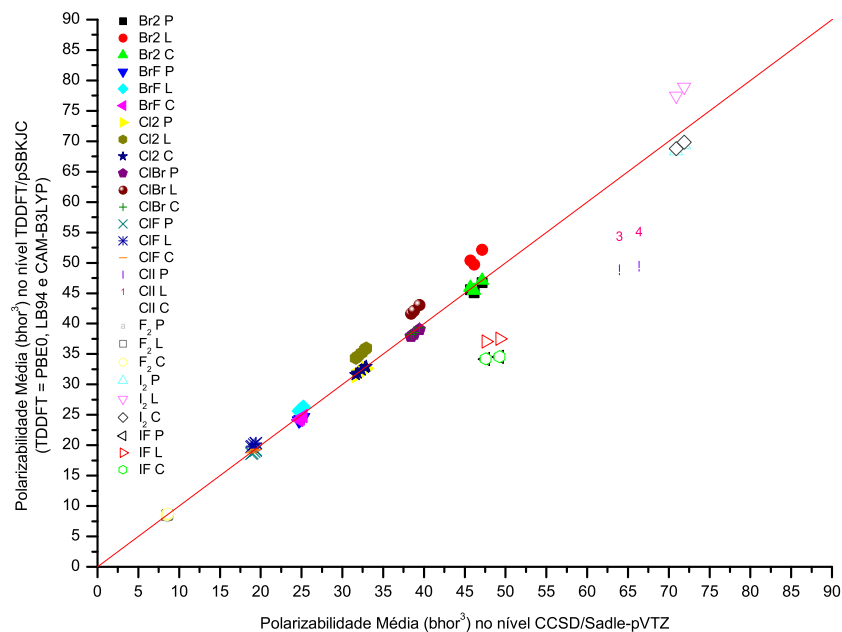


Figura 5.13: Comparação entre Polarizabilidade Média ($bohr^3$) de Moléculas Diatômicas de Halogênio entre CCSD/pSBKJC X CCSD/Sadlej-pVTZ (onde, TDDFT = LB94, PBE0 e CAM-B3LYP)

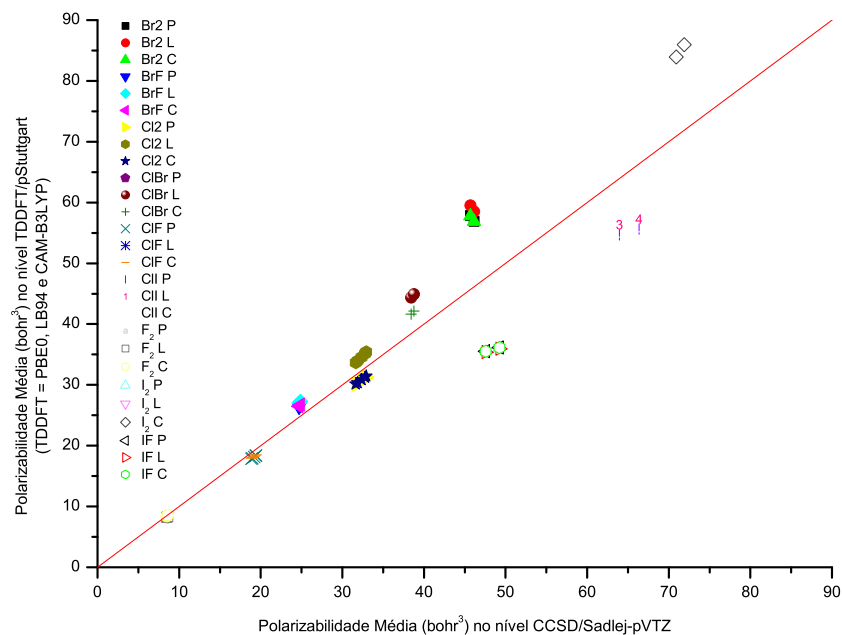


Figura 5.14: Comparação entre Polarizabilidade Média ($bohr^3$) de Moléculas Diatômicas de Halogênio entre TDDFT/pStuttgart X CCSD/Sadlej-pVTZ (onde P = PBE0, L= LB94 e C = CAM-B3LYP funcionais)

Tabela 5.7: Diferenças Percentuais de polarizabilidade médias dinâmica e estática em bohr^3 entre CCSD/base e TDDFT/base ao CCSD/Sadlej-pVTZ como referencia para moléculas de F_2 , Cl_2 , Br_2 , I_2 , ClF , $ClBr$, FBr , IF e CII , onde base = conjuntos de base de pSBKJC e pStuttgart, TDDFT = PBE0, LB94 e CAM-B3LYP funcionais de TDDFT, SBK = pSBKJC, Stut = pStuttgart, CC = CCSD, PB = PBE0, LB = LB94 e CB = CAM-B3LYP.

	F_2	Cl_2	Br_2	I_2	ClF	$ClBr$	FBr	IF	CII	Média
CC/SBK	0,60	1,14	0,90	1,98	0,88	1,03	1,36	29,51	23,65	6,78
CC/Stut	3,33	0,12	31,93	32,47	1,25	14,28	10,20		9,12	11,41
PB/SBK	0,81	0,78	1,14	3,56	1,37	1,27	2,50	30,89	24,54	7,43
PB/Stut	2,64	4,12	26,00		5,39		7,28	27,50	15,32	9,81
LB/SBK	0,03	6,88	9,52	9,51	4,68	8,71	4,00	24,84	15,96	9,35
LB/Stut	3,11	5,28	30,93			16,22	9,82	27,90	12,84	11,79
CB/SBK	1,21	0,09	0,75	2,93	0,47	0,53	2,01	30,78	24,14	6,99
CB/Stut	0,48	3,84	25,73	18,99	4,86	8,90	7,49	27,50	17,09	12,77

base pSBKJC e 9,81 à 12,77% para modelo de pStuttgart. Como usamos a estratégia de aproximação de congelar os elétrons internos (*Frozen-Core Approximation*) observamos desvios grandes no caso de moléculas pesados. Esses desvios são devido à difícil definição de orbitais e elétrons do caroço em moléculas de Br_2 , I_2 , IF e CII .

No cálculo RMSE, contido na Tabela 5.8, observamos-se uma boa concordância de $\bar{\alpha}$ entre os modelos sugeridos e CCSD/Sadlej-pVTZ. O RMSE global para o pSBKJC é inferior a um conjunto de base pStuttgart, que mostra que pSBKJC é comparativamente preciso no cálculo de $\bar{\alpha}$ para as moléculas de halogênio (mencionado acima). Os maiores RMSE observados para as moléculas Br_2 , I_2 , IF e CII , sugere que nossas bases ECPs (pSBKJC e pStuttgart) computam valores de $\bar{\alpha}$ de qualidade. Mas, a base Sadlej no nível CCSD (como referência), por ser difícil a definição de orbitais e elétrons do caroço calcula valores bem afastadas.

Conclui-se que nossa base ECP funciona muito bem no cálculo de polarizabilidades moleculares e a referência CCSD/Sadlej-pVTZ, por causa de difícil definição de orbitais e elétrons, não estava calculando bons resultados nos casos de moléculas contendo átomos pesados (Br e I).

Tabela 5.8: *Root Mean-Square Error* (RMSE) de polarizabilidade médias dinâmica e estática em $bohr^3$ entre CCSD/base e TDDFT/base ao CCSD/Sadlej-pVTZ como referencia para moléculas de F_2 , Cl_2 , Br_2 , I_2 , ClF , $ClBr$, FBr , IF e CII , onde base = conjuntos de base de pSBKJC e pStuttgart, TDDFT = PBE0, LB94 e CAM-B3LYP funcionais de TDDFT, SBK = pSBKJC, Stut = pStuttgart, CC = CCSD, PB = PBE0, LB = LB94 e CB = CAM-B3LYP.

	F_2	Cl_2	Br_2	I_2	ClF	$ClBr$	FBr	IF	CII	Global
CC/SBK	0,11	0,82	0,72	2,00	0,38	0,69	0,59	25,62	21,79	9,73
CC/Stut	0,64	0,08	25,62	20,74	0,54	9,61	4,41		8,40	12,18
PB/SBK	0,15	0,57	0,92	2,28	0,59	0,85	1,08	26,82	22,62	10,19
PB/Stut	0,50	2,98	20,86		2,31		3,14	23,88	14,12	10,65
LB/SBK	0,01	4,97	7,64	6,08	2,01	5,86	1,73	21,57	14,71	8,88
LB/Stut	0,59	3,82	24,82			10,93	4,24	24,23	11,83	11,88
CB/SBK	0,23	0,06	0,60	1,87	0,20	0,35	0,87	26,73	22,25	10,09
CB/Stut	0,09	2,78	20,65	12,13	2,08	6,00	3,23	23,88	15,75	11,94

5.3 Atividade de Espalhamento Raman das moléculas em estudo

Esta seção trata da análise do desempenho dos modelos CCSD e TDDFT no cálculo de atividades de espalhamento Raman dinâmico e estático das moléculas pequenas (H_2O , NH_3 , CH_4 , CH_2O e C_2H_2) e diatômicas de Halogênio (F_2 , Cl_2 , Br_2 , I_2 , ClF , $ClBr$, BrF , ClI , IF e IBr). Além disso, o estudo de protocolo desenvolvido pelo nosso grupo foi avaliado e cálculos com bases de Sadlej também foram realizadas. As polarizabilidades moleculares para moléculas mencionadas foram calculadas utilizando o programa Dalton-2.0⁵³ nos níveis de CCSD e TDDFT (LB94, PBE0 e CAM-B3LYP) com conjunto de bases pSBKJC, pStuttgart e Sadlej-pVTZ. As derivadas das polarizabilidades moleculares e intensidade Raman foram calculadas numericamente utilizando o programa PLACZEK¹⁰, desenvolvido por Vidal e Vazquez⁷⁰.

5.3.1 Atividade de Espalhamento Raman de moléculas poliatômicas pequenas

A comparação entre atividades de espalhamento Raman das moléculas pequenas (H_2O , NH_3 , CH_4 , CH_2O e C_2H_2) usando CEP nos métodos de TDDFT (LB94, PBE0 e CAM-B3LYP) e CCSD são apresentadas nas Tabelas E.1-12.

Para se analisar os comportamentos dos DFTs (LB94, PBE0 e CAM-B3LYP) no espalhamento Raman das moléculas foram calculados para estas funções de onda usando os conjuntos de base CEP e Sadlej. Os dados de referência são cálculos de Resposta Linear (LR) não relativística no nível CCSD/Sadlej-pVTZ e DFT/Sadlej-pVTZ. Avaliamos a propriedade Raman nos comprimentos de onda de excitação Laser de 1064,00, 632,8, 514,5, 488,0, 435,5, 362,0 e 337,0 nm.

Os dados de referência são cálculos de Resposta Linear (LR) no nível CCSD/Sadlej-pVTZ.

A comparação entre as atividades de espalhamento Raman das moléculas H_2O , NH_3 , CH_4 , CH_2O e C_2H_2 nas funções de onda CCSD e DFT usando conjuntos de base CEP e Sadlej-pVTZ estão plotadas na Figura 5.15-17.

Analizando os dados para as funções de onda CCSD e DFT, descobrimos que as atividades de espalhamento Raman calculados com nossa conjuntos de base CEP correspondem aqueles produzidos com o conjunto de base de referência Sadlej-pVTZ.

Os dados experimentais para moléculas de H_2O ^{66,74} e NH_3 ¹⁵ foram 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 CH_4 ⁷⁵ e C_2H_2 ⁷⁶, possuem valores experimentais de Intensidades Raman medidos em 488,0 e 514,5 nm, respectivamente.

A discussão geral dos resultados computados é a seguinte:

1. Água (H_2O):

Os espectros Raman da água simétrica C_{2v} mostra três picos e são todos ativos no Raman. O método CCSD produz as atividades de espalhamento Raman com uma banda forte, média e fraca

em 3738 cm^{-1} , 3840 cm^{-1} e 1663 cm^{-1} , respectivamente, em ambos conjuntos de bases CEP e Sadlej.

As atividades Raman DFT subestimam as atividades CCSD, mas estão mais perto do experimental. Na comparação entre as intensidades Raman calculadas utilizando o protocolo de conjunto de base CEP (pSBKJC e pStuttgart) para o conjunto de base de referência Sadlej-pVTZ, uma boa concordância nos resultados quantitativos tem sido observada em ambos os níveis, CCSD e DFT. Avaliação de $^{\perp}S^n(\pi/2)$ entre o conjunto de dados experimentais^{66,74} e calculados mostra até 10% de desvio para as s bandas mais intensas ($\nu_1(a_1)$), e para as bandas $\nu_2(a_1)$ e $\nu_3(b_2)$ são fracas e medias, e apresentam um desvio bem maior. A melhor concordância é obtida com os modelos PBE0 e CAM-B3LYP.

2. Amônia (NH_3):

O espectro Raman de simetria C_{3v} de amônia apresenta quatro picos, dos quais dois pertencem a vibrações duplamente degeneradas. Duas de quatro bandas Raman são associadas com os modos do ângulo de flexão, *ou seja*, $\nu_2(a_1)$ and $\nu_4(e)$, exibem atividades de espalhamento baixa e as outras duas são intensas e estão associadas com os modos de estiramento, *ou seja*, $\nu_1(a_1)$ e $\nu_3(e)$. Os métodos CCSD e DFT reproduziram as propriedades Raman muito bem e em acordo para a base CEP e o conjunto de base de referência Sadlej-pVTZ. A comparação entre $^{\perp}S^n(\pi/2)$ conjunto de experimentais¹⁵ e calculadas mostra até 11% de desvio para a banda mais intensa ($\nu_1(a_1)$), e para outras bandas não conseguimos achar os valores experimentais. Observamos onde que o conjunto de base CEP (pSBKJC e pStuttgart) mostram a melhor concordância para o modelo de CCSD e também nas funcionais PBE0 e CAM-B3LYP.

3. Metano (CH_4):

Espectro Raman de CH_4 tendo simetria T_d apresenta quatro picos, dos quais três pertencem a vibrações dupla e triplamente degeneradas. Os espectros do metano T_d é dominado por duas fortes bandas associadas com estiramento simétrico $\nu_1(a_1)$ e deformação angular $\nu_3(t_1)$. Enquanto as bandas fracas $\nu_2(a_1)$ e $\nu_4(t_2)$ são ambas bandas de deformação.

Os resultados obtidos no CCSD e DFT mostram que a intensidade de espalhamento Raman computada pela função de onda DFT para a molécula CH_4 apresentam boa concordância com o método CCSD.

Ao comparar o protocolo proposto ao conjunto de base de referência Sadlej observou-se que as propriedades ópticas Raman calculadas pelos conjuntos de base CEPs concordam com o conjunto de base Sadlej. No entanto, pStuttgart mostra uma ligeira superestimação com função de onda LB94.

A avaliação de $^{\perp}S^n(\pi/2)$ entre conjunto de dados experimentais⁷⁵ e valores calculados mostra até 23% de desvio para a banda mais intensa ($\nu_1(a_1)$), e para outras os desvios são maiores. Observou-se que o conjunto de base CEP (pSBKJC e pStuttgart) garante a melhor concordância para o modelo CCSD e também nas funcionais PBE0 e CAM-B3LYP. O funcional LB94 mostra os maiores desvios em calculo.

4. Formaldeído CH_2O :

As intensidades de espalhamento Raman para o CH_2O com simetria C_{2v} mostram seis bandas Raman ativas. O espectro da molécula CH_2O é dominado por duas fortes bandas associadas com vibrações de estiramento $\nu_1(a_1)$ assimétrico e $\nu_4(b_1)$ simétrico $C = O$, e duas bandas médias fracas com $\nu_2(a_1)$ estiramento $C = O$ e flexão no plano $\nu_3(a_1)$ $H - C - H$.

As bandas muito fracas $\nu_5(b_1)$ e $\nu_6(b_2)$ são $H - C - H$ vibrações de balanço e de deformação no plano da molécula. Métodos CCSD e DFT computam as propriedades Raman em bom acordo. No entanto, funções de onda LB94 computam intensas bandas Raman em comparação com outros métodos. Na análise constatamos que CEP calcula muito bem em comparação com conjunto de base Sadlej, com exceção do LB94, onde CEPs ligeiramente subestimam a intensidade de espalhamento Raman. No entanto, pStuttgart subestima um pouco as já mencionadas propriedades ópticas com o funcional PBE0.

5. Acetileno (C_2H_2):

O acetileno foi calculado no grupo de pontos de simetria $D_{\infty h}$. O espectro Raman mostra três picos dos quais dois pertencem a vibrações duplamente degeneradas. O espectro Raman de C_2H_2 é constituído de duas bandas intensas σ_g simétricas e uma banda fraca de modo simétrico π_g .

Neste caso, todos os métodos produziram resultados substancialmente diferentes, para todas as três bandas Raman etino e cada uma das três vibrações necessita discussão separadamente. Para o primeiro modo vibracional σ_g , os métodos CCSD e LB94 guarente algumas bandas pouco intensas em comparação com os métodos PBE0 e CAMB3LYP. Observou-se uma boa concordância das propriedades Raman calculadas com CEP usando funções de onda CCSD e DFT que comparam bem com o conjunto de base de referência Sadlej. No entanto, uma subestimação foi observada no nível LB94.

O segundo modo normal σ_g mostra uma intensidade Raman muito alta em relação aos outros dois modos, apresentando excelente concordância com conjuntos de base de referência e CEPs. Neste caso, as atividades CCSD são menores em comparação com os cálculos DFT. Os cálculos superestimados são para esta banda em nível LB94. Para o modo π_g , observou-se também acordos excelentes nos cálculos entre o nosso conjunto de base proposto e conjunto de base de referência Sadlej. Descobriu-se também que PBE0 e CAMB3LYP calculam os maiores atividades Raman comparadas ao método de referência CCSD. Há dois conjuntos de dados experimentais publicados para esta molécula⁷⁶. Também comparou-se as atividades teóricas com o conjunto de valores experimentais $^{\perp}S^n(\pi/2)$. A melhor concordância é obtida com o modelo CCSD enquanto os funcionais de TDDFT (LB94, PBE0 e CAM-B3LYP) concordam bem mas são com maiores desvios.

Perfis de Excitação Raman de moléculas pequenas

Os perfis de excitação teóricos da função espalhamento Raman, foram calculados para as moléculas H_2O , NH_3 , CH_4 , CH_2O e C_2H_2 no intervalo de $0 - 4,0$ eV ($\infty \leq \lambda \leq 337$) nos níveis (CCSD e métodos de TDDFT)/base (base = pSBKJC, pStuttgart e Sadlej-pVTZ).

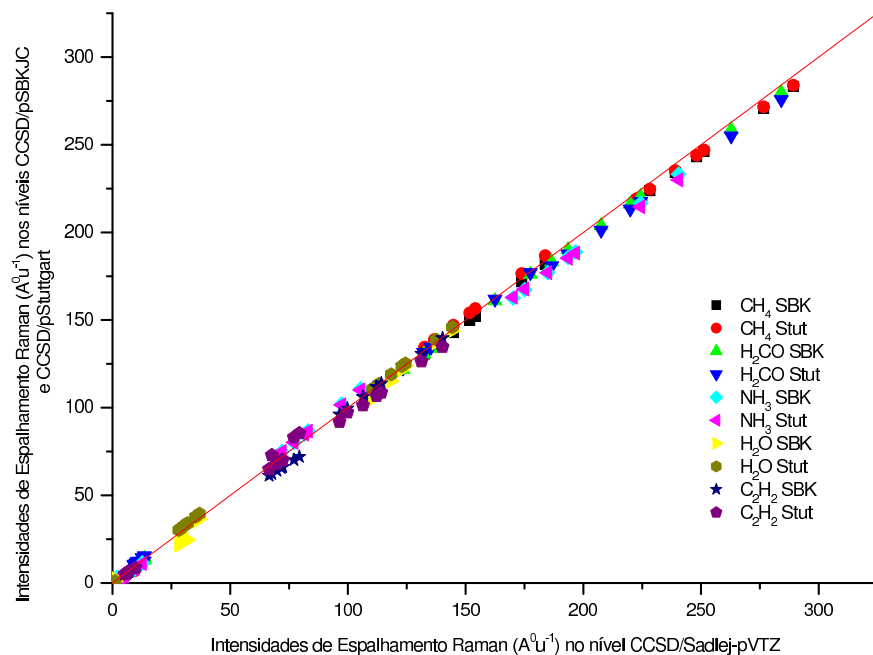


Figura 5.15: Comparação entre Intensidade de Espalhamento Raman $A^4amu^{-1}sr^{-1}$ das Moléculas poli-atômicas pequenas entre CCSD/CEP X CCSD/Sadlej-pVTZ (Onde CEP = pSBKJC e pStuttgart)

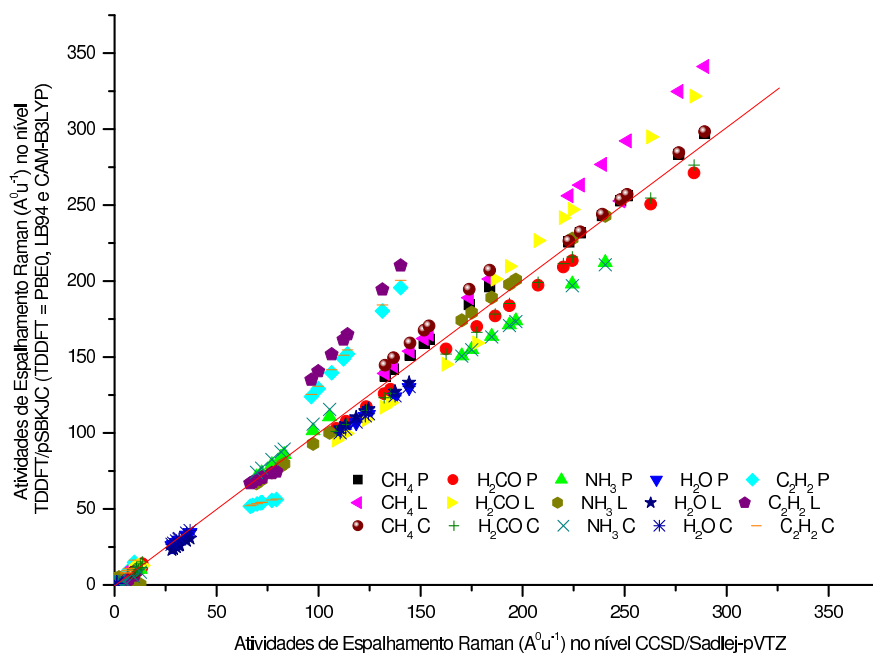


Figura 5.16: Comparação entre Intensidade de Espalhamento Raman $A^4amu^{-1}sr^{-1}$ das Moléculas poli-atômicas pequenas entre TDDFT/pSBKJC X CCSD/Sadlej-pVTZ (onde P = PBE0, L = LB94 e C = CAM-B3LYP)

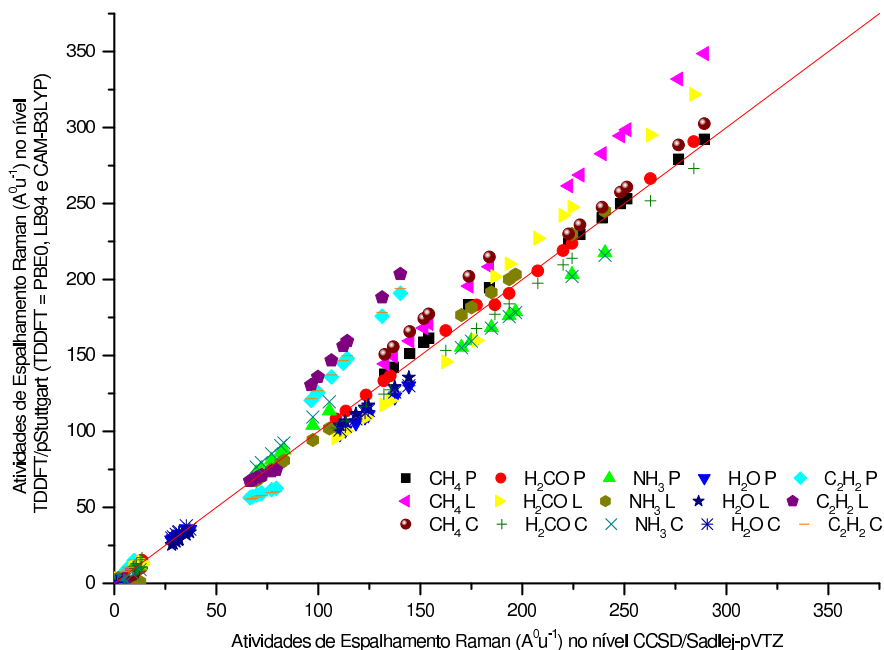


Figura 5.17: Comparação entre Intensidade de Espalhamento Raman $A^4 amu^{-1} sr^{-1}$ das Moléculas poliatômicas pequenas entre TDDFT/pStuttgart X CCSD/Sadlej-pVTZ (onde P = PBE0, L= LB94 e C = CAM-B3LYP)

As Figuras G.1-12 ilustram como a banda mais intensa dos perfis de excitação varia com a mudança de energia do laser para todos os métodos. Computadas nos níveis (CCSD e TDDFT)/base (base = Sadlej-pVTZ, pSBKJC, e pStuttgart) elas se mostram muito dependentes do modelo teórico usado.

A tendência dos modelos pSBKJC e pStuttgart, em geral, produzem esta propriedade com valores semelhantes, sendo pouco menores que os de Sadlej-pVTZ.

Em todas as moléculas observa-se que ao menos uma de suas atividades $^{\perp}S^n(\phi/2)$, fixado o nível de teoria de seu cálculo, sofre mudanças substanciais com o aumento da frequência da luz incidente.

Avaliação de Modelos

O método RMSE e desvios percentuais foram usadas para estabelecer a comparação entre os resultados esperados obtidos com o nosso novo conjunto de base pSBKJC e pStuttgart em relação ao modelo CCSD/Sadlej-pVTZ como referência. Os RMSE e diferenças percentuais foram calculadas a partir das intensidades das moléculas H_2O , NH_3 , CH_4 , CH_2O , e C_2H_2 em nível teórico CCSD e DFT com os conjuntos de bases pSBKJC, pStuttgart e Sadlej-pVTZ.

Vidal⁷⁰ observou que a frequência da luz incidente usada no cálculo das polarizabilidades produz efeito menor sobre as alterações de desvio percentuais em $^{\perp}S^n(\pi/2)$. As diferenças percentuais calculadas para moléculas poliatômicas pequenas estão resumidos na Tabela 5.9. Observa-se que as médias de desvios percentuais variam de 2,14 à 9,20% em $^{\perp}S^n(\pi/2)$ para o conjunto de base pSBKJC e 2,30 à 9,41% para pStuttgart.

Avaliamos que os desvios percentuais usando o conjunto de base pSBKJC no nível CCSD varia sistematicamente $^{\perp}S^n(\pi/2)$ de 1,54 à 3,54% com média 2,14% , PBE0 varia $^{\perp}S^n(\pi/2)$ de 3,78 à 15,35% com

Tabela 5.9: Diferenças Percentuais de Intensidades de espalhamento Raman em $A^4amu^{-1}sr^{-1}$ calculada usando conjuntos de base pSBKJC e pStuttgart ao Sadlej-pVTZ nos níveis CCSD e DFT para moléculas H_2O , NH_3 , CH_4 , CH_2O e C_2H_2 , onde, PB = PBE0, LB = LB94, CB = CAMB3LYP, Stut = pStuttgart, e SBK = pSBKJC.

	H_2O	NH_3	CH_4	CH_2O	C_2H_2	Média
CC/SBK	1,75	3,54	2,06	1,54	1,81	2,14
CC/Stut	0,83	3,43	2,27	2,63	2,31	2,30
PB/SBK	3,82	7,34	3,78	5,19	15,35	7,10
PB/Stut	3,71	6,31	3,51	2,23	13,13	5,78
LB/SBK	3,87	4,10	12,79	10,76	14,47	9,20
LB/Stut	2,78	3,99	16,73	10,77	12,81	9,41
CB/SBK	3,39	8,66	6,10	5,30	16,32	7,95
CB/Stut	3,41	7,98	9,49	6,02	14,05	8,19

média 7,10% , LB94 varia ${}^{\perp}S^n(\pi/2)$ de 3,87 à 14,47% com média 9,20% e CAM-B3LYP varia ${}^{\perp}S^n(\pi/2)$ de 3,39 à 16,32%, com média 7,95%. Também observamos que os desvios percentuais para o conjunto de base pStuttgart no nível CCSD está entre 0,83 à 3,43% com média de 2,30%, PBE0 é de 2,23 à 13,13% com média 5,78% , LB94 é de 2,78 à 16,73% com média 9,41% , e CAM-B3LYP é de 3,41 à 14,05% com média 8,19%.

Os desvios percentuais mostram que os níveis teóricos são muito bem sucedidos no cálculo destas propriedades para as moléculas H_2O , CH_4 , CH_2O e C_2H_2 , conseguindo reproduzir quantitativamente (ou algo muito próximo disto). No caso de C_2H_2 os valores dos desvios percentuais são altos, mas as propriedades calculadas pelos métodos propostos são muito precisas, significando que a metodologia mostra boas correlações.

A performance geral de cada modelo e função foi estudada e observamos que os modelos teóricos em estudo geram a propriedade Raman quantitativamente em boa concordância ao modelo completo CCSD/Sadlej-pVTZ como referência. No caso do C_2H_2 , observamos que as novas funções de base CEP mostram desvios altos de ${}^{\perp}S^n(\pi/2)$ usando funcionais de DFT.

Para avaliar os modelos mais precisamente, os RMSE dos dados de ${}^{\perp}S^n(\pi/2)$ foram calculados com pSBKJC, pStuttgart e o conjunto de bases Sadlej, nas funções de onda CCSD, PBE0, LB94 e CAMB3LYP. Os RMSE calculados de ${}^{\perp}S^n(\pi/2)$ para moléculas poliatômicas pequenas, está resumido na Tabela 5.10.

Usando funções de base CEP (pSBKJC e pStuttgart) o RMSE varaim para H_2O de 0,38 à 0,84 $A^4amu^{-1}sr^{-1}$ e 0,18 à 0,81 $A^4amu^{-1}sr^{-1}$, respectivamente, onde a função de onda CCSD/CEP muito ligeiramente subestima a intensidade em comparação com o conjunto de base Sadlej. Os desvios de espalhamento Raman expressos em RMS para a molécula NH_3 variam de 0,68 à 1,67 $A^4amu^{-1}sr^{-1}$ e 0,66 à 1,54 $A^4amu^{-1}sr^{-1}$ entre pSBKJC e pStuttgart, respectivamente, com os CEP subestimando ligeiramente

Tabela 5.10: *Root-Mean square error* (RMSE) para Intensidades de espalhamento Raman em $A^4amu^{-1}sr^{-1}$ calculada usando conjuntos de base pSBKJC e pStuttgart ao Sadlej-pVTZ nos níveis CCSD e DFT para moléculas de H_2O , NH_3 , CH_4 , CH_2O e C_2H_2 , onde, PB = PBE0, LB = LB94, CB = CAMB3LYP, Stutt = pStuttgart, e SBK = pSBKJC.

	H_2O	NH_3	CH_4	CH_2O	C_2H_2	Global
CC/SBK	0,38	0,68	0,40	0,24	0,40	0,42
CC/Stut	0,18	0,66	0,44	0,41	0,50	0,44
PB/SBK	0,83	1,41	0,73	0,80	3,35	1,42
PB/Stut	0,81	1,22	0,67	0,34	2,86	1,18
LB/SBK	0,84	0,79	2,46	1,66	3,16	1,78
LB/Stut	0,61	0,77	3,22	1,66	2,79	1,81
CB/SBK	0,74	1,67	1,17	0,82	3,56	1,59
CB/Stut	0,75	1,54	1,83	0,93	3,07	1,62

os valores em comparação com conjunto de base Sadlej em níveis DFT. Os desvios observados para a molécula CH_4 em termos de RMSE variam de 0,40 à 2,46 $A^4amu^{-1}sr^{-1}$ e 0,44 à 3,22 $A^4amu^{-1}sr^{-1}$ entre pSBKJC e pStuttgart, respectivamente, com os CEPs mostrando valores ligeiramente inferiores na função de onda LB94 em comparação com conjunto de base Sadlej em níveis DFT. Os RMSE do espalhamento Raman para a molécula CH_2O é de 0,24 à 1,66 $A^4amu^{-1}sr^{-1}$ e 0,34 à 1,66 $A^4amu^{-1}sr^{-1}$ para pSBKJC e pStuttgart, respectivamente, com uma tendência a subestimar os valores preditos para LB94. Para a molécula C_2H_2 os desvios são de 0,40 à 3,56 $A^4amu^{-1}sr^{-1}$ e 0,50 à 2,86 $A^4amu^{-1}sr^{-1}$ para pSBKJC e pStuttgart, respectivamente.

Os RMSE global para todas as moléculas mostram que as funções de onda CCSD e PBE0 apresentam o melhor desempenho para o cálculo das atividades Raman em comparação com as funções de onda LB94 e CAMB3LYP.

Os desvios padrão e valor médio das Intensidades Raman entre os modelos também foram calculados. A Tabela 5.11 mostra os resultados da análise estatística. Observamos que o conjunto de base pSBKJC mostra desvios menores comparando com conjunto de base pStuttgart. A molécula de C_2H_2 deu desvio até 24,39 $A^4amu^{-1}sr^{-1}$ com pSBKJC, e 15,15 $A^4amu^{-1}sr^{-1}$ com pStuttgart, nos funcionais TDDFT (LB94, PBE0 e CAM-B3LYP), e também no caso de CH_4 e CH_2O no funcional LB94 tem desvios maior que 10,00 $A^4amu^{-1}sr^{-1}$. Conclui-se que a água é a única para todos os métodos que dá desvio bom, comparando todos casos, observamos que o modelo pSBKJC é mais preciso e também PBE0 e CAM-B3LYP mostram menores desvios que LB94.

A performace geral de cada método e função de base foi realizada usando o modelo de distribuição de probabilidades entre erros de intensidade Raman dos métodos teóricos em relação ao CCSD/Sadlej-pVTZ.

Tabela 5.11: Desvios padrões (*Standard Deviation*) (SD) e valores médias (M) de errors para intensidades de espalhamento Raman em $A^4 amu^{-1} sr^{-1}$ calculada, usando conjuntos de base pSBKJC e pStuttgart ao Sadlej-pVTZ nos níveis CCSD e DFT para moléculas de H_2O , NH_3 , CH_4 , CH_2O e C_2H_2 , onde, PB = PBE0, LB = LB94, CB = CAMB3LYP, Sd = Sadlej-pVTZ, St = pStuttgart, e SB = pSBKJC.

	H_2O		NH_3		CH_4		CH_2O		C_2H_2	
	M	SD	M	SD	M	SD	M	SD	M	SD
CC/SBK	2,25	2,64	3,42	2,76	1,99	1,97	0,99	1,37	2,33	2,79
CC/Stut	1,07	0,94	3,31	3,38	2,20	1,55	1,69	2,38	2,98	2,24
PB/SBK	4,92	5,49	7,08	9,50	3,65	3,36	3,34	4,12	19,76	16,10
PB/Stut	4,77	6,25	6,10	7,37	3,39	2,83	1,44	1,55	16,91	14,41
LB/SBK	4,98	3,55	3,96	2,13	12,35	16,31	6,93	9,83	18,64	24,39
LB/Stut	3,58	2,95	3,85	2,66	16,16	20,07	6,94	9,84	16,49	21,98
CB/SBK	4,37	5,43	8,37	9,43	5,89	6,96	3,41	3,88	21,01	17,01
CB/Stut	4,40	4,87	7,71	7,69	9,17	9,29	3,88	3,88	18,09	15,15

Tabela 5.12: Probabilidade dos Erros de Intensidade Raman para moléculas poliatômicas pequenas usando conjunto de base pSBKJC em relação ao CCSD/Sadlej-pVTZ com referência.

Erros	CCSD	PBE0	LB94	CAM-B3LYP
$0 \pm 7,5$	100	69	76	62
$0 \pm 10,5$	100	71	85	68
$0 \pm 15,5$	100	84	88	82
$0 \pm 20,5$	100	88	89	87
$0 \pm 25,5$	100	92	89	92
$0 \pm 30,5$	100	96	89	95

A ditribuição de probabilidades dos modelos estão resumidas nas Figuras 5.18-19 e Tabelas 5.12-13, onde a escala vertical representa probabilidades em lugar das frequências relativas.

Observou-se que CCSD é bem precisos em calculo de propriedade Raman para moléculas poliatômicas pequenas, as funções TDDFT varaim no mesmo intervalo. Também observamos que nosso funções CEP tanto superestimam a propriedade, com mesmo quantidade eles subestimam também e conclui-se que nosso modelos sugeridos funciona bem e geram a propriedade $^{\perp}S^n(\pi/2)$ em acordo com a referência.

Tempo do CPU

Para estimar a economia de recursos computacionais, o tempo de CPU e a porcentagem de tempo utilizado para o cálculo das atividades de espalhamento Raman estáticas e dinâmicas e polarizabilidade molecular das moléculas H_2O , NH_3 , CH_4 , CH_2O e C_2H_2 no nível CCSD e DFT (PBE0, LB94 e CAM-B3LYP) é agora analisada.

A Tabela 5.14, mostra a porcentagem do tempo junto com os tempos de CPU utilizado para os cálculos

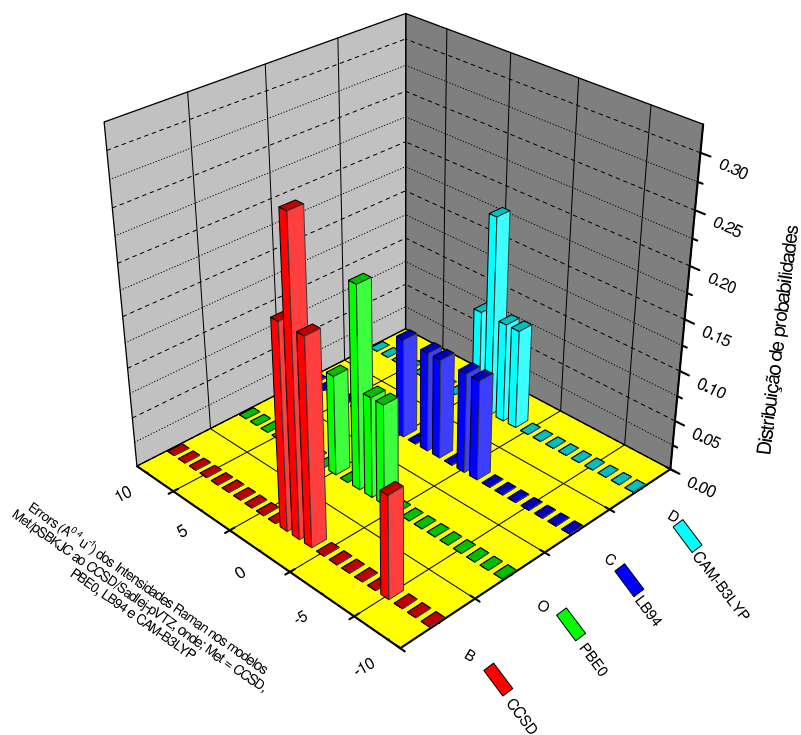


Figura 5.18: Distribuição de probabilidades do modelo pSBKJC para moléculas pequenas poliatômicas, aonde a escala vertical representa probabilidades

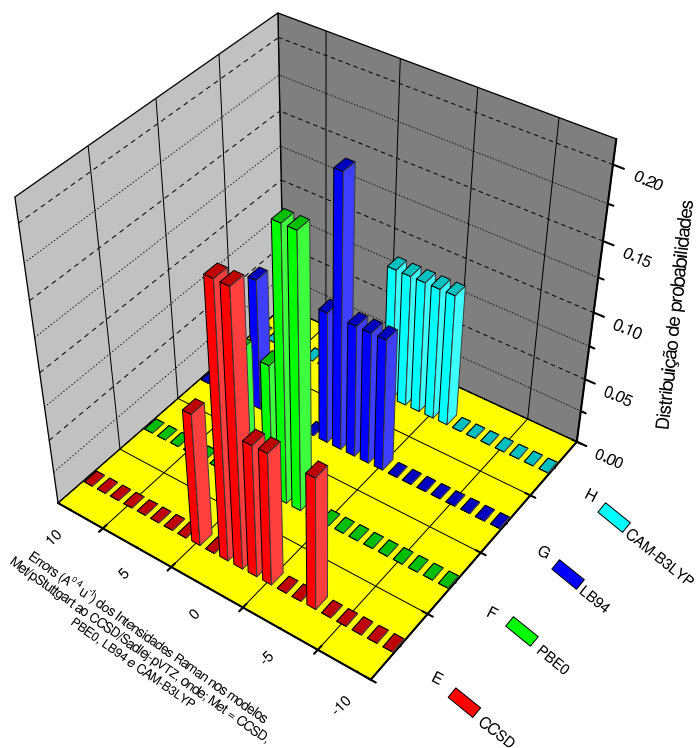


Figura 5.19: Distribuição de probabilidades do modelo pStuttgart para moléculas pequenas poliatômicas, aonde a escala vertical representa probabilidades

Tabela 5.13: Probabilidade dos Erros de Intensidade Raman para moléculas poliatômicas pequenas usando conjunto de base pStuttgart em relação ao CCSD/Sadlej-pVTZ com referência.

Erros	CCSD	PBE0	LB94	CAM-B3LYP
$0 \pm 7,5$	97	68	77	56
$0 \pm 10,5$	100	72	82	70
$0 \pm 15,5$	100	89	85	82
$0 \pm 20,5$	100	92	87	89
$0 \pm 25,5$	100	96	88	93
$0 \pm 30,5$	100	97	88	97

das propriedades ópticas nas funções de onda CCSD e DFT de nossa proposta de conjuntos de base pSBKJC, pStuttgart e para o conjuntos de bases Sadlej. Encontramos que os conjunto de base pSBKJC e pStuttgart, na função de onda CCSD utiliza uma porcentagem de tempo de 68,22 à 90,44% e 109,19 à 3108,92% em comparação com conjunto de base Sadlej. A função de onda PBE0 utilizou uma porcentagem de tempo de 83,07 à 97,35% e 102,77 à 223,78% em comparação com conjunto de base Sadlej. A função de onda LB94 utilizou uma porcentagem de tempo de 61,23 à 354,95% e 90,29 à 185,73% e a função de onda CAMB3LYP utilizou uma porcentagem de tempo de 73,77 à 92,91% e 109,29 à 149,76%, respectivamente, em comparação com conjunto de base Sadlej.

Assim, observa-se que pStuttgart não conseguiu reduzir o tempo no cálculo de propriedade, mas o conjunto de base pSBKJC reduziu o tempo total necessário para a computação das propriedades ópticas de 9,56 à 31,78% no nível da função de onda CCSD, de 4,50 à 18,03% no nível PBE0 e a partir de 7,09 à 26,23% em CAMB3LYP.

No entanto, para o protocolo pSBKJC, a convergência lenta da função de onda LB94 diminui a eficiência computacional da CEP para as moléculas NH_3 , CH_4 e CH_2O . Mas, para H_2O e C_2H_2 eficiências de tempo de 10.47% e 28.77% foram observados. No nível LB94 apenas o conjunto de base pStuttgart para a molécula CH_4 reduziu o tempo até 9,71%.

5.3.2 Atividades de Espalhamento Raman de Halogênios Diatômicos

As atividades de espalhamento Raman dinâmica e estática dos halogênios diatômicos F_2 , Cl_2 , Br_2 , I_2 , ClF , $ClBr$, BrF , IF e ClI computadas nas funções CCSD e DFT (PBE0, LB94 e CAM-B3LYP) usando o conjunto de base CEP (pSBKJC e pStuttart) e Sadlej-pVTZ como conjunto de base de referência nos comprimentos de onda de excitação a $1064.00 \leq 488 \text{ nm}$ estão sendo discutidos.

Uma vez que, estamos estudando as propriedades Raman em várias energias de excitação, como mencionado, e sabe-se que, halogênios mostram forte absorção nas regiões do ultravioleta e visível. Estudamos também as energias de excitação eletrônica em diferentes níveis^{43,77} e observou-se que as moléculas Br_2 e I_2 e suas moléculas derivadas, *ou seja*, $ClBr$, ICl , IBr , IF e BrF mostram diferença no cálculo das atividades Raman devido a sua absorção na região do visível e ignoramos os resultados nas suas frequências de absorção. Os resultados de intensidade de espalhamento Raman de halogênios diatômicos

Tabela 5.14: Tempo de CPU time em minutos utilizadas no cálculos de Polarizabilidade moléculares e atividades de espalhamento Raman com conjuntos de base Sadlej-pVTZ, pSBKJC e pStuttgart, nos níveis CCSD e TDDFT (ou seja; LB94, PBE0 e CAM-B3LYP funcionais de TDDFT). Onde, T_{Sad} = Tempo em minutos para Sadlej, T_{SB} para pSBKJC, T_{St} para pStuttgart, e Per_{SB} e Per_{St} respresenta tempo percentuais para conjunto base pSBKJC e pStuttgart em referência com Sadlej.

Nível CCSD					
	T_{Sad}	T_{SB}	Per_{SB}	T_{St}	Per_{St}
H_2O	17,45	15,57	89,2	103,55	593,41
NH_3	43,03	37,32	86,74	1337,77	3108,92
CH_4	84,18	76,13	90,44	92	109,29
H_2CO	71,63	48,87	68,22	107,27	149,76
C_2H_2	62,23	54,39	87,4	77,45	124,46

PBE0 funcional de TDDFT					
	T_{Sad}	T_{SB}	Per_{SB}	T_{St}	Per_{St}
H_2O	13,34	12,74	95,5	13,71	102,77
NH_3	30,8	26,78	86,95	40,6	131,82
CH_4	34,91	33,75	96,68	70,93	203,18
H_2CO	29,77	28,98	97,35	66,62	223,78
C_2H_2	35,33	29,35	83,07	59,18	167,51

LB94 funcional de TDDFT					
	T_{Sad}	T_{SB}	Per_{SB}	T_{St}	Per_{St}
H_2O	14,14	12,66	89,53	19	134,37
NH_3	30,5	108,26	354,95	43,83	143,7
CH_4	50,87	65,4	128,56	94,48	185,73
H_2CO	72,57	145,65	200,7	65,52	90,29
C_2H_2	49,08	30,05	61,23	66,48	135,45

CAM-B3LYP funcional de TDDFT					
	T_{Sad}	T_{SB}	Per_{SB}	T_{St}	Per_{St}
H_2O	17,45	16,13	92,44	24,37	139,66
NH_3	43,03	39,98	92,91	53,28	123,82
CH_4	84,18	62,1	73,77	92	109,29
H_2CO	71,63	55,32	77,23	107,27	149,76
C_2H_2	62,23	50,67	81,42	77,45	124,46

são apresentados nas Tabelas no Apêndice F.1-2.

Analisando os resultados para função de onda CCSD, determinou-se que nosso conjunto de base proposto CEP calcula as atividades de espalhamento Raman, em concordância com os resultados produzidos pelo conjunto de base de referência Sadlej.

A comparação entre as atividades de espalhamento Raman das moléculas halogênicos diatômicos nas funções de onda CCSD e DFT usando conjuntos de base CEP e Sadlej-pVTZ estão plotadas na Figura 5.20-22.

No entanto, observa-se que pSBKJC subestima propriedades para Cl_2 , Br_2 , I_2 e ClI e também superestima para Br_2 .

Enquanto, para o conjunto de base pStuttgart, uma super estimativa nos cálculos foram observadas para Br_2 e I_2 com um pequeno aumento para Cl_2 , BrF , IF e $BrCl$ e valores inferiores para ClF e ClI . Para a base Sadlej no nível CCSD, usamos a estratégia de aproximação de congelar os elétrons internos (*Frozen-Core Approximation*), devido à difícil definição de orbitais e elétrons do caroço na molécula IBr e outras moléculas contendo átomo de iodo. Por outro lado, no caso de conjuntos de bases de CEP esse tipo de desvio nos resultados não ocorre.

A fim de analisar o comportamento de funções de onda TDDFT (PBE0, LB94 e CAM-B3LYP), as atividades de espalhamento Raman das moléculas de referência acima mencionadas também foram calculadas no nível DFT, usando o nosso novo modelo e o conjunto de base Sadlej-pVTZ como referência. Quando os dados obtidos a partir do novo conjunto de base proposto são comparados com os resultados de referência obtidos a partir de Sadlej-pVTZ, uma excelente concordância é observada para as moléculas F_2 , Cl_2 e ClF . No entanto, grandes diferenças aparecem no caso de halogênicos diatômicos que contenham átomos pesados como; Br_2 , I_2 , $ClBr$, ClI , IF , IBr e BrF , onde eles mostram comportamentos casuais para ambos os conjuntos de bases CEP e também no conjunto de base Sadlej. Estes resultados devem-se a uma separação imperfeita entre caroço e valência dentro da aproximação frozen-core utilizada pelo método CCSD a qual não é empregada com DFT. Para os interhalogênicos (ClI , IF , IBr e BrF) pode-se também sugerir que este problema é agravado pela aproximação frozen-core.

Avaliação dos Modelos

A avaliação dos modelos (pSBKJC e pStuttgart) sistematicamente foi realizada utilizando os métodos RMSE e Diferenças Percentuais. Os RMSE e desvios percentuais de $^{\perp}S^n(\pi/2)$ foram calculados, para moléculas de halogênicos diatômicos entre os metodos pSBKJC e pStuttgart e CCSD/Sadlej-pVTZ como referência.

A avaliação usando o método de desvios percentuais foi realizada para intensidade de espalhamento Raman das moléculas diatômicas de halogênio para todos os modelos usados com relação a CCSD/Sadlej-pVTZ. As diferenças percentuais para as propriedades Raman são resumidas na Tabela 5.15.

No cálculo, excluimos os valores de I_2 , IF e ICl por causa da má qualidade da referência.

Os valores de desvios mostram que os modelos CCSD/CEP apresentam uma boa concordância com a referência e TDDFT/CEP desvios maiores. Como usamos a estratégia de aproximação de congelar os elétrons internos (*Frozen-Core Approximation*), que alteram os resultados devido à difícil definição de

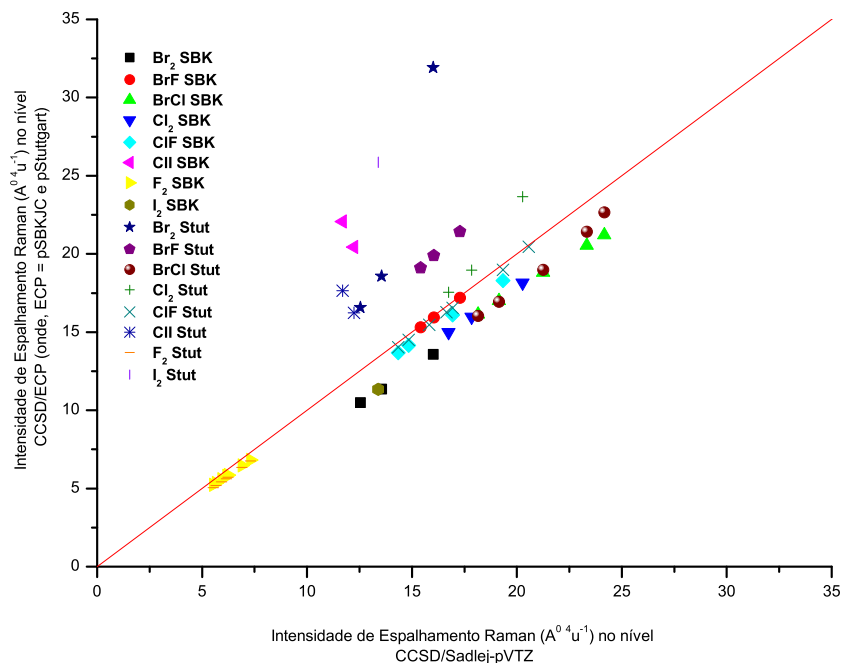


Figura 5.20: Comparação entre Intensidade de Espalhamento Raman $A^4 amu^{-1} sr^{-1}$ de Moléculas Halogênicos Diatômicas entre CCSD/CEP X CCSD/Sadlej-pVTZ. (onde P = PBE0, L= LB94 e C = CAM-B3LYP, e CEP = pSBKJC e pStuttgart)

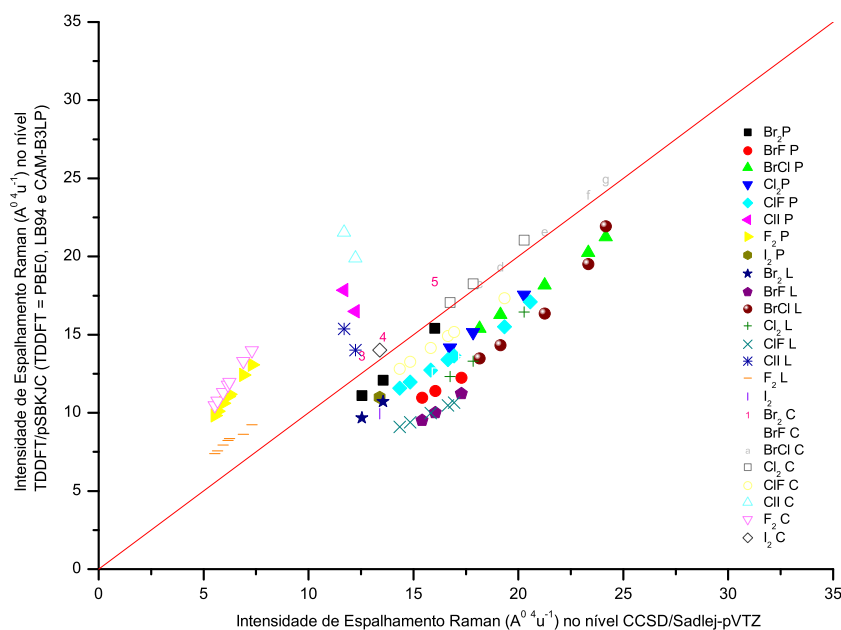


Figura 5.21: Comparação entre Intensidade de Espalhamento Raman $A^4 amu^{-1} sr^{-1}$ de Moléculas Halogênicos Diatômicas entre TDDFT/pSBKJC X CCSD/Sadlej-pVTZ (onde P = PBE0, L= LB94 e C = CAM-B3LYP)

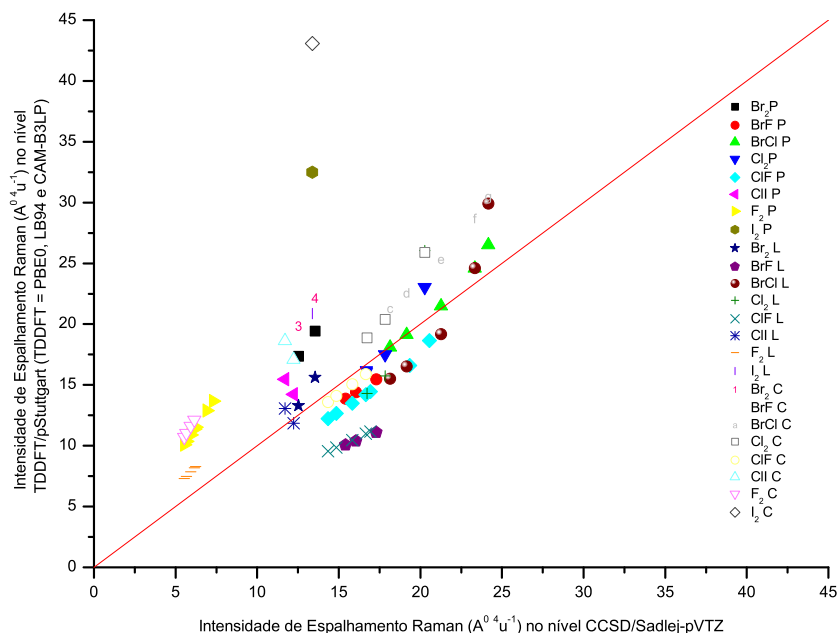


Figura 5.22: Comparação entre Intensidade de Espalhamento Raman $A^4 amu^{-1} sr^{-1}$ de Moléculas Halogênicos Diatômicas entre TDDFT/pStuttgart X CCSD/Sadlej-pVTZ (onde P = PBE0, L= LB94 e C = CAM-B3LYP)

orbitais e elétrons do caroço em átomos pesados, Br_2 , I_2 e as moléculas contendo átomos de Br e I . observamos que essa aproximação de *Frozen Core* dá resultados afastados da referência.

Os RMSE de $^1S^n(\pi/2)$ também foram calculados para pSBKJC, pStuttgart e o conjunto de bases Sadlej nas funções de onda CCSD, LB94, PBE0 e CAMB3LYP. O RMSE em $A^4 amu^{-1} sr^{-1}$ calculado para as moléculas de estudo é apresentado na Tabela 5.16.

A partir dos cálculos do RMSE, observou-se valores, usando novas funções de bases CEP (pSBKJC e pStuttgart) entre 1,41 à 3,96 $A^4 amu^{-1} sr^{-1}$ e 1,90 à 3,39 $A^4 amu^{-1} sr^{-1}$, nos níveis CCSD e TDDFT, respectivamente. Analisando os RMSE para cada molécula observa-se que os novos modelos de CEP para F_2 , Cl_2 , ClF , $ClBr$ e BrF dão boa concordância com resultados de modelo CCSD/Sadlej, e no caso de Br_2 , I_2 , IF e ICl , devido à difícil definição de orbitais e elétrons do caroço, os resultados não são satisfatórios.

Os desvios padrão e valor médio das Intensidades Raman entre os modelos também foram calculados, a Tabela 5.17 mostra os resultados de análise estatística o conjunto de base pSBKJC mostrou desvios menores do que a base pStuttgart. As moléculas I_2 e IF foram excluídos dos cálculos de desvios padrão por não terem valores de referência.

Conclui-se que os novos conjuntos de bases funcionam muito bem em cálculos de atividades de espalhamento Raman e Sadlej não é uma boa opção para ser uma referência no cálculo de propriedades Raman

Tabela 5.15: Diferenças Percentuais de Intensidades de espalhamento Raman em $A^4amu^{-1}sr^{-1}$ calculada usando conjuntos de base pSBKJC e pStuttgart ao Sadlej-pVTZ nos níveis CCSD e DFT para moléculas diatomico halogenios F_2 , Cl_2 , Br_2 , ClF , $ClBr$, ClI e FBr , onde, PB = PBE0, LB = LB94, CB = CAMB3LYP, Stut = pStuttgart, e SBK = pSBKJC.

	F_2	Cl_2	Br_2	$ClBr$	ClF	BrF	Média
CC/SBK	5,81	11,69	16,22	10,44	4,85	0,69	17,96
CC/Stut	8,54	9,44	34,63	9,68	2,28	23,88	14,76
PB/SBK	78,69	13,93	11,14	14,56	19,45	29,03	18,13
PB/Stut	83,65	3,67	41,00	6,65	14,70	10,31	13,81
LB/SBK	33,70	19,27	21,90	23,29	36,90	36,95	18,40
LB/Stut	32,51	13,56	10,74	18,78	33,80	35,35	15,97
CB/SBK	90,65	1,90	9,19	2,73	10,54	21,49	17,50
CB/Stut	95,84	21,07	60,86	18,83	4,82	3,09	12,86

Tabela 5.16: *Root-Mean square Error* RMSE para Intensidades de espalhamento Raman em $A^4amu^{-1}sr^{-1}$ calculada usando conjuntos de base pSBKJC e pStuttgart ao Sadlej-pVTZ nos níveis CCSD e DFT para moléculas diatomico halogenios $i, e F_2$, Cl_2 , Br_2 , I_2 , ClF , $ClBr$, ClI , FBr , e IF , onde, PB = PBE0, LB = LB94, CB = CAMB3LYP, Sad = Sadlej-pVTZ, Stut = pStuttgart, e SBK = pSBKJC.

	F_2	Cl_2	Br_2	$ClBr$	ClF	BrF	Global
CC/SBK	0,34	2,51	1,73	1,91	0,77	0,11	1,41
CC/Stut	0,50	2,02	2,88	1,64	0,36	3,01	1,98
PB/SBK	4,65	2,96	0,92	2,06	3,06	3,66	2,53
PB/Stut	4,95	1,19	3,40	1,28	2,32	1,30	1,90
LB/SBK	1,99	4,21	1,81	3,31	5,82	4,65	3,96
LB/Stut	1,92	3,25	0,98	2,95	5,33	4,46	3,39
CB/SBK	5,36	0,47	0,76	0,42	1,66	2,71	1,20
CB/Stut	5,67	4,63	5,04	2,93	0,76	0,39	2,75

Tabela 5.17: Desvios padrões *em ingles Standard Deviation* (S,D) e valores médias (M) de errors para intensidades de espalhamento Raman em $A^4amu^{-1}sr^{-1}$ calculada, usando conjuntos de base pSBKJC e pStuttgart ao Sadlej-pVTZ nos níveis CCSD e DFT para moléculas diatomico halogenios *ouseja*; F_2 , Cl_2 , Br_2 , ClF , $ClBr$, ClI e FBr , onde, PB = PBE0, LB = LB94, CB = CAMB3LYP, Stut = pStuttgart, e SBK = pSBKJC

	CC/SBK		PB/SBK		LB/SBK		CB/SBK	
	M	SD	M	SD	M	SD	M	SD
F_2	0,34	0,02	4,65	0,29	1,99	0,12	5,35	0,34
Cl_2	2,48	0,41	2,95	0,15	4,09	1,13	0,40	0,28
Br_2	2,12	0,10	1,45	0,02	2,86	0,04	1,20	0,14
$ClBr$	1,91	0,18	2,63	0,08	4,48	0,08	0,36	0,07
ClF	0,76	0,08	3,06	0,23	5,80	0,45	1,66	0,10
ClI	9,28	1,53	5,19	1,34	2,72	1,33	8,73	1,55
BrF	0,11	0,01	4,56	0,14	5,98	0,09	3,38	0,10

	CC/Stut		PB/Stut		LB/Stut		CB/Stut	
	M	SD	M	SD	M	SD	M	SD
F_2	0,50	0,02	4,94	0,33	1,92	0,13	5,66	0,39
Cl_2	2,00	0,30	0,78	1,00	2,88	1,69	4,47	1,36
Br_2	4,52	0,72	5,35	0,76	1,40	0,94	7,94	0,91
$ClBr$	0,96	0,23	0,43	0,15	2,26	0,24	2,34	0,30
ClF	0,36	0,03	2,31	0,15	5,31	0,41	0,76	0,00
ClI	4,97	1,39	2,87	1,27	0,87	0,68	5,88	1,46
BrF	3,76	0,10	1,60	0,07	5,51	0,20	0,47	0,03

para as moléculas contendo átomos pesados (por exemplo, Br_2 , I_2 e moléculas contendo átomos de Br ou I).

Por causa de problemas numéricos e lenta convergência de respota linear o conjunto de base Sadlej falha em convergência no nível CCSD. Não conseguimos gerar propriedade Raman para a molécula de IBr .

A performace geral de cada método e função de base foi realizada usando o modelo de distribuição de probabilidades entre erros de intensidade Raman dos métodos teóricos em relação ao CCSD/Sadlej-pVTZ.

A ditribuição de probabilidades dos modelos estão resumidas nas Figuras 5.23-24 e Tabelas 5.18-19, onde a escala vertical representa probabilidades em lugar das frequências relativas.

Observou-se que CCSD é bem precisos em calculo de propriedade Raman para moléculas poliatomicas pequenas, as funções TDDFT varaim no mesmo intervalo. Também observamos que nosso funções ECP tanto superestimam a propriedade, com mesmo quantidade eles subestimam também e conclui-se que nosso modelos sugeridos funciona bem e geram a propriedade $^{\perp}S^n(\pi/2)$ em acordo com a referência.

Observa-se que 96% de probabilidade dos erros aparece em região de -10,5 à 10,5 $A^4amu^{-1}sr^{-1}$ e

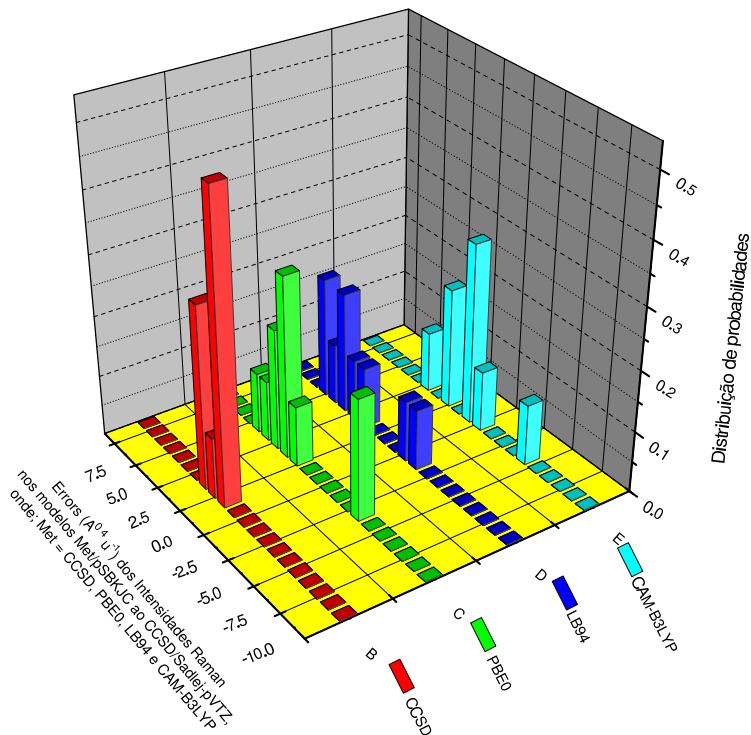


Figura 5.23: Ditribuição de probabilidades do modelo pSBKJC para moléculas diatômicas halogênio, aonde a escala vertical representa probabilidades

Tabela 5.18: Probabilidade dos Erros de Intensidade Raman para diatômicos halogênios pequenas usando conjunto de base pSBKJC em relação ao CCSD/Sadlej-pVTZ com referência.

Erros	CCSD	PBE0	LB94	CAM-B3LYP
0 ± 7,5	90	93	77	90
0 ± 10,5	97	97	100	97
0 ± 15,5	100	100	100	100
0 ± 20,5	100	100	100	100

nosso funções de base com funcionais TDDFT (LB94, PBE0 e CAM-B3LYP) calcula a propriedade bem semelhantes com CCSD. Conclui-se que os modelos geram a propriedade $^{\perp}S^n(\pi/2)$ em acordo com a referência.

Tempo do CPU

O tempo de CPU e porcentagem de tempo utilizado para os cálculos de propriedades Raman para halogênios diatômicos em níveis CCSD e DFTs foram determinados. A porcentagem de eficiência do conjunto de base proposto para o conjunto de base de referência Sadlej-pVTZ são apresentados nas Tabelas 5.20-21. A partir dos dados, determinaram que o uso conjunto de bases pSBKJC no nível CCSD possui uma porcentagem de eficiência de 15,68 à 141,43%, no nível PBE0 uma porcentagem de eficiência de 7,99 à 73,26%, em LB94 uma eficiência percentual de 4,57 à 77,36% e em CAM-B3LYP uma porcentagem de

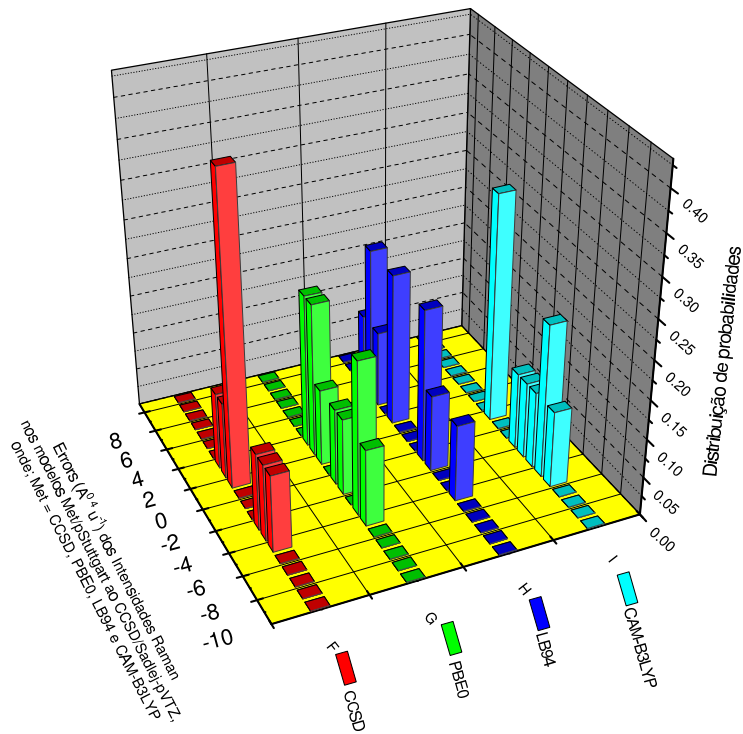


Figura 5.24: Ditribuição de probabilidades do modelo pStuttgartpara moléculas diatômicas halogênio, aonde a escala vertical representa probabilidades

Tabela 5.19: Probabilidade dos Erros de Intensidade Raman para diatômicos halogênios pequenas usando conjunto de base pStuttgart em relação ao CCSD/Sadlej-pVTZ com referência.

Erros	CCSD	PBE0	LB94	CAM-B3LYP
$0 \pm 7,5$	96.4	93.3	83.3	79.3
$0 \pm 10,5$	96.4	93.3	96.7	96.6
$0 \pm 15,5$	100	93.3	100	96.6
$0 \pm 20,5$	100	100	100	100

eficiência de 1,92 à 75,51% em relação ao Sadlej-pVTZ. Enquanto que usando conjunto de base pStuttgart uma porcentagem de eficiência, no nível CCSD de 24,07 à 234,29%, no nível PBE0 de 20,47 à 419,32%, no nível LB94 de 23,11 à 227,23% e no nível CAM-B3LYP 5,07 à 270,33% têm sido observados.

A partir da análise entre os conjuntos de bases propostos sugere-se que estes são bons para o cálculo das propriedades Raman para um dado conjunto de halogêneos diatômicos. No entanto, o conjunto de base pSBKJC tem mostrado uma eficiência maior na economia de recursos e tempo computacional do que a base pStuttgart.

5.4 Conclusões parciais

As conclusões iniciais retiradas dos resultados acima encontram-se resumidas a seguir:

- Conjuntos de bases ECP são confiáveis e mais econômicos em termos de recursos computacionais, com precisão comparável em relação ao Sadlej-pVTZ como referência.
- Funcionais DFT (PBE0 e CAM-B3LYP) podem calcular propriedades Raman com qualidade perto de métodos correlacionados, mas LB94 mostrou-se inferior a eles.
- As avaliações do conjunto de base ECP para o cálculo das propriedades moleculares em níveis DFT de moléculas pequenas poliatômicas e diatômicas proporciona uma confiança para o uso de DFT nos cálculos do espalhamento Raman dinâmico e estático de uma série de moléculas de pesticidas de interesse ambiental.

Tabela 5.20: Tempo de CPU time em minutos utilizadas no cálculos de Polarizabilidade moléculares e atividades de espalhamento Raman, para moléculas de ditatômico halogénio, com conjuntos de base Sadlej-pVTZ, pSBKJC e pStuttgart, nos níveis CCSD e TDDFT (ou seja; LB94, PBE0 e CAM-B3LYP funcionais de TDDFT). Onde, T_{Sad} = Tempo em minutos para Sadlej, T_{SB} para pSBKJC, T_{St} para pStuttgart, e Per_{SB} e Per_{St} respresenta tempo percentuais para conjunto base pSBKJC e pStuttgart em referência com Sadlej.

Nível CCSD					
	T_{Sad}	T_{SB}	Per_{SB}	T_{St}	Per_{St}
F_2	14,00	19,80	141,43	32,80	234,29
Cl_2	35,97	21,37	59,41	33,55	93,28
Br_2	139,78	21,92	15,68	33,65	24,07
I_2	110,30	18,13	16,44	30,30	27,47
BrF	51,00	24,58	48,20	37,73	73,99
ClF	25,17	24,33	96,69	37,22	147,88
$ClBr$	69,25	23,23	33,55	35,98	51,96
IF	122,15	21,83	17,87	41,88	34,29
ClI	72,68	21,73	29,90	34,08	46,89
BrI	88,00	21,85	24,83	34,83	39,58

PBE0 funcional de TDDFT					
	T_{Sad}	T_{SB}	Per_{SB}	T_{St}	Per_{St}
F_2	1,93	1,41	73,26	2,73	141,31
Cl_2	2,31	1,32	57,18	2,85	123,29
Br_2	8,23	1,59	19,32	2,74	33,22
I_2	20,77	1,66	7,99	31,60	152,17
BrF	4,23	2,00	47,26	3,05	72,05
ClF	2,34	1,58	67,44	3,07	130,82
$ClBr$	8,80	1,42	16,13	36,90	419,32
IF	11,28	2,22	19,64	12,30	109,01
ClI	15,47	2,01	12,96	3,17	20,47
BrI	14,20	1,85	13,03	3,15	22,18

Tabela 5.21: Tempo de CPU time em minutos utilizadas no cálculos de Polarizabilidade moléculares e atividades de espalhamento Raman, para moléculas de ditatômico halogénio, com conjuntos de base Sadlej-pVTZ, pSBKJC e pStuttgart, nos níveis CCSD e TDDFT (ou seja; LB94, PBE0 e CAM-B3LYP funcionais de TDDFT). Onde, T_{Sad} = Tempo em minutos para Sadlej, T_{SB} para pSBKJC, T_{St} para pStuttgart, e Per_{SB} e Per_{St} respresenta tempo percentuais para conjunto base pSBKJC e pStuttgart em referência com Sadlej. (Cont. ...)

LB94 funcional de TDDFT					
	T_{Sad}	T_{SB}	Per_{SB}	T_{St}	Per_{St}
F_2	5,10	3,95	77,36	6,33	124,18
Cl_2	3,18	1,49	46,93	7,23	227,23
Br_2	6,43	1,82	28,36	2,50	38,92
I_2	22,75			7,18	31,58
BrF	3,98	1,30	32,69	2,77	69,51
ClF	4,37	2,73	62,35	2,84	64,89
$ClBr$	9,13	1,51	16,58	9,12	99,82
IF	11,92			2,75	23,11
ClI	13,75	1,89	13,75	3,30	24,00
BrI	31,22	1,43	4,57	2,67	8,56
CAM-B3LYP funcional de TDDFT					
	T_{Sad}	T_{SB}	Per_{SB}	T_{St}	Per_{St}
F_2	1,47	1,11	75,51	3,25	220,66
Cl_2	4,45	2,08	46,63	3,30	74,16
Br_2	25,82	2,40	9,29	3,43	13,30
I_2	41,25	2,28	5,53	3,25	7,88
BrF	6,48	2,51	38,65	3,63	56,04
ClF	24,40	2,65	10,88	3,60	14,75
$ClBr$	9,35	2,55	27,29	4,18	44,74
IF	0,00	1,76		12,00	
ClI	1,58		0,00	4,28	270,33
BrI	77,93	1,50	1,92	3,95	5,07

Capítulo 6

Aplicação de Protocolo

O avanço em recursos computacionais e a disponibilidade de programas de estrutura eletrônica tornam mais fácil o cálculo de propriedades vibracionais de moléculas poliatômicas de interesse químico. A previsão de frequências vibracionais e intensidades no infravermelho tem sido tema de diversos trabalhos. Nos cálculos destas propriedades, a teoria do funcional densidade (DFT) compara-se aos métodos *ab initio* tradicionais. Verificou-se que DFT produz frequências vibracionais de acordo com as frequências fundamentais observadas^{48,57,78}.

No capítulo anterior, foram calibradas algumas funções de onda DFT (PBE0, LB94 e CAMB3LYP) para um conjunto de pequenas moléculas poliatômicas e halogênio diatômicos, usando pSBKJC num conjunto de bases ECP, onde obteve-se uma boa concordância no cálculo das propriedades Raman com um ganho no tempo computacional.

Os estudos de calibração de propriedades espectroscópicas Raman utilizando pSBKJC ECP para pequenas moléculas diatômicas e poliatômicas demonstraram que a teoria do funcional densidade (DFT) reproduziu bem os métodos tradicionais *ab initio*. Por esta razão, estes modelos, PBE0 e CAM-B3LYP com conjunto de base pSBKJC, foram selecionados para serem utilizados no cálculo de atividades de espalhamento Raman de grandes moléculas de pesticidas organoclorados contendo o mesmo tipo de átomos e ligações químicas de moléculas já estudadas.

Para aplicação do protocolo, dois grupos de pesticidas foram selecionadas, DDT e 5 pesticidas estruturalmente relacionados (*ou seja*, DDT, TDE, Perthane, Metoxicloro, Difocol e Tetradifon), e cinco pesticidas que contêm os sistemas de grandes grupos norborneno (*ou seja*, Hepatcloro, Chlordane, Dieldrin, Endrin e Endosulfan). As estruturas das moléculas são apresentados nas figuras 6.1-2.

O DDT e seus derivados contêm anéis aromáticos e as moléculas de grupo norborneno contêm sistemas não conjugados, que contribuem para a forte absorção óptica na região do UV que precisamos confirmar pelo cálculo da energias de excitação eletrônica verticais, e selecionar as energias incidentes do laser, para gerar polarizabilidades moleculares e Intensidades Raman, longe da área de ressonância.

Na seção seguinte são apresentadas e discutidas energias de excitação, avilação do modelo e tempo utilizado para o cálculo de propriedades opticas, e na proxima seção as atividades de espalhamento Raman, efeito de laser nas bandas de Raman e tempo utilizado para o cálculo das propriedades Raman.

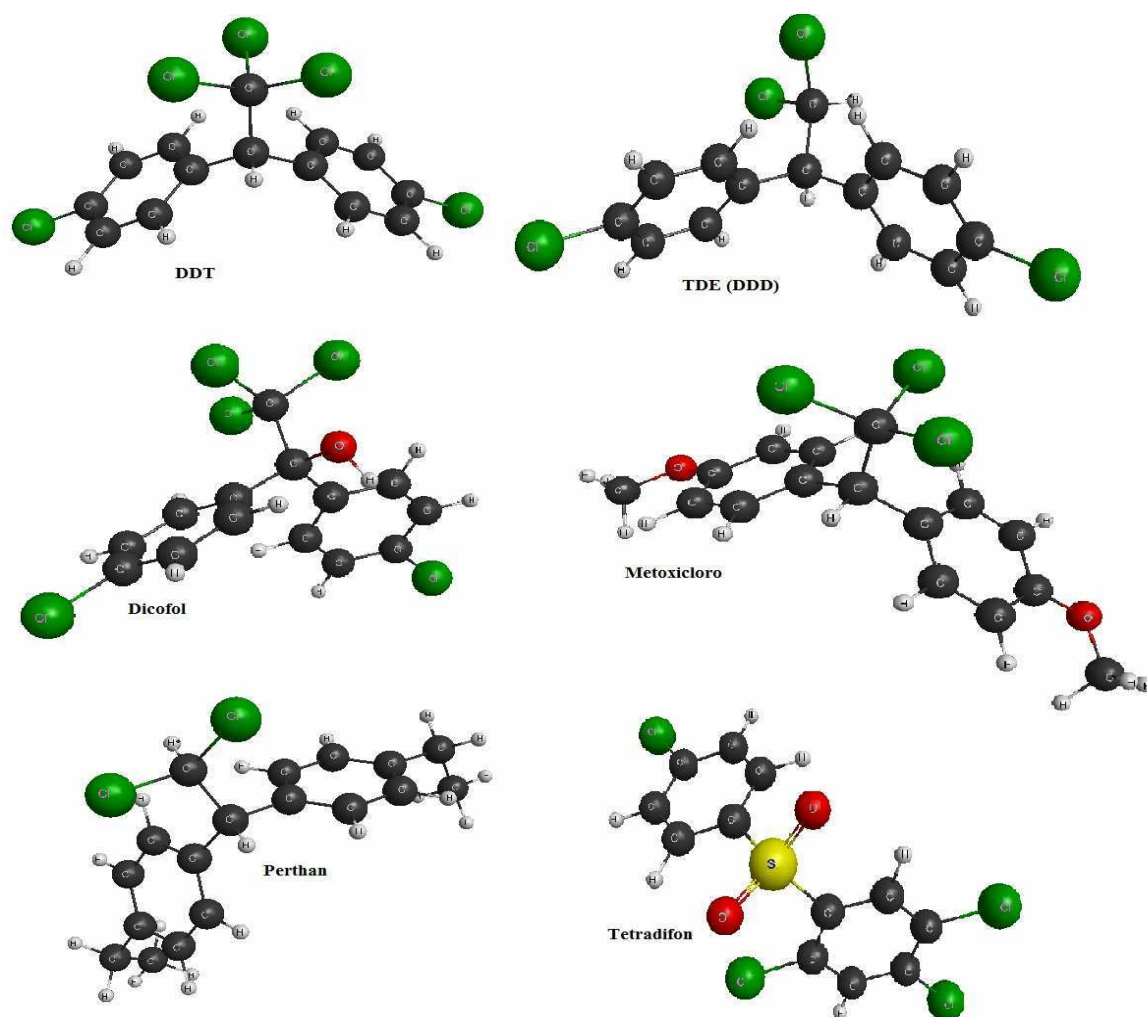


Figura 6.1: Estruturas moleculares de DDT e 5 pesticidas estruturalmente relacionados (*ou seja*, DDT, TDE, Perthane, Metoxicloro, Difocol e Tetradifon).

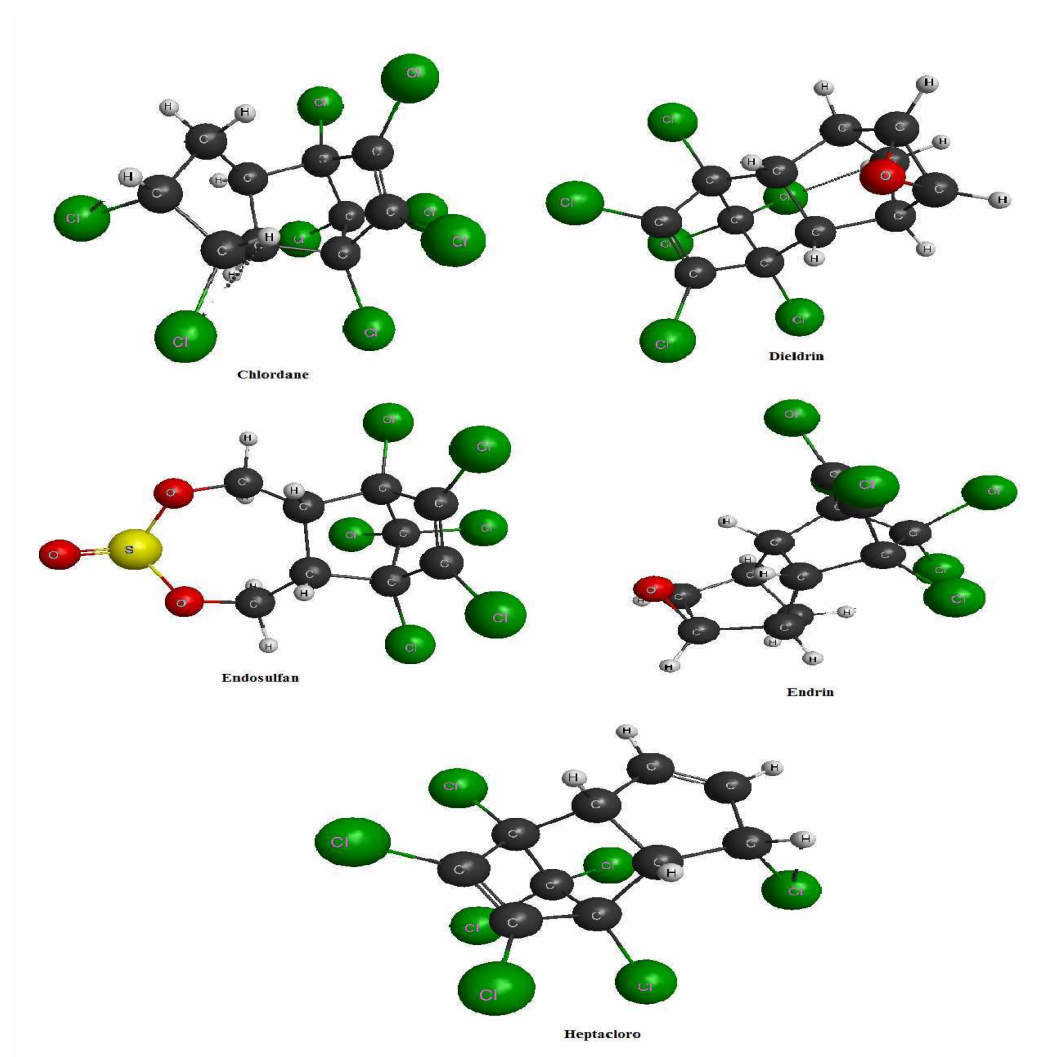


Figura 6.2: Estruturas moleculares de cinco pesticidas que contém os grupos norborneno (*ou seja*, Heptachloro, Chlordane, Dieldrin, Endrin e Endosulfan).

6.1 Energias de Excitação dos pesticidas

Neste seção o estudo dos estados eletrônicos de mais baixas energias em fase gasosa para equilibrar o Laser e também para avaliar o novo conjunto de base pSBKJC ao Sadlej-pVTZ para sistemas grandes é apresentada.

As energias de excitação das moléculas de Chlordane, DDT, Dieldrin, Endosulfane, TDE, Endrin, Heptacloro, Metoxicloro, Perthane, Tetradifone e Dicofol, foram calculadas usando os funcionais PBE0 e CAM-B3LYP com os conjuntos de base pSBKJC e Sadlej-pVTZ.

As geometrias das moléculas foram otimizadas no nível de B3LYP/cc-pVDZ usando o programa de Dalton-2.0⁵³. O programa impôs simetria $C1$ para moléculas de pesticidas.

Os cinco estados eletrônicos de mais baixa energia em fase gasosa das moléculas de Chlordane, DDT, Dieldrin, Endosulfan, TDE, Endrin, Heptacloro, Metoxicloro, Pertane, Tetradifone e Dicofol foram investigados usando os funcionais PBE0 e CAM-B3LYP através do método TDDFT com os conjuntos de base pSBKJC e Sadlej-pVTZ.

A correlação entre os valores de energias de excitação calculadas pelo nosso protocolo (ECP) em relação ao referência TDDFT/Sadlej está apresentada nas Figuras 6.3-4. Através destes gráficos observa-se que os métodos TDDFT/pSBKJC (TDDFT = PBE0 e CAM-B3LYP) apresentaram grande proximidade nos resultados em relação ao TDDFT/Sadlej para energias de excitação.

Analisando os resultados do novo conjunto de base, observa-se que o modelo mostra uma boa concordância com resultados com valores próximos aos preditos por TDDFT/Sadlej-pVTZ para energia de excitação. No caso de DDT e Endosulfane, o conjunto de base pSBKJC no nível CAM-B3LYP, diminuiu a previsão para valores menores do que Sadlej-pVTZ. Gore et. al.⁷⁹ mediram o espectro de absorção UV e infravermelho de 76 pesticidas, como referência, e determinaram os dados experimentais para moléculas de Chlordane, DDT, Dieldrin, Endosulfan, TDE, Endrin, Heptacloro, Metoxicloro, Pertane, Tetradifone e Dicofol. Nas Tabelas H.1-2 foram coletadas as energias de excitação calculadas junto com valores experimentais das moléculas de pesticidas.

A análise das diferenças das energias de excitação usando o base pSBKJC para moléculas variam de -0,93 à 1,20 eV e -1,05 à 0,55 eV nos funcionais PBE0 e CAM-B3LYP, respectivamente, em relação ao dados experimentais.

A análise das baixas energias de excitação mostra que os conjuntos de bases produzem estados excitados que estão longe das frequências mais altas de excitação utilizadas nos cálculos de propriedades Raman e os lasers selecionado ($1064,00 \leq \lambda \leq 488,00 \text{ nm}$) foram todos fora da região de absorção óptica forte e nenhum efeito devido à quase-ressonância está presente nos cálculos.

6.1.1 Avaliação do Modelo

Para avaliar o novo modelo (conjunto de base pSBKJC) sistematicamente, *Root Mean-Square Error* RMSE e Diferenças Percentuais, das energias de excitação foram calculadas entre o método sugerido TDDFT/pSBKJC ao TDDFT/Sadlej-pVTZ como referência (TDDFT = PBE0 e CAM-B3LYP).

Os desvios percentuais e RMSE foram tabulados na Tabela 6.1. As diferenças percentuais mostram

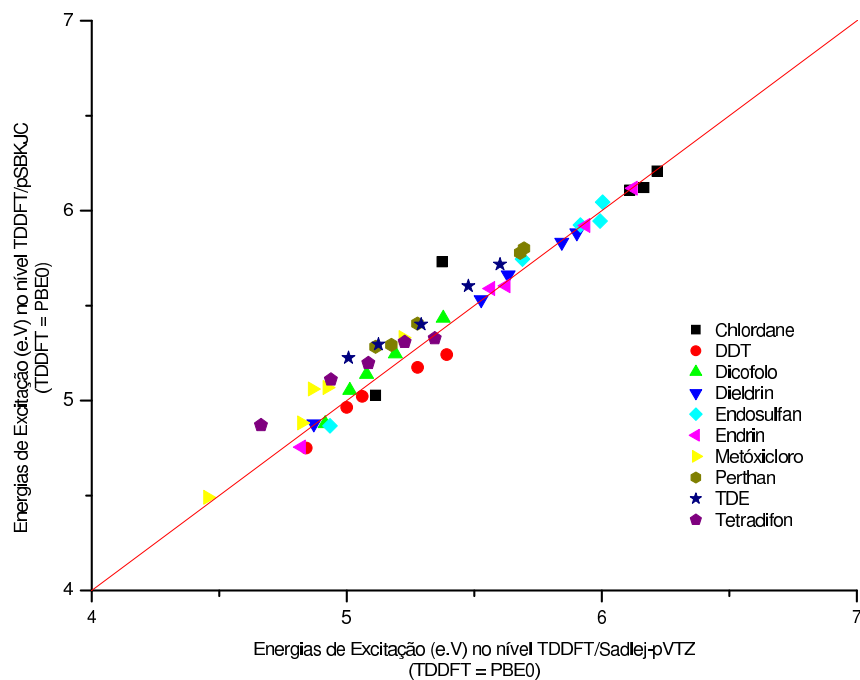


Figura 6.3: Comparação entre energias de excitação calculados com conjunto de base pSBKJC ao Sadlej-pVTZ, usando PBE0 funcional de TDDFT.

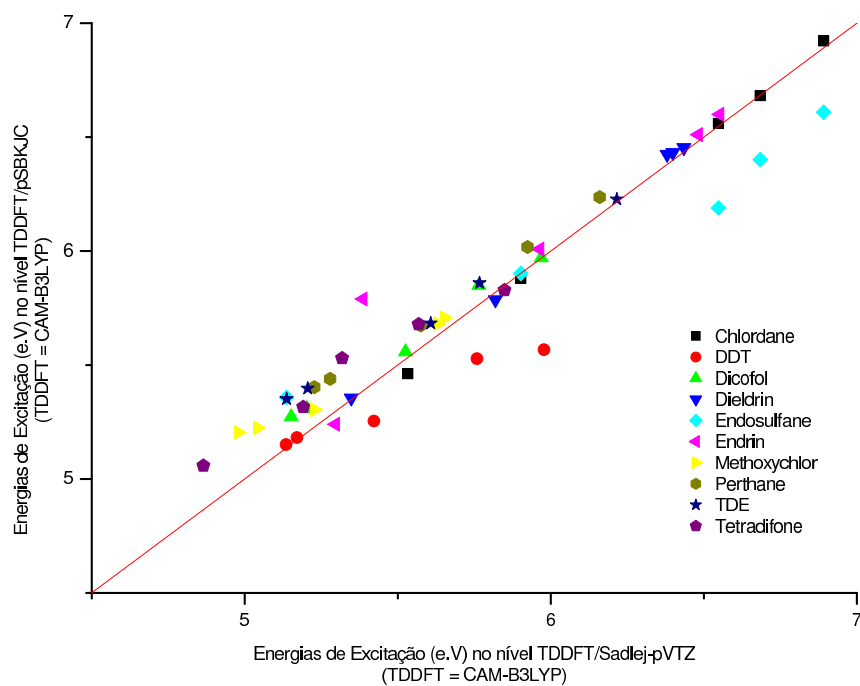


Figura 6.4: Comparação entre energias de excitação calculados com conjunto de base pSBKJC ao Sadlej-pVTZ, usando CAM-B3LYP funcional de TDDFT.

Tabela 6.1: *Root Mean-squar Error* (RMSE) e Diferenças Percentuais calculado entre as energias de excitação em eV das moléculas de pesticidas, usando conjunto de base pSBKJC ao Sadlej-pVTZ no método de TDDFT.

	RMSE		Difer Percent	
	PBE0	CAM-B3LYP	PBE0	CAM-B3LYP
Clordane	0,16	0,04	1,71	0,43
Dieldrin	0,18	0,03	0,24	0,45
Endrin	0,19	0,19	0,47	1,96
Endosulfan	0,05	0,26	0,77	3,67
DDT	0,09	0,22	1,64	3,05
TDE	0,15	0,14	2,80	2,09
Perthane	0,13	0,13	2,30	2,15
Metoxicloro	0,12	0,14	2,24	2,21
Dicofol	0,05	0,08	0,97	1,26
Tetradifon	0,14	0,15	2,33	2,47
Heptacloro	0,08	0,08	1,43	1,14

que os desvios variam de 0,24 à 2,80% no PBE0 e de 0,43 à 3,67% no CAM-B3LYP, respectivamente. Também observa-se para os métodos usando conjunto de base pSBKJC, no TDDFT (PBE0 e CAM-B3LYP), em relação ao modelo TDDFT/Sadlej-pVTZ como referência, que o novo conjunto de base pSBKJC dá erros menores que 0,3 eV para todas as moléculas estudadas.

Conclui-se que o conjunto de base pSBKJC gera propriedade óptica em concordância com Sadlej para os dois funcionais em TDDFT.

6.1.2 Tempo de CPU

O tempo de CPU utilizado para os cálculos das energias de excitação das moléculas pesticidas organocloradas (Chlordane, DDT, Dieldrin, Endosulfan, TDE, Endrin, Heptacloro, Metoxicloro, Pertane, Tetradifone e Dicofol) nos níveis TDDFT (PBE0 e CAMB3LYP) utilizando pSBKJC num conjunto de base ECP foram calculados.

A Tabela 6.2 apresenta as detalhes os números de átomos, elétrons totais, elétrons reduzidos e os números de funções do conjunto de base pSBKJC e Sadlej-pVTZ utilizados no cálculo de propriedade óptica para pesticidas de interesse ambiental.

Oberva-se que o conjunto de base ECP (pSBKJC) reduziu o número de funções de base durante os cálculos de 162 para 94 para a molécula TDE, 178 para 100 para molécula Tetradifon, 184 para 94 para a molécula Heptacloro, 202 para 102 para a molécula Chlordane, 190 para 104 para a molécula Endrin e 202 para 108 para a molécula Endosulfan, 190 para 104 para a molécula Dieldrin, 178 para 100 para a molécula DDT, 186 para 106 para a molécula Dicofol, 178 para 112 para a molécula Metoxicloro e 162 para 106 para a molécula de Perthane.

A Tabela 6.3 apresenta o tempo total em horas e detalhe das performance de funções usadas para o

Tabela 6.2: Comparação entre numeros de base de pSBKJC e Sadlej-pVTZ, numeros de eletrons total e usadas, em calculo de energias de excitação, polarizabilidade molecular e atividades de espalhamento Raman para moléculas de Pesticidas

	No. de átomos	No. de elétrons Total	Elétrons usados em calculo (ECP)	No. de funções Sadlej-pVTZ	No. de funções pSBKJC
DDT	28	178	100	922	499
TDE	28	162	94	900	486
Perthane	40	162	106	1160	620
Methoxychlor	36	178	112	1110	597
Dicofol	29	186	106	962	521
Tetradifon	25	178	100	868	472
Heptachlor	22	184	94	1242	419
Chlordane	24	202	102	828	450
Dieldrin	27	190	104	904	490
Endrin	27	190	104	904	490
Endosulfan	25	202	108	868	472

cálculo de energias de excitação nos modelos sugeridos.

Assim, esta redução de elétrons proporciona redução até 50% no número de funções de base e observa-se uma redução de tempo de 25,84 à 66,64% e 38,49 à 64,93% para PBE0 e CAM-B3LYP funcionais de TDDFT, respectivamente.

Conclui-se, que o modelo pSBKJC não apenas mostra um aumenta na velocidade no cálculo de energias de excitação para sistemas grandes (pesticidas), mas também mostra precisão em resultados.

6.2 Atividades de Espalhamento Raman das Pesticidas

Esta seção trata do cálculo de polarizabilidade moleculares e atividades de espalhamento Raman para moléculas de pesticidas organocloradas. Com a investigação de energias de excitação das moléculas, na seção anterior, observamos que a energia incidente que selecionamos ($1064,00 \leq \lambda \leq 488,00 \text{ nm}$) ficam fora da região de absorção óptica forte e nenhum efeito devido à quase-ressonância deveria ser esta presente no cálculo.

Para os cálculos teóricos, estes pesticidas clorados foram atribuídos com estrutura de simetria de grupo de ponto C1. As moléculas em estudo apresentam número de átomos entre 24 e 40, os quais dão origem a $3N - 6$ vibrações fundamentais. Sob C1, pelo argumento da simetria, todos os modos são ativos tanto pela técnica de infravermelho como Raman. A convergência com um conjunto de base é mais lento para as atividades Raman do que para as intensidades de Infravermelho. Desta forma, a computação de sistemas desta parte requer uma maior quantidade de tempo para completar os cálculos necessários para propriedades ópticas⁸⁰.

A geometria de equilíbrio em fase gasosa, a matriz hessiana e os modos normais de vibração das moléculas foram calculados com o conjunto de bases cc-pVDZ e pelo cálculo da Teoria do Funcional da Densidade

Tabela 6.3: Tempo de CPU time em horas utilizadas no cálculos de energias de excitação com conjuntos de base Sadlej-pVTZ e pSBKJC, no método TDDFT (ou seja; PBE0 e CAM-B3LYP funcionais de TDDFT), Onde, T_{Sad} = Tempo em horas para Sadlej, T_{SBK} para pSBKJC, *Per. Ef.* e Tempo Econ. respresentam tempo percentuais para conjunto base pSBKJC em referência com Sadlej e tempo percentuais economizados em cálculo.

PBE0 funcional de TDDFT				
	T_{Sad} (hr)	T_{SBK} (hr)	<i>Per. Ef.</i>	<i>Tempo Econ.</i>
Chlordane	38,2	28,33	74,16	25,84
Endrin	56,12	36,37	64,81	35,19
Dieldrin	45,38	16,9	37,24	62,76
Endosulfane	71,85	48,4	67,36	32,64
DDT	34,4	25,28	73,49	26,51
TDE	22,75	16,53	72,66	27,34
Perthane	63,18	31,38	49,67	50,33
Methoxychlor	74,5	31,38	42,12	57,88
Dicofol	54,5	18,18	33,36	66,64
Tetradifone	43,97	17,28	39,3	60,7

CAM-B3LYP funcional de TDDFT				
	T_{Sad} (hr)	T_{SBK} (hr)	<i>Per. Ef.</i>	<i>Tempo Econ.</i>
Chlordane	102,9	58,2	56,56	43,44
Endrin	102,82	38,6	37,54	62,46
Dieldrin	103,35	45,65	44,17	55,83
Endosulfane	103,43	36,27	35,07	64,93
DDT	80,72	43,23	53,56	46,44
TDE	73,6	29,02	39,43	60,57
Perthane	101,48	62,42	61,51	38,49
Methoxychlor	102,35	61,9	60,48	39,52
Dicofol	94,37	38,07	40,34	59,66
Tetradifone	52,33	25,15	48,06	51,94

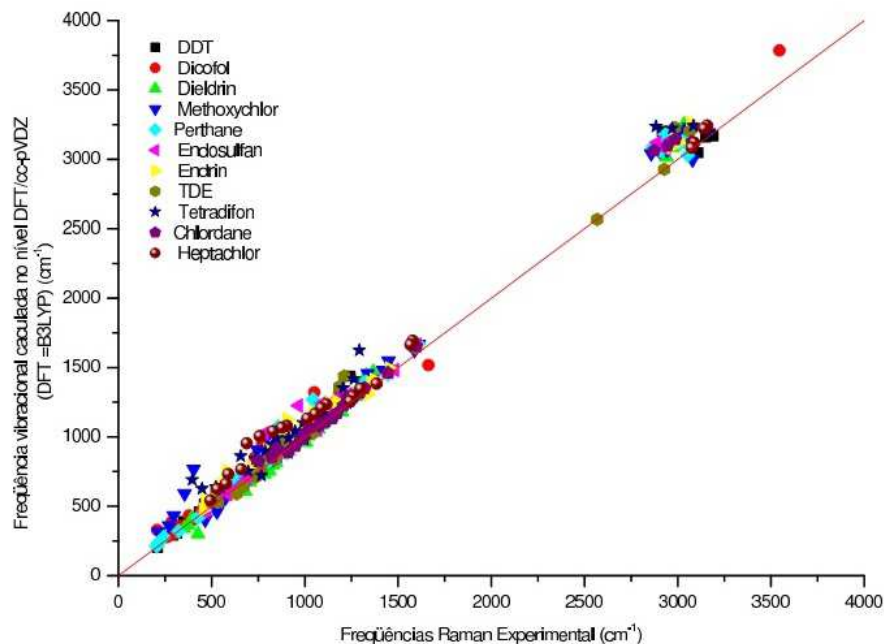


Figura 6.5: Gráfico de correlação entre frequências experimentais e calculadas pelo método DFT/pSBKJC para pesticidas. Onde a função de onda DFT = B3LYP

(DFT) usando o funcional híbrido B3LYP, utilizando o programa de estrutura eletrônica Gamess⁴⁶. A comparação das frequências vibracionais calculadas no nível B3LYP/cc-pVDZ com experimentais⁸¹ revela a superestimação destes cálculos devido à negligência da anarmonicidade do sistema real. A correlação entre as frequências vibracionais calculadas no nível B3LYP/cc-pVDZ e o experimental está representada na Figura 6.5. A partir desta figura, é sugerido que, certos comprimentos de onda obtidos são fortemente superestimados devido à anarmonicidade. Se essas variações são omitidas, os cálculos DFT/cc-pVDZ fornecem uma boa linearidade entre as frequências vibracionais calculadas e experimentais.

A polarizabilidade molecular dinâmica, assim como a polarizabilidade estática, para as moléculas de pesticidas organoclorados (DDT e 5 pesticidas estruturalmente relacionados (DDT, TDE (DDD), Perthane, Metoxicloro, Dicofol e tetradifon) e 5 pesticidas que contêm o grupo norborneno (Heptachloro, chlordane, Dieldrin, Endrin e Endosulfan)), foram excitadas com comprimentos de onda de 488, 514,5, 632,8, e 1064 nm, utilizando o módulo de Resposta Linear (LR) do código DALTON-2.0⁵³, usando funções da DFT (PBE0 e CAMB3LYP) com o conjunto de base pSBKJC⁴⁸. A Tabela 6.4 ilustra os valores das polarizabilidades médias ($\bar{\alpha}$) dos pesticidas, computadas com conjunto de base pSBKJC e funções PBE0 e CAM-B3LYP. Observa-se que ECP gera as polarizabilidades médias para ambas funções (PBE0 e CAM-B3LYP) muito semelhantes. O método numérico de diferença finita foi usada com deslocamento de 0,001 u.a em todos os casos para avaliar os gradientes geométricos das polarizabilidades bem como o cálculo das intensidades foram realizados pelo código Placzek¹⁰ desenvolvido pelo nosso grupo de pesquisa. As frequências vibracionais e sessão de choque do espalhamento Raman foram utilizadas juntamente com uma função Lorentziana com fim de se graficar os espectros Raman calculados e

compará-los com dados experimentais⁵⁷

6.2.1 Análise Vibracionais

Os espectros Raman calculados com DFT/pSBKJC nos comprimentos de onda de excitação 1064, 632, 514 e 488 nm e em nível estático. A comparação dos espectros calculados e experimentais⁵⁷ das moléculas de referência demonstra que os cálculos DFT/pSBKJC são capazes de reproduzir todas as características qualitativas dos espectros Raman. Desta forma, as moléculas estudadas compreendem mais que 20 átomos e têm um total de modo normal de $3N - 6$ por molécula. O detalhamento destas análises vibracionais de modo fundamental com frequências vibracional Raman pelo método DFT como o conjunto de base pSBKJC estão apresentados nas Tableas I.1-6. As identificações de todos os modos normais de sistemas de moléculas grandes é uma tarefa difícil. Porém, estas identificações foram possíveis através da utilização dos programas computacionais Molden⁸² e MolPlot⁸³. A Figura 6.6 mostra espectro Raman (como um exemplo) da molécula Endosulfan calculado usando PBE0 TDDFT funcional com conjunto de base pSBKJC.

- **Vibrações $C-H$:**

As vibrações de estiramento $C-H$ experimentais normalmente ocorrem na região⁴⁶ de 3109-2918 e 3169-2961 cm^{-1} respectivamente. Enquanto nas moléculas de estudo, a vibração de estiramento $C-H$ ocorre na região de 3210-2990 cm^{-1} . As vibrações de deformação angular no plano e fora do plano para $C-H$ têm sido observadas para as moléculas na região⁷⁸ 1400-800 cm^{-1} . Nossos cálculos B3LYP/cc-pVDZ para frequências vibracionais atribuídas para o deformação de $C-H$ aparecem no plano e fora do plano na região de 1490-832 cm^{-1} .

- **Vibrações $C-C$:**

Geralmente as vibrações de estiramento $C-C$ em derivados de compostos aromáticos ocorrem na região⁸⁴ de 1650-1430 cm^{-1} . Enquanto a vibração de estiramento $C = C$ em compostos derivados do norborneno apresentam picos em 1611 e 1598⁸⁵ cm^{-1} . No presente estudo, o pico 1667-1335 cm^{-1} tem sido atribuído a vibrações de estiramento CC em aromáticos das moléculas Pertane, DDT, TDE, Tetradifon, Methoxicloro e Dicofol. Enquanto a banda em 1661 cm^{-1} tem sido atribuída às vibrações de estiramento $C = C$ para a molécula Dieldrin. O estiramento $C-C$ (alícíclico e alifático) tem sido atribuído a 1354-950 cm^{-1} para todas as moléculas. A respiração de anel para anéis aromáticos têm sido observadas na região de 1031-906 cm^{-1} para o DDT e outros pesticidas estruturalmente relacionadas, onde no caso do Dieldrin, que pertence ao grupo dos derivados do norborneno, apresentam respiração do anel em 1163 a 896 cm^{-1} . A atividade do anel (deformação de anéis) de aromáticos e vibrações de flexão no plano e fora do plano do norborneno tem sido atribuída abaixo de 790 cm^{-1} .

- **Vibrações $C-C$ e $C-O-C$:**

A presença de ligação $C - O - C$ é geralmente confirmada por um pico na região de 1052-987 cm^{-1} para o espectro Raman de anisol e suas amostras deuteradas por Walter⁸⁴ e no caso do óxido

Tabela 6.4: Polarizabilidade média $\bar{\alpha}$ dinâmica e estática em $bohr^3$ calculada para moléculas de Pesticidas de estudo usando PBE0 e CAM-B3LYP funcionais de TDDFT empregando pSBKJC conjunto de base. As polarizabilidade média dinâmica foi calculada no energia de radiação incidente de 1064, 632, 514, e 488 nm.

Método = PBE0/pSBKJC					
Molécula	∞	1064	632	514	488
Chlordane	216,48	218,22	221,53	224,28	225,22
DDT	234,50	237,49	243,37	248,50	250,30
Dicofol	239,21	242,22	248,15	253,31	255,11
Dieldrin	207,93	209,60	212,79	215,46	216,37
Endosulfan	211,52	213,27	216,62	219,42	220,38
Endrin	208,19	209,86	213,04	215,70	216,60
Methoxychlor	243,02	246,18	252,45	257,97	259,92
Perthane	242,30	245,24	251,01	256,00	257,73
TDE	219,49	222,25	227,67	232,36	234,00
Tetradifon	232,38	235,69	242,25	248,03	250,06

Método = CAM-B3LYP/pSBKJC					
Molécula	∞	1064	632	514	488
Chlordane	214,38	216,04	219,21	221,83	222,72
DDT	232,34	235,16	240,67	245,42	247,08
Dicofol	236,97	239,83	245,43	250,25	251,92
Dieldrin	205,64	207,22	210,23	212,74	213,59
Endosulfan	209,32	210,99	214,17	216,83	217,73
Endrin	206,11	207,70	210,72	213,24	214,10
Methoxychlor	240,32	243,26	249,03	254,04	255,79
Perthane	240,43	243,23	248,69	253,39	255,01
TDE	218,02	220,68	225,87	230,34	231,90
Tetradifon	230,43	233,58	239,80	245,23	247,13

de etileno na região⁸⁶ de 1160 a 1140 cm^{-1} . A partir do espectro calculado para o dieldrin, o pico a 1268-1008 cm^{-1} é atribuído a vibrações de estiramento do anel $C—O—C$, sendo ligado pelo grupo norborneno. O deslocamento Raman em 1304-1072 cm^{-1} começa a ser observado na molécula Metoxicloro e tem sido atribuído a vibrações de estiramento $C—O$, ligado ao anel benzeno. A deformação da banda de $C—O—C$ decai para o Dieldrin, Endrin e Metoxicloro a 769 cm^{-1} e 805-460 cm^{-1} , respectivamente.

- **Vibrações $C—Cl$:**

As vibrações pertencentes à ligação entre um anel e átomos de halogênios são discutidas, uma vez que a mistura de vibrações é possível devido à redução da simetria e da presença de átomos pesados na periferia da molécula⁸⁷.

Geralmente, as vibrações de estiramento $C—Cl$ apresentam fortes bandas na região de 710-505 cm^{-1} . Compostos com mais de um átomo de cloro apresentam bandas muito fortes devido aos modos de estiramento simétrico e assimétrico. O acoplamento vibracional com outros grupos podem resultar na mudança da absorção para maiores comprimentos de onda.

Nicholas et al⁵⁷ atribuíram vibrações $C—Cl$ para um grupo de DDT, 5 analógos estruturais e 5 pesticidas contendo o grupamento norborneno, abaixo de 600 cm^{-1} . Desta forma, as vibrações $C—Cl$ estão misturadas com a atividade do anel. Assim, tem sido uma tarefa difícil identificar vibrações $C—Cl$. No entanto, bandas médias e fortes na região de 721-470 cm^{-1} para as moléculas Pertane, DDT, Metoxicloro e Dicofol são atribuídas a vibrações de estiramento $C—Cl$. Enquanto para o Dieldrin as bandas médias na região de 676 e 660 cm^{-1} juntamente com algumas fortes bandas na região de 410-340 cm^{-1} são atribuídas as vibrações de estiramento $C—Cl$. As deformações de $C—Cl$ no plano e fora do plano são atribuídas a bandas Raman abaixo de 320 cm^{-1} para estas moléculas.

- **Vibrações $C—O$ e $C—O—S$:**

A presença de ligação $C—O—S$ é geralmente confirmada⁸⁸ por um pico na região de 900-800 cm^{-1} . A partir do espectro calculado para o endosulfan, o pico a 1226 cm^{-1} é atribuído a vibrações de estiramento $C—O$ e o pico em 1701-1635 cm^{-1} é atribuído a vibrações de estiramento $O—S$ e a banda de deformação do $C—O—S$ decai a 400-298 cm^{-1} .

6.2.2 Efeito do comprimento de onda de excitação nos espectros Raman

Foram calculadas as intensidades de espalhamento Raman de várias moléculas de pesticidas nos comprimentos de onda 1064, 632, 514 e 488 nm e no modo estático. Os efeitos de uma variação no comprimento de onda de excitação do laser sobre as intensidades Raman teóricas foram monitorados calculando uma razão de intensidade entre as atividades de espalhamento dinâmico e estático I_{din}/I_{∞} , onde I_{∞} é a intensidade de um sinal Raman das moléculas pesticidas no nível estático; I_{din} representa os sinais Raman nos comprimentos de onda de excitação a 1064, 632, 514 e 488 nm. Evidentemente, o deslocamento do comprimento de onda de excitação estática para 488 nm leva a um melhoramento

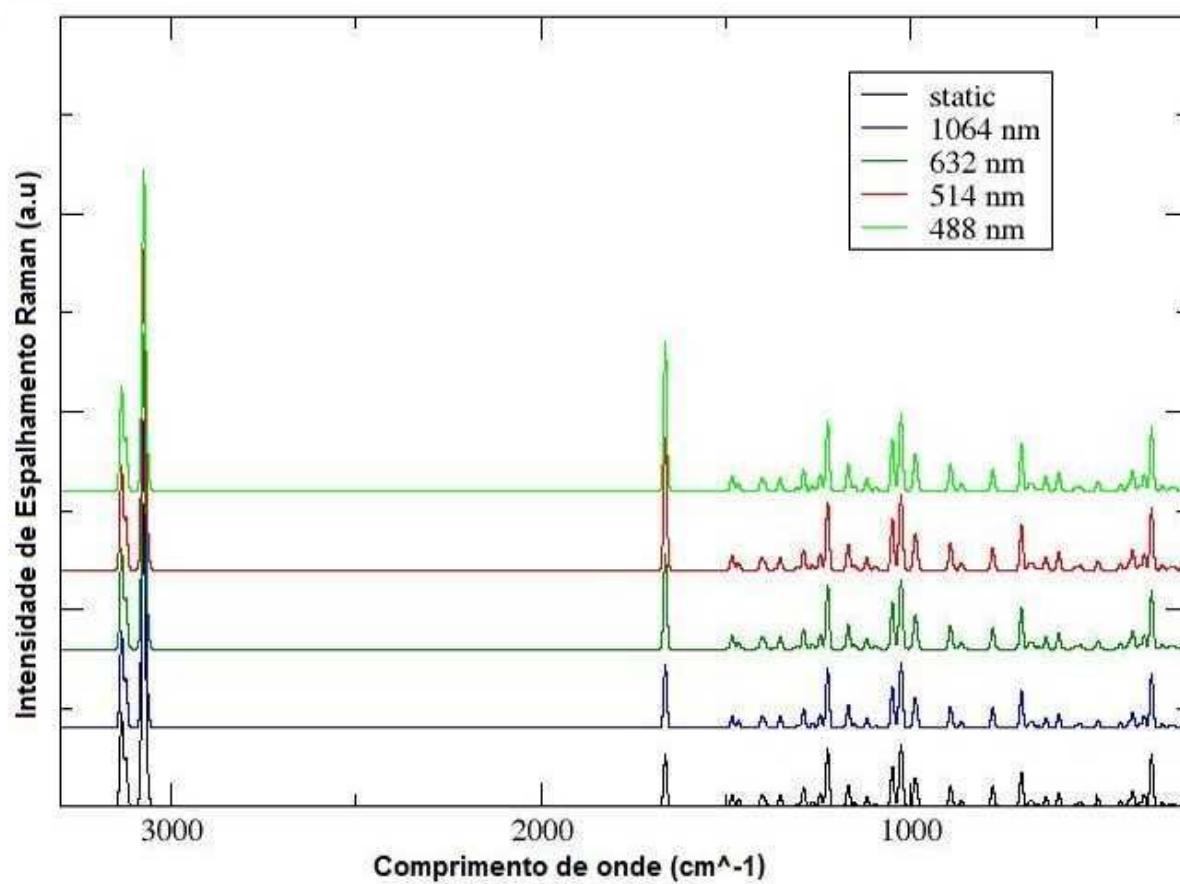


Figura 6.6: Espectro Raman para molécula de Endosulfan calculado no nível PBE0/pSBKJC.

em certas bandas Raman. A mudança na razão das intensidades I_{din}/I_{∞} das bandas Raman em DDT, TDE, Tetradifon, Heptacloro, Chlordane, Endrin, Endosulfan, Dieltrin, Pertane, Dicofol e Metoxichloro pela variação dos comprimentos de onda de excitação são resumidos nas Tabelas J.1-3. Com o aumento dos comprimentos de onda de excitação, um aumento na intensidade da banda Raman foi observado. A maioria das bandas é ligeiramente aumentada, mas poucas bandas apresentam um distinto aumento nas intensidades. Estudando a razão entre os deslocamentos de excitação Raman estático e dinâmico, observou-se que a maioria das vibrações de estiramento $C-H$ não é afetada pela frequência de excitação do laser. Porém, algumas ligações $C-H$ no plano e fora do plano vibracional são intensificadas pelo laser de alta frequência. Um aumento médio na intensidade Raman tem sido observado para estiramentos vibracionais $C-C$ e CC aromáticos em todas as moléculas testadas com o aumento da frequência de excitação do laser. Uma forte absorção e aumento na intensidade Raman para estiramentos $C=C$ em Dieltrin e outras moléculas; e um pequeno aumento na intensidade Raman para o estiramento vibracional $C-C$ também foi observado. Além disso, um pequeno aumento na intensidade Raman dos estiramentos vibracionais $C-O$ foi também observado na molécula methoxychlor.

Os perfis de excitação teóricos da função espalhamento Raman, foram calculados para moléculas de pesticidas clorados no intervalo de 0-4,0 eV ($\infty \leq \lambda \leq 488$) no método TDDFT/pSBKJC (onde, TDDFT = PBE0 e CAM-B3LYP funcionais de TDDFT). As Figuras 6.7-8 ilustram como a banda mais intensa dos perfis de excitação varia com a mudança da energia de Laser para todos os métodos. Computadas no método TDDFT/pSBKJC, eles mostram-se muito dependentes do modelo teórico usado em seu cálculo. A tendência do modelo pSBKJC em geral produz perfis bem parecidos, e 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.

6.2.3 Tempo de CPU

O tempo de CPU (em dias) utilizado para os cálculos das atividades estática e dinâmica de espalhamento Raman das moléculas pesticidas organocloradas (Chlordane, DDT, Dieltrin, Endosulfane, TDE, Endrin, Heptacloro, Metoxichloro, Pertane, TDE, Tetradifone e Dicofol) nos níveis TDDFT (funções PBE0 e CAMB3LYP) utilizando pSBKJC com conjunto de base ECP foi calculado.

As Figuras 6.9-10 apresentam o tempo total utilizado em dias para o cálculo das propriedades ópticas das moléculas acima mencionadas no modelo proposto ECP no método TDDFT (*ou seja*, PBE0 e CAM-B3LYP funcionais de TDDFT). Com estudo de energias de excitação observamos que o conjunto de base pSBKJC, diminuindo os números de funções, economiza o tempo em relação ao conjunto de base Sadlej-pVTZ. No cálculo de polarizabilidade moleculares e atividades de espalhamento Raman, o conjunto de base ECP permite a redução do número de elétrons de 6 para 4 de carbono, 8 para 6 de oxigênio, 16 para 6 do enxofre e 17 para 7 dos átomos de cloro.

Desta forma, o conjunto de base ECP (pSBKJC) reduziu o número de funções de base, durante os cálculos, de 162 para 94 para a molécula TDE, 178 para 100 para molécula Tetradifon, 184 para 94 para a molécula Heptachlor, 202 para 102 para a molécula Chlordane, 190 para 104 para a molécula Endrin e 202 para 108 para a molécula Endosulfan, 190 para 104 para a molécula Dieltrin, 178 para 100 para

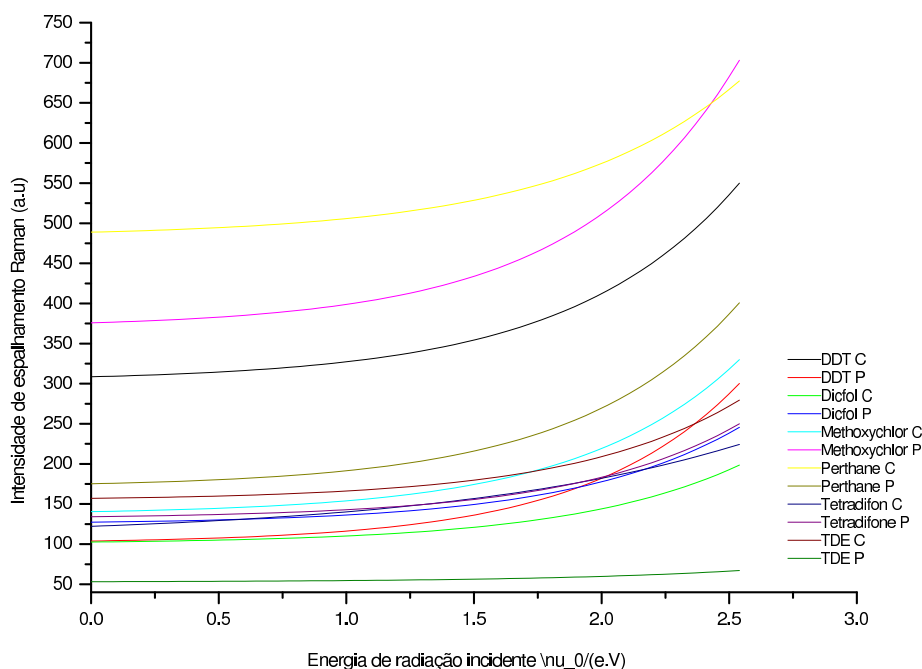


Figura 6.7: Dependência das Atividades de Espalhamento Raman em Relação à Energia de Radiação Incidente nas bandas Raman relacionada com estiramento de CC aromático nas moléculas estruturmente semelhante a DDT, no método de TDDFT/pSBKJC (onde; P = PBE0 e C = CAM-B3LYP funcionais de TDDFT)

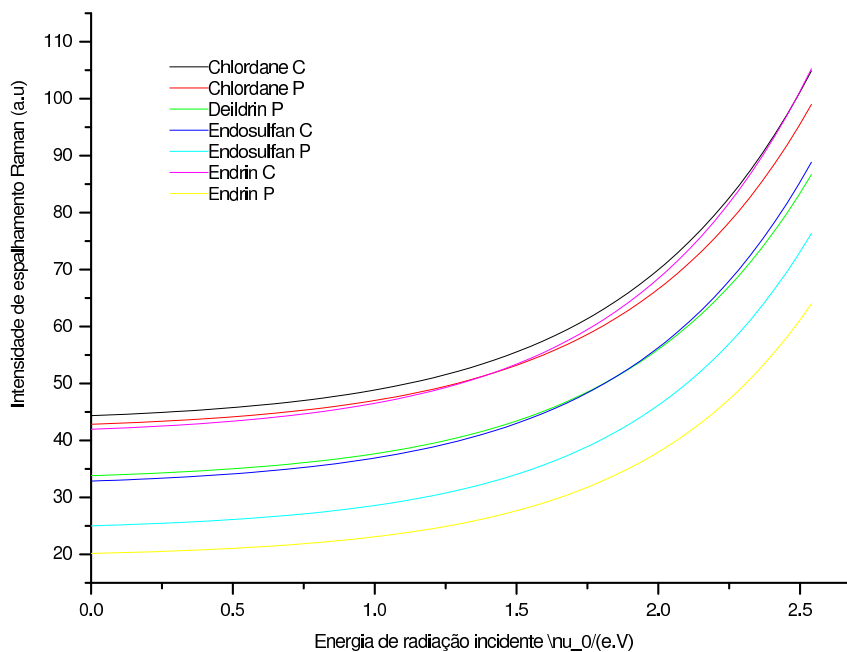


Figura 6.8: Dependência das Atividades de Espalhamento Raman em Relação à Energia de Radiação Incidente nas bandas relacionada com estiramento de CC nas pesticidas contendo grupo norborneno, no método de TDDFT/pSBKJC (onde; P = PBE0 e C = CAM-B3LYP funcionais de TDDFT)

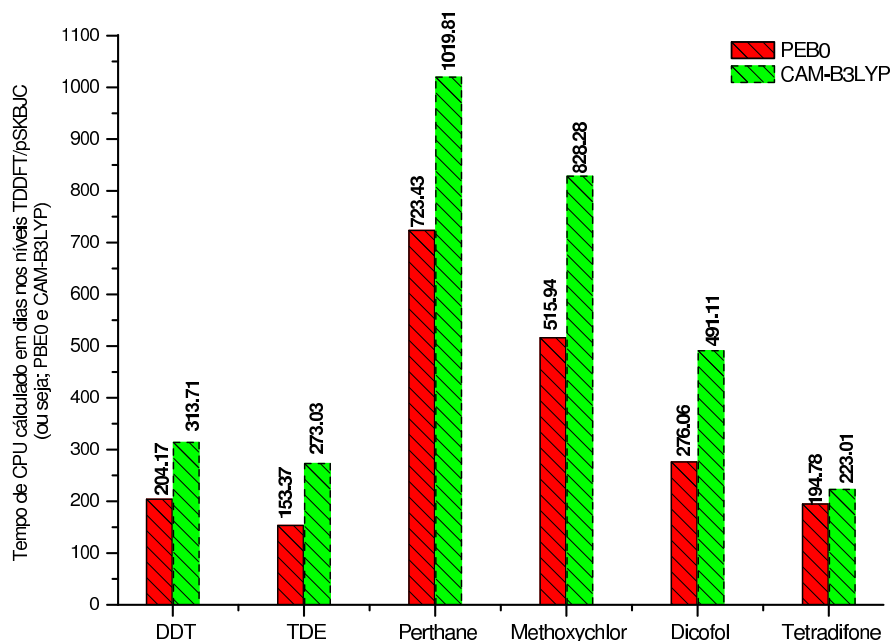


Figura 6.9: Tempo de CPU utilizado no calculo de intensidade de espalhamento Raman pelo método TDDFT/pSBKJC para moléculas de DDT e 5 pesticidas estruturalmente relacionados. Onde a função de onda DFT = PBE0 e CAM-B3LYP funcionais de TDDFT

a molécula DDT, 186 para 106 para a molécula Dicofol, 178 para 112 para a molécula Methoxychlor e 162 para 106 para a molécula de Perthane. Assim, diminui uma redução nas funções de base de mais de 50% de recursos computacionais e do tempo para os cálculos das propriedades ópticas de moléculas de referência.

Para os cálculos, foi também observado que o método pSBKJC/PBE0 é mais econômico do que o método pSBKJC/CAMB3LYP para o cálculo destas propriedades ópticas de grandes sistemas poliatômicos.

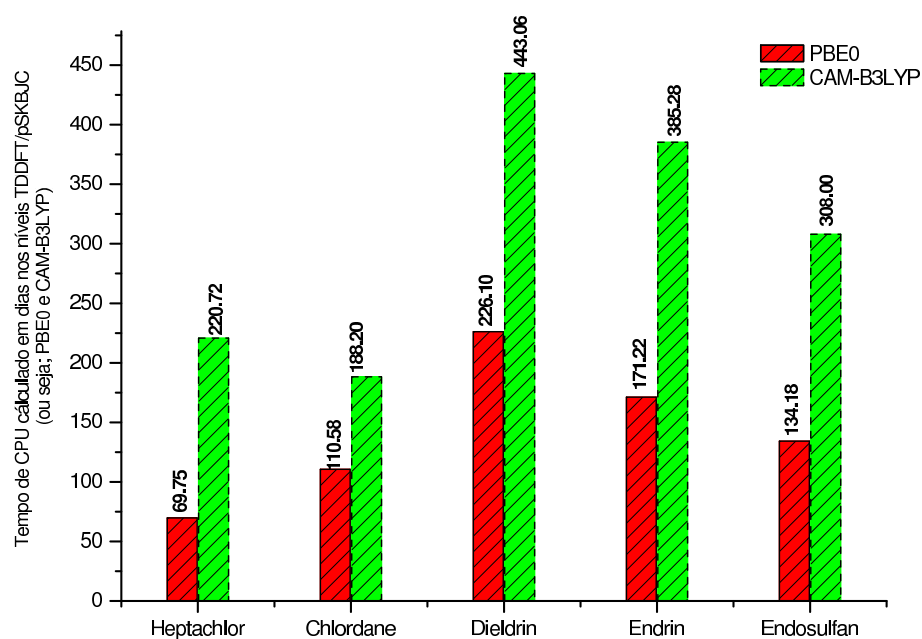


Figura 6.10: Tempo de CPU utilizado no calculo de intensidade de espalhamento Raman pelo método TDDFT/pSBKJC para cinco pesticidas que contem os sistemas de grupos grandes norborneno. Onde a função de onda TDDFT = PBE0 e CAM-B3LYP funcionais de TDDFT

Capítulo 7

Conclusões e Sugestões

A investigação do novo conjunto de base ECP pSBKJC e pStuttgart para o cálculo de propriedades Raman é relatado. Vários resultados importante foram alcançados.

- Conjunto de base desenvolvidos com polarização de funções de valência dos Potencias Efetivo de caroço (ECP) mostraram um bom acordo com cálculo de polarizabilidades molecular dinâmicas e atividades espalhamento de Raman, comparando com Sadlej como referência.
- Os cálculos realizados para as moléculas pequenas estão perto de resultados de referência com as exceções para Br_2 , I_2 , ICl e IF , onde para IBr a nosso base de referência (Sadlej-pVTZ) devido a problema numérico falha em cálculo do propriedade Raman, e também conclui-se que, Sadlej-pVTZ tem problemas de convergência no cálculo das propriedades ópticas para átomos pesados.
- ECPs não apenas mostra um aumento velocidade no cálculo para as pequenas moléculas de teste, mas também redução no espaço de disco. Apenas no caso do LB94 temos resultados insatisfatório, devido à convergência lenta da função de onda.
- A comparação entre os espectros de Raman calculados teoricamente com resultados experimentais permitiram atribuições de confiança das bandas vibracionais. Assim, verifica-se que a base proposta (pSBKJC) é capaz de gerar atividades de espalhamento Raman usando os funcionais de DFT (*ou seja*, PBE0 e CAMB3LYP) para as moléculas pesticidas.
- A partir do estudo de intensidade Raman nas diversas frequências de excitação de laser, concluímos que 488 nm na frequência de laser excitada deu maior os valores de intensidade Raman. No caso de alongamento das bandas $C = C$, uma mudança rápida com o aumento da frequência de excitação de laser é observada, que é devido à sua proximidade com o nível de excitação eletrônica.
- ECPs permitem a redução do número de elétrons de 6 para 4 de carbono, 8 para 6 de oxigênio, 16 para 6 do enxofre e 17 para 7 dos átomos de cloro. Assim, com uma redução nas funções de base em mais de 50% econômica de recursos computacionais e do tempo para os cálculos das propriedades ópticas de moléculas de referência.

- Com comparação entre os métodos PBE0/pSBKJC e CAM-B3LYP/pSBKJC, observamos que ambos os métodos são muito bons em calcular as propriedades Raman, mas o PBE0/pSBKJC mostra uma eficiência em termos de economia de tempo ao método CAM-B3LYP/pSBKJC.
- Finalmente, foi sugerido a partir do estudo em detalhes calculados espectros de Raman que identificação molecular podem ser feitas comparando-se os espectros calculados com métodos PBE0/pSBKJC e CAMB3LYP/pSBKJC com experimental.

Em síntese, propusemos uma metodologia eficiente para calcular as energias de excitação eletrônica, polarizabilidades moleculares e atividades de espalhamento Raman. A função pSBKJC após seu sucesso em cálculos é registrada e disponível no site de bse/EMSL⁸⁹.

Appendices

Apêndice A

ENERGIA DE EXCITAÇÃO DE MOLÉCULAS POLIATÔMICAS PEQUENAS

Tabela A.1: Energias de Excitação em eV calculada usando conjuntos de base pSBKJC e pStuttgart ao Sadlej-pVTZ nos níveis CCSD e DFT para molécula de H_2O , NH_3 , CH_4 e CH_2O . onde, PB = PBE0, LB = LB94, CB = CAMB3LYP, Sad = Sadlej-pVTZ, Stutt = pStuttgart, SBK = pSBKJC e Exp = Experimental.

	H_2O				NH_3			
	$B1$	$A1$	$B1$	$A1$	$A1$	E	$A1$	E
CC/SBK	7,42	9,83	10,70	11,14	6,43	7,99	9,29	9,61
CC/Stut	7,45	9,71	9,81	10,02	6,49	8,08	9,75	10,24
CC/Sad	7,47	9,88	10,59	11,33	6,51	8,09	9,44	10,12
PB/SB	7,24	9,42	10,25	10,80	6,23	7,56	9,01	9,49
PB/Stut	7,26	9,02	9,01	9,41	6,23	7,60	9,38	10,06
PB/Sad	7,25	9,46	10,10	10,95	6,27	7,62	9,10	9,90
LB/SBK	7,80	9,88	11,37	11,86	6,69	8,64	9,83	10,06
LB/Stut	7,82	9,87	10,82	11,07	6,65	8,56	10,07	10,47
LB/Sad	7,84	9,87	11,38	12,06	6,67	8,53	10,12	10,18
CB/SBK	7,20	9,31	10,26	10,80	6,25	7,69	9,09	9,67
CB/Stut	7,22	9,19	9,26	9,45	6,25	7,72	9,44	10,20
CB/Sad	7,18	9,34	10,07	10,94	6,27	7,72	9,16	10,04
Exp. ⁹⁰	7,30	10,32	9,90		Exp. ⁹¹	6,50	9,50	

	CH_4			CH_2O			
	$F2$	$F2$	E	$B2$	$B2$	$A1$	$B2$
CC/SBK	10,46	11,77	11,85	6,95	7,85	7,98	9,54
CC/Stut	10,48	11,78	11,88	6,96	7,83	7,90	9,16
CC/Sad	10,48	11,76	11,83	6,99	7,93	7,98	9,28
PB/SB	9,83	10,98	11,04	6,69	7,64	7,62	9,28
PB/Stut	9,84	10,96	11,02	6,71	7,54	7,49	8,68
PB/Sad	9,86	10,92	10,97	6,70	7,72	7,57	8,97
LB/SBK	9,96	11,52	11,54	7,28	8,17	8,61	9,70
LB/Stut	10,06	11,69		7,29	8,14	8,57	9,70
LB/Sad	9,95	11,45	11,49	7,27	8,36	8,58	9,78
CB/SBK	9,91	11,13	11,21	6,868	7,728	7,856	9,424
SB/Stut	9,89	11,08		6,89	7,70	7,74	8,93
CB/Sad	9,92	11,09	11,16	6,831	7,754	7,751	9,066
Exp. [?]	10,20			Exp. ⁹²	7,11	7,97	8,88

Tabela A.2: Energias de Excitação em eV calculada usando conjuntos de base pSBKJC e pStuttgart ao Sadlej-pVTZ nos níveis CCSD e DFT para molécula de C_2H_2 . onde, PB = PBE0, LB = LB94, CB = CAMB3LYP, Sad = Sadlej-pVTZ, Stutt = pStuttgart, SBK = pSBKJC e Exp = Experimental

C_2H_2				
	Σ	E	E	Σ
CC/SBK	7,68	8,24	9,64	9,79
CC/Stut	8,26	7,65	9,90	9,81
CC/Sad	7,70	8,32	9,68	9,88
PB/SB	7,05	7,60	9,08	9,13
PB/Stut	7,62	7,04	9,27	9,25
PB/Sad	7,06	7,64	9,01	9,17
LB/SBK	7,10	8,45	9,30	9,53
LB/Stut	8,42	7,07	9,51	9,29
LB/Sad	7,07	8,70	9,59	9,76
CB/SBK	6,83	7,66	9,07	9,17
SB/Stut	7,66	6,79	9,28	9,22
CB/Sad	6,91	7,72	9,07	9,25
Exp. ⁹³	8,15	8,37		

Apêndice B

ENERGIA DE EXCITAÇÃO DE HALOGÊNIOS DIATÔMICOS

Tabela B.1: Energias de Excitação em eV calculada usando conjuntos de base pSBKJC e pStuttgart ao Sadlej-pVTZ nos níveis CCSD e DFT para molécula de F_2 , Cl_2 , Br_2 e I_2 . Onde, PB = PBE0, LB = LB94, CB = CAM-B3LYP, Sad = Sadlej-pVTZ, Stutt = pStuttgart, SBK = pSBKJC e Exp = Experimental

	F_2				Cl_2			
	E	Σ			E	Σ	E	Σ
CC/SBK	7,83	11,94			5,25	4,47	9,54	6,77
CC/Stut	4,68	12,50			2,64	8,66	9,21	9,30
CC/Sad	5,00	17,61			2,77	8,56	9,66	10,03
PB/SBK	5,38	13,17			5,12	4,45	9,36	6,51
PB/Stut	5,23	11,60			3,79	3,66	4,42	4,40
PB/Sad	4,53	13,12			3,24	9,17	9,10	9,48
LB/SBK	5,36	13,76						
LB/Stut	5,19	13,40			4,87	4,87	7,31	7,31
LB/Sad	4,12	13,72			2,85	8,96	5,19	9,60
CB/SBK	8,11	12,01			5,05	4,25	9,28	6,35
CB/Stut	5,34	11,79			3,72	3,57	4,68	4,68
CB-Sad	4,51	12,93			3,24	9,07	9,21	9,52
Exp.	4,36 ⁹⁴				3,08 ⁹⁵	3,71 ⁹⁵		

	Br_2				I_2			
	E	Σ	E	Σ	E	E	Σ	Σ
CC/SBK	4,62	4,49	7,57	6,23	3,93	5,80	4,37	5,17
CC/Stut	2,09	6,95	7,16	7,28	1,70	6,24	5,97	6,36
CC/Sad	2,44	7,64	8,84	9,32	2,08	7,70	6,30	8,05
PB/SBK	4,55	4,77	7,33	6,13	7,42	9,39	10,17	10,63
PB/Stut	3,81	4,08	5,35	5,21				
PB/Sad	2,61	8,05	8,47	8,93	2,42	7,40	6,84	7,63
LB/SBK					7,03	9,40	10,47	10,79
LB/Stut					7,08	9,61	10,29	11,77
LB/Sad					1,98	3,54	6,57	7,76
CB/SBK	4,46	4,50	7,23	5,95	7,35	9,36	10,15	10,62
CB/Stut	3,77	3,99	5,32	5,20	7,41	9,38	9,62	10,37
CB/Sad	2,61	7,97	8,56	8,98	2,45	7,53	6,84	7,75
Exp.	2,99 ⁹⁵				7,67 ⁹⁶	7,79 ⁹⁶	8,05 ⁹⁶	9,37 ⁹⁶

Tabela B.2: Energias de Excitação em eV calculada usando conjuntos de base pSBKJC e pStuttgart ao Sadlej-pVTZ nos níveis CCSD e DFT para molécula de ClF , $ClBr$, BrF e IF . Onde, PB = PBE0, LB = LB94, CB = CAM-B3LYP, Sad = Sadlej-pVTZ, Stutt = pStuttgart, SBK = pSBKJC e Exp = Experimental

	ClF				$ClBr$			
	E	E	E	Σ	E	E	Σ	Σ
CC/SBK	4,09	7,77	9,24	10,61	3,18	5,47	8,65	9,04
CC/Stut	4,27	8,04	9,65	10,11	2,30	4,18	6,26	6,43
CC/Sad	4,24	8,17	9,80	10,60	2,58	4,32	7,84	7,96
PB/SBK	3,76	7,60	8,90	10,22	2,88	5,23	8,59	8,81
PB/Stut	3,79	7,46	9,43		2,65	5,23		
PB/Sad	3,74	7,54	9,61	10,23	2,91	5,25	8,61	9,15
LB/SBK					2,68	4,98	8,30	8,73
LB/Stut	3,58	7,64	9,39		2,50	5,00		
LB/Sad	3,27	7,18	9,68	10,85	2,46	4,59	8,38	9,35
CB/SBK	3,77	7,75	8,87	10,23	2,91	5,33	8,49	8,88
CB/Stut	3,81	7,59	9,51		2,67	5,34		
CB/Sad	3,70	7,63	9,55	10,24	2,91	5,32	8,52	9,19
Exp.	2,58 ⁹⁷				3,26 ⁹⁵	3,35 ⁹⁵	5,46 ⁹⁵	

	BrF				IF			
	E	E	E	Σ	E	E	E	Σ
CC/SBK	3,52	7,16	8,31	9,61	2,79	6,17	7,51	8,45
CC/Stut	3,53	7,55	8,21	8,76				
CC/Sad	3,63	7,45	8,87	9,93	3,11	7,23	7,74	8,72
PB/SBK	3,43	7,44	7,95	9,16	2,47	5,83	7,33	8,43
PB/Stut	3,38	7,60	7,98	8,06	2,71	6,02	6,90	7,04
PB/Sad	3,24	6,96	8,69	9,63	2,50	5,98	7,65	8,55
LB/SBK					2,11	6,23	7,15	8,55
LB/Stut	3,11	7,83	8,02	9,15	2,66	3,26	4,51	1,11
LB/Sad	2,69	6,60	8,80	10,13	4,49	5,12	7,05	10,70
CB/SBK	3,20	7,13	8,03	9,31	2,47	6,12	7,35	8,50
CB/Stut	3,39	7,81	8,00	8,42	3,11	3,42	5,14	1,65
CB/Sad	3,19	7,11	8,64	9,65	2,45	6,21	7,65	8,60
Exp.	2,39 ⁹⁸				2,53 ⁹⁹			

Tabela B.3: Energias de Excitação em eV calculada usando conjuntos de base pSBKJC e pStuttgart ao Sadlej-pVTZ nos níveis CCSD e DFT para molécula de ICl . Onde, PB = PBE0, LB = LB94, CB = CAMB3LYP, Sad = Sadlej-pVTZ, Stutt = pStuttgart, SBK = pSBKJC e Exp = Experimental

	CI				
	E	E	E	Σ	Σ
CC/SBK	2,79	5,04	7,05	7,83	8,19
CC/Stut	2,56	5,03	6,55	6,79	6,86
CC/Sad					
PB/SBK	2,51	4,75	6,97	7,84	8,08
PB/Stut	2,50	5,03	6,55	7,32	7,45
PB/Sad	2,57	4,86	7,28		
LB/SBK	2,27	4,57	6,54	7,48	7,93
LB/Stut	2,60	5,15	6,73	7,21	7,32
LB/Sad	2,16	4,89	12,66	8,83	12,73
CB/SBK	2,54	4,91	7,01	7,77	8,17
CB/Stut					
CB/Sad	2,57	4,99		7,30	7,71
Exp.	2,64 ¹⁰⁰	5,06 ¹⁰⁰			

Apêndice C

POLARIZABILIDADES MÉDIAS DE MOLÉCULAS POLIATÔMICAS PEQUENAS

Tabela C.1: Polarizabilidade média $\bar{\alpha}$ dinâmica e estática em $bohr^3$ calculada para moléculas de H_2O de estudo usando métodos CCSD e TDDFT empregando conjuntos de base Sadlej-pVTZ, pSBKJC e pStuttgart. As polarizabilidade média dinâmica foi calculada no energia de radiação incidente de 1064, 632, 514, 488, 362 e 337 nm, Onde, PB = PBE0, LB = LB94, CB = CAMB3LYP, Sad = Sadlej-pVTZ, Stutt = pStuttgart, SBK = pSBKJC e Exp = Experimental

	∞	1064	632	514	488	362	337
CCSD/SBK	11,33	11,63	11,80	11,86	10,16	10,89	14,19
CCSD/Stut	10,01	10,26	10,61	10,76	18,12	18,52	18,80
CCSD/Sad	9,98	10,17	10,28	10,31	10,04	10,60	10,74
PB/SBK	9,85	10,05	10,16	10,20	19,63	9,92	10,49
PB/Stut	9,75	9,83	9,96	10,07	10,11	10,49	10,64
PB/Sad	9,82	10,01	10,12	10,16	9,88	10,45	10,60
LB/SBK	10,09	10,28	10,38	10,41	10,16	10,68	10,81
LB/Stut	9,91	9,98	10,10	10,20	10,23	10,51	10,64
LB/Sad	9,60	9,77	9,87	9,90	9,66	10,15	10,27
CB/SBK	9,97	10,17	10,28	10,32	10,04	10,63	10,78
CB/Stut	9,86	9,93	10,07	10,19	10,23	10,54	10,70
CB/Sad	9,91	10,11	10,22	10,26	9,98	10,56	10,71
Exp. ⁶⁵	9,64						
Exp. ⁶⁶	9,83						
Exp. ⁶⁷	10,13						

Tabela C.2: Polarizabilidade média $\bar{\alpha}$ dinâmica e estática em bohr^3 calculada para moléculas de NH_3 de estudo usando métodos CCSD e TDDFT empregando conjuntos de base Sadlej-pVTZ, pSBKJC e pStuttgart. As polarizabilidade média dinâmica foi calculada no energia de radiação incidente de 1064, 632, 514, 488, 362 e 337 nm. Onde, PB = PBE0, LB = LB94, CB = CAMB3LYP, Sad = Sadlej-pVTZ, Stutt = pStuttgart, SBK = pSBKJC e Exp = Experimental

	∞	1064	632	514	488	362	337
CCSD/SBK	14,06	14,45	14,75	14,68	15,39	15,73	
CCSD/Stut	14,37	14,84	15,52	15,84	14,24	14,62	14,91
CCSD/Sad	14,28	14,66	14,95	14,41	14,87	15,56	
PB/SBK	13,94	14,34	14,57	14,65	14,08	15,31	15,66
PB/Stut	14,15	14,28	14,54	14,76	14,84	15,31	15,66
PB/Sad	14,18	14,57	14,79	14,87	14,31	15,51	15,85
LB/SBK	14,39	14,75	14,95	15,02	14,52	15,58	15,86
LB/Stut	14,66	14,79	15,02	15,22	15,29	15,85	16,14
LB/Sad	14,15	14,50	14,69	14,75	14,27	15,29	15,56
CB/SBK	14,04	14,44	14,67	14,75	14,18	15,41	15,76
CB/Stut	14,19	14,32	14,58	14,80	14,87	15,51	15,84
CB/Sad	14,23	14,62	14,84	14,92	14,36	15,56	15,90
Exp. ¹⁰¹	14,19						
Exp. ⁶⁴			15,00				
Exp. ⁶⁸	14,60						

Tabela C.3: Polarizabilidade média $\bar{\alpha}$ dinâmica e estática em $bohr^3$ calculada para moléculas de CH_4 de estudo usando métodos CCSD e TDDFT empregando conjuntos de base Sadlej-pVTZ, pSBKJC e pStuttgart. As polarizabilidade média dinâmica foi calculada no energia de radiação incidente de 1064, 632, 514, 488, 362 e 337 nm, Onde, PB = PBE0, LB = LB94, CB = CAMB3LYP, Sad = Sadlej-pVTZ, Stutt = pStuttgart, SBK = pSBKJC e Exp = Experimental

	∞	1064	632	514	488	362	337
CCSD/SBK	17,05	17,37	17,59	17,16	17,54	18,04	18,24
CCSD/Stut	17,11	17,49	17,98	18,19	17,00	17,32	17,54
CCSD/Sad	16,89	17,21	17,43	17,00	17,37	17,87	18,08
PB/SBK	17,27	17,61	17,79	17,85	17,38	17,79	18,33
PB/Stut	17,28	17,39	17,62	17,80	17,86	18,33	18,55
PB/Sad	17,14	17,48	17,66	17,72	17,26	18,20	18,42
LB/SBK	18,86	19,25	19,46	19,53	19,00	20,08	20,34
LB/Stut	18,81	18,95	19,20	19,41	19,48	20,02	20,28
LB/Sad	18,38	18,76	18,97	19,04	18,51	19,57	19,83
CB/SBK	17,41	17,75	17,94	18,00	17,53	18,48	18,72
CB/Stut	17,39	17,51	17,73	17,91	17,98	18,46	18,69
CB/Sad	17,23	17,57	17,75	17,82	17,35	18,30	18,53
Exp. ⁶⁷	16,52						
Exp. ⁶⁸	17,3						

Tabela C.4: Polarizabilidade média $\bar{\alpha}$ dinâmica e estática em bohr^3 calculada para moléculas de CH_2O de estudo usando métodos CCSD e TDDFT empregando conjuntos de base Sadlej-pVTZ, pSBKJC e pStuttgart. As polarizabilidade média dinâmica foi calculada no energia de radiação incidente de 1064, 632, 514, 488, 362 e 337 nm. Onde, PB = PBE0, LB = LB94, CB = CAMB3LYP, Sad = Sadlej-pVTZ, Stutt = pStuttgart, SBK = pSBKJC e Exp = Experimental

	∞	1064	632	514	488	362	337
CCSD/SBK	18,23	18,62	18,91	18,37	18,84	19,48	19,77
CCSD/Stut	18,26	18,73	19,38	19,66	18,12	18,52	18,80
CCSD/Sad	18,10	18,49	18,77	18,23	18,70	19,34	19,61
PB/SBK	18,03	18,43	18,65	18,73	18,55	18,17	19,33
PB/Stut	17,95	18,09	18,36	18,58	18,66	19,33	19,63
PB/Sad	17,98	18,39	18,61	18,68	18,12	19,28	19,58
LB/SBK	19,04	19,46	19,69	19,77	19,19	20,39	20,70
LB/Stut	18,87	19,01	19,29	19,51	19,59	20,21	20,51
LB/Sad	18,21	18,62	18,84	18,92	18,35	19,52	19,82
CB/SBK	18,14	18,54	18,76	18,83	18,28	19,43	19,72
CB/Stut	18,05	18,19	18,45	18,67	18,75	19,34	19,63
CB/Sad	18,04	18,44	18,66	18,73	18,18	19,32	19,61
Exp. ⁶⁷	16,69						
Exp. ⁶⁸			17,8				

Tabela C.5: Polarizabilidade média $\bar{\alpha}$ dinâmica e estática em $bohr^3$ calculada para moléculas de C_2H_2 de estudo usando métodos CCSD e TDDFT empregando conjuntos de base Sadlej-pVTZ, pSBKJC e pStuttgart. As polarizabilidade média dinâmica foi calculada no energia de radiação incidente de 1064, 632, 514, 488, 362 e 337 nm. Onde, PB = PBE0, LB = LB94, CB = CAMB3LYP, Sad = Sadlej-pVTZ, Stutt = pStuttgart, SBK = pSBKJC e Exp = Experimental

	∞	1064	632	514	488	362	337
CCSD/SBK	23,10	23,70	24,02	24,13	23,31	25,01	25,43
CCSD/Stut	22,84	23,05	23,64	23,96	24,46	24,86	24,07
CCSD/Sad	22,55	23,14	23,46	23,57	22,76	24,42	24,84
PB/SBK	23,78	24,02	24,47	24,85	24,98	26,02	26,52
PB/Stut	23,86	24,10	24,55	24,92	25,05	26,02	26,52
PB/Sad	23,39	23,63	24,08	24,46	24,58	25,61	26,12
LB/SBK	24,90	25,14	25,59	25,96	26,09	27,09	27,58
LB/Stut	24,97	25,21	25,66	26,04	26,17	27,19	27,68
LB/Sad	22,78	22,99	23,39	23,71	23,82	24,69	25,12
CB/SBK	24,14	24,86	25,25	25,38	24,39	26,45	26,98
CB/Stut	24,18	24,43	24,89	25,28	25,41	26,47	26,99
CB/Sad	23,61	24,31	24,70	24,83	23,85	25,88	26,40
Exp. ⁶⁹	22,49						

Apêndice D

POLARIZABILIDADES MÉDIAS DE HALOGÊNIOS DIATOMICOS

Tabela D.1: Polarizabilidade média α dinâmica e estática em $bohr^3$ calculada usando conjuntos de base pSBKJC e pStuttgart em relação ao Sadlej-pVTZ nos níveis CCSD e DFT para molécula de F_2 , Cl_2 , Br_2 , I_2 , ClF , $ClBr$ e BrF , onde, PB = PBE0, LB = LB94, CB = CAMB3LYP, Sad = Sadlej-pVTZ, Stutt = pStuttgart, SBK = pSBKJC e Exp = Experimental. As polarizabilidade média estática e dinâmica foi calculada no energia de radiação incidente de 1064, Onde, PB = PBE0, LB = LB94, CB = CAMB3LYP, Sad = Sadlej-pVTZ, Stutt = pStuttgart, SBK = pSBKJC e Exp = Experimental

	$S_k (\infty \text{ nm})$									
	F_2	Cl_2	Br_2	I_2	ClF	$ClBr$	BrF	IF	ClI	BrI
CC/SBK	8,41	31,21	45,32	69,48	18,69	38,01	24,33	34,83	49,46	57,75
CC/Stut	8,18	31,68	59,64	93,37	18,63	43,69	27,13		58,70	78,91
CC/Sad	8,46	31,65	46,16	70,93	18,86	38,42	24,68	47,57	63,97	
PB/SBK	8,39	31,32	45,06	68,35	18,59	37,90	24,04	34,14	48,88	56,97
PB/Stut	8,23	30,00	56,90		17,85		26,40	35,55	54,70	73,50
PB/Sad	8,45	31,44	45,19	70,29	18,68	37,98	24,26	35,51	49,96	57,91
LB/SBK	8,46	34,30	49,71	77,47	19,72	41,65	25,64	37,05	54,39	63,66
LB/Stut	8,20	33,65	58,50			44,35	27,05	35,39	56,33	73,09
LB/Sad	7,99	32,40	45,27	70,30	18,56	38,47	23,51	34,07	50,22	
CB/SBK	8,56	31,60	45,43	68,80	18,76	38,18	24,16	34,19	49,14	57,30
CB/Stut	8,41	30,10	56,84	83,96	17,95	41,64	26,46	35,55	53,59	72,12
CB/Sad	8,57	31,69	45,33	70,11	18,80	38,12	24,23	35,32	49,99	
Exp.	9,33 ⁷¹	31,11 ⁷²	47,36 ⁷¹	69,70 ¹⁰²	22,48 ⁷³	51,50 ⁷³	27,82 ⁷³	36,54 ⁷³	65,30 ⁷³	78,96 ⁷³

	$S_k (1064, 0 \text{ nm})$									
	F_2	Cl_2	Br_2	I_2	ClF	$ClBr$	BrF	IF	ClI	BrI
CC/SBK	8,44	31,45	45,83	70,51	18,81	38,37	24,53	35,22	50,04	58,52
CC/Stut	8,21	31,93	60,64	95,81	18,74	44,23	27,39		59,74	80,80
CC/Sad	8,49	31,90	45,68	71,89	18,98	38,77	24,87	49,26	66,35	
PB/SBK	8,42	31,58	45,58	69,39	18,71	38,26	24,24	34,53	49,46	57,76
PB/Stut	8,26	30,23	57,84		17,96		26,66	36,15	55,66	75,21
PB/Sad	8,48	31,70	45,69	35,91	18,80	38,34	24,45		50,53	
LB/SBK	8,49	34,60	50,37	78,93	19,85	42,10	25,86	37,50	55,13	64,71
LB/Stut	8,23	33,94	59,51			44,91	27,30	35,95	57,26	74,69
LB/Sad	8,02	32,68		71,42	18,68	38,86	23,69	34,45	50,83	
CB/SBK	8,59	31,85	45,96	69,84	18,88	38,55	24,36	34,58	49,72	58,09
CB/Stut	8,44	30,34	57,76	85,98	18,06	42,14	26,72	36,15	54,47	73,70
CB/Sad	8,60	31,95	45,83	71,10	18,92	38,48	24,42	35,72	50,56	

Tabela D.2: Polarizabilidade média α dinâmica e estática em $bohr^3$ calculada usando conjuntos de base pSBKJC e pStuttgart em relação ao Sadlej-pVTZ nos níveis CCSD e DFT para molécula de F_2 , Cl_2 , Br_2 , ClF , $ClBr$ e BrF , onde, PB = PBE0, LB = LB94, CB = CAMB3LYP, Sad = Sadlej-pVTZ, Stutt = pStuttgart, SBK = pSBKJC e Exp = Experimental. As polarizabilidade média dinâmica foi calculada no energia de radiação incidente de 632, 514, e 488 nm, Onde, PB = PBE0, LB = LB94, CB = CAMB3LYP, Sad = Sadlej-pVTZ, Stutt = pStuttgart, SBK = pSBKJC e Exp = Experimental

S_k (632, 8 nm)						
	F_2	Cl_2	Br_2	$ClBr$	ClF	BrF
CC/SBK	8,50	31,92	46,87	19,03	39,06	24,90
CC/Stut	8,27	32,43	63,07	18,96	45,37	27,89
CC/Sad	8,55	32,38	47,13	19,20	39,45	25,23
PB/SBK	8,48	32,07	46,75	18,94	39,00	24,62
PB/Stut	8,33	30,70	60,37	18,16		27,16
PB/Sad	8,54	32,19	46,75	19,02	39,04	24,81
LB/SBK	8,55	35,19	52,13	20,10	43,05	26,28
LB/Stut	8,28	34,54	63,95		46,29	27,78
LB/Sad	8,07	33,24		18,90	39,74	24,03
CB/SBK	8,65	32,35	47,11	19,11	39,30	24,75
CB/Stut	8,51	30,82	60,14	18,26	43,25	27,21
CB/Sad	8,66	32,45	46,91	19,14	39,19	24,77

S_k (514, 5 nm)					S_k (488, 0 nm)			
	F_2	Cl_2	ClF	BrF	F_2	Cl_2	ClF	BrF
CC/SBK	8,55	32,31	19,21	25,21	8,56	32,45	19,27	25,31
CC/Stut	8,31	32,87	19,13	28,30	8,33	33,04	19,19	28,45
CC/Sad	8,60	32,79	19,37	25,52	8,61	32,93	19,43	25,62
PB/SBK	8,53	32,49	19,12	24,93	8,55	32,65	19,18	25,04
PB/Stut	8,38	31,14	18,33	27,57	8,39	31,31	18,38	27,72
PB/Sad	8,59	32,62	19,20	25,10	8,61	32,78	19,26	25,20
LB/SBK	8,59	35,75	20,30	26,62	8,61	35,98	20,37	26,74
LB/Stut	8,33	35,14		28,18	8,35	35,42		28,31
LB/Sad	8,11	33,81	19,08	24,31	8,13	34,09	19,14	24,42
CB/SBK	8,71	32,78	19,30	25,06	8,72	32,94	19,36	25,17
CB/Stut	8,56	31,25	18,43	27,62	8,58	31,42	18,49	27,76
CB/Sad	8,71	32,89	19,32	25,07	8,73	33,05	19,39	25,17

Apêndice E

INTESIDADES RAMAN DE MOLÉCULAS POLIATÔMICAS PEQUENAS

Tabela E.1: Intensidade de Espalhamento Raman em $A^4 amu^{-1} sr^{-1}$ computada usando conjuntos de base pSBKJC e pStuttgart ao Sadlej-pVTZ nos níveis CCSD e DFT para molécula de H_2O , onde, PB = PBE0, LB = LB94, CB = CAMB3LYP, Sad = Sadlej-pVTZ, Stutt = pStuttgart, SBK = pSBKJC e Exp = Experimental. As comprimentas de ondas de modos são $\nu_1(a_1) = 3738 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_2(a_1) = 1663 \text{ cm}^{-1}$ e $\nu_3(b_2) = 3840 \text{ cm}^{-1}$ respectivamente. As propriedade Raman foi calculada usando varias frequência de laser *ou seja*; estatico (∞), 632,0, 514,5, 488 nm.

	$S_k (\infty \text{ nm})$			$S_k (1064,0 \text{ nm})$		
Métodos	$\nu_1(a_1)$	$\nu_2(a_1)$	$\nu_3(b_2)$	$\nu_1(a_1)$	$\nu_2(a_1)$	$\nu_3(b_2)$
CC/SBK	105,09	2,27	21,57	112,5	1,07	28,46
CC/Stutt	110,82	0,98	30,18	113,58	0,97	30,96
CC/Sad	110,54	1,13	28,17	113,21	1,12	28,9
PB/SBK	99,72	1,08	25,84	102,11	1,07	26,55
PB/Stutt	98,47	0,72	28,51	100,86	0,71	29,26
PB/Sad	99,81	1,05	26,65	102,2	1,03	27,37
LB/SBK	103,25	1,66	23,02	105,69	1,65	23,65
LB/Stutt	104,13	1,53	25,39	106,67	1,52	26,07
LB/Sad	101,76	2,03	22,46	104,21	2,02	23,07
CB/SBK	100,13	1,14	26,72	102,54	1,13	27,46
CB/Stutt	100,91	0,78	29,86	103,4	0,76	30,68
CB/Sad	99,35	1,1	26,69	101,76	1,08	27,43
	$S_k (632,8 \text{ nm})$			$S_k (514,5 \text{ nm})$		
Method	$\nu_1(a_1)$	$\nu_2(a_1)$	$\nu_3(b_2)$	$\nu_1(a_1)$	$\nu_2(a_1)$	$\nu_3(b_2)$
CC/SBK	115,17	2,46	23,37	121,52	2,6	24,4
CC/Stutt	118,99	0,93	32,46	123,63	0,91	33,73
CC/Sad	118,42	1,09	30,31	122,88	1,07	31,51
PB/SBK	106,77	1,04	27,92	110,76	1,02	29,08
PB/Stutt	105,53	0,67	30,72	109,52	0,65	31,96
PB/Sad	106,85	1	28,77	110,84	0,98	29,95
LB/SBK	110,42	1,62	24,85	114,45	1,6	25,87
LB/Stutt	111,59	1,49	27,38	115,8	1,47	28,49
LB/Sad	108,96	2,01	24,26	113,01	2	25,27
CB/SBK	107,25	1,09	28,91	111,29	1,07	30,14
CB/Stutt	108,24	0,73	32,25	112,39	0,7	33,6
CB/Sad	106,47	1,05	28,86	110,51	1,02	30,07
Exp. ^{66,74}				108	0,9	19,2

Tabela E.2: Intensidade de Espalhamento Raman em $A^4 amu^{-1} sr^{-1}$ computada usando conjuntos de base pSBKJC e pStuttgart ao Sadlej-pVTZ nos níveis CCSD e DFT para molécula de H_2O , onde, PB = PBE0, LB = LB94, CB = CAMB3LYP, Sad = Sadlej-pVTZ, Stutt = pStuttgart, SBK = pSBKJC e Exp = Experimental. As comprimentas de ondas de modos são $\nu_1(a_1) = 3738 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_2(a_1) = 1663 \text{ cm}^{-1}$ e $\nu_3(b_2) = 3840 \text{ cm}^{-1}$ respectivamente. As propriedade Raman foi calculada usando varias freqüência de laser *ou seja*; estatico (∞), 632,0, 514,5, 488 nm. (Cont,...)

	S_k (488,00 nm)			S_k (362,00 nm)		
Métodos	$\nu_1(a_1)$	$\nu_2(a_1)$	$\nu_3(b_2)$	$\nu_1(a_1)$	$\nu_2(a_1)$	$\nu_3(b_2)$
CC/SBK	123,85	2,65	24,75	136,9	0,94	34,84
CC/Stutt	125,23	0,9	34,17	138,81	0,82	37,74
CC/Sad	124,43	1,06	31,92	137,47	0,99	35,29
PB/SBK	112,14	1,01	29,49	123,76	0,95	32,8
PB/Stutt	110,9	0,64	32,39	122,53	0,57	35,9
PB/Sad	112,22	0,97	30,36	123,87	0,89	33,73
LB/SBK	115,83	1,6	26,23	127,35	1,53	29,11
LB/Stutt	117,24	1,46	28,87	129,3	1,38	31,99
LB/Sad	114,41	1,99	25,61	126	1,94	28,46
CB/SBK	112,69	1,06	30,56	124,44	0,98	34,07
CB/Stutt	113,83	0,69	34,06	125,9	0,61	37,87
CB/Sad	111,91	1,01	30,49	123,77	0,92	33,95

	S_k (337 nm)		
Method	$\nu_1(a_1)$	$\nu_2(a_1)$	$\nu_3(b_2)$
CC/SBK	143,84	0,91	36,54
CC/Stutt	145,97	0,78	39,54
CC/Sad	144,34	0,95	36,98
PB/SBK	129,86	0,92	34,48
PB/Stutt	130	0,85	35,44
PB/Sad	128,63	0,53	37,68
LB/SBK	133,26	1,5	30,56
LB/Stutt	135,52	1,34	33,57
LB/Sad	131,96	1,91	29,9
CB/SBK	130,61	0,94	35,85
CB/Stutt	130,04	0,87	35,71
CB/Sad	132,23	0,57	39,8

Tabela E.4: Intensidade de Espalhamento Raman em $A^4 amu^{-1} sr^{-1}$ computada usando conjuntos de base pSBKJC e pStuttgart ao Sadlej-pVTZ nos níveis CCSD e DFT para molécula de NH_3 , onde, PB = PBE0, LB = LB94, CB = CAMB3LYP, Sad = Sadlej-pVTZ, Stutt = pStuttgart, SBK = pSBKJC e Exp = Experimental. As comprimentas de ondas de modos são $\nu_1(a_1) = 3693 cm^{-1}$, $\nu_2(a_1) = 1129 cm^{-1}$, $\nu_3 = 3826 cm^{-1}$ e $\nu_4(e) = 1784 cm^{-1}$ respectivamente. As propriedade Raman foi calculada usando varias freqüência de laser *ou seja*; static (∞), 632,0, 514,5, 488 nm. (Cont,...)

	S_k (488,0 nm)				(362,0 nm)			
Métodos	$\nu_1(a_1)$	$\nu_2(a_1)$	ν_3	$\nu_4(e)$	$\nu_1(a_1)$	$\nu_2(a_1)$	ν_3	$\nu_4(e)$
CC/SBK	188,79	3,55	86,68	2,97	216,7	7,86	101,91	2,88
CC/Stutt	188,19	4,14	86,6	2,27	214,55	8,02	101,55	2,24
CC/Sad	196,64	5,1	83,14	2,03	224,38	9,32	97,31	1,93
PB/SBK	173,87	2,84	85,78	2,47	198,07	6,81	101,52	2,42
PB/Stutt	178,85	3,78	87,86	1,7	203,35	7,93	104,08	1,69
PB/Sad	184,61	4,37	84,24	1,65	209,45	8,64	99,45	1,54
LB/SBK	200,97	0,05	79,76	4,77	227,89	0,14	92,87	4,6
LB/Stutt	203,22	0,17	80,86	3,36	229,96	0,59	94,37	3,21
LB/Sad	208,57	0	74,66	4,25	236,32	0,1	86,94	4,05
CB/SBK	173,31	2,23	89,45	2,52	196,96	5,52	105,88	2,43
CB/Stutt	178,17	2,83	92,5	1,83	202,03	6,13	109,56	1,77
CB/Sad	183,77	3,68	85,33	1,73	209,07	7,50	101	1,60

	S_k (337,0 nm)			
Métodos	$\nu_1(a_1)$	$\nu_2(a_1)$	ν_3	$\nu_4(e)$
CC/SBK	233,16	11,47	110,68	2,87
CC/Stutt	229,9	11,16	110,09	2,27
CC/Sad	240,54	12,62	105,38	1,91
PB/SBK	212,24	10,34	110,73	2,45
PB/Stutt	217,71	11,51	113,55	1,75
PB/Sad	223,84	12,21	108,28	1,54
LB/SBK	242,96	0,35	100,17	4,51
LB/Stutt	244,94	1	101,93	3,15
LB/Sad	251,8	0,23	93,77	3,93
CB/SBK	210,73	8,45	115,47	2,44
CB/Stutt	215,92	9,01	119,51	1,81
CB/Sad	223,91	10,73	110,13	1,58

Tabela E.5: Intensidade de Espalhamento Raman em $A^4 amu^{-1} sr^{-1}$ computada usando conjuntos de base pSBKJC e pStuttgart ao Sadlej-pVTZ nos níveis CCSD e DFT para molécula de CH_4 , onde, PB = PBE0, LB = LB94, CB = CAMB3LYP, Sad = Sadlej-pVTZ, Stutt = pStuttgart, SBK = pSBKJC e Exp = Experimental. As comprimentas de ondas de modos são $\nu_1(a_1) = 3016 cm^{-1}$, $\nu_2(e) = 1529 cm^{-1}$, $\nu_3(f_2) = 3156 cm^{-1}$, e $\nu_4(f_2) = 1311 cm^{-1}$ respectivamente. As propriedade Raman foi calculada usando varias frequência de laser *ou seja*; static (∞), 632,0, 514,5, 488 nm,

S_k (∞ nm)					(1064, 0 nm)			
Métodos	$\nu_1(a_1)$	$\nu_2(e)$	$\nu_3(f_2)$	$\nu_4(f_2)$	$\nu_1(a_1)$	$\nu_2(e)$	$\nu_3(f_2)$	$\nu_4(f_2)$
CC/SBK	218,35	8,54	130,58	0,01	223,81	8,54	134,75	0,02
CC/Stutt	219,22	7,29	134,56	0,04	224,67	7,27	138,8	0,06
CC/Sad	222,7	9,38	132,57	0,02	228,3	9,38	136,75	0,04
PB/SBK	225,71	7,83	137,4	0,14	231,64	7,81	142,08	0,17
PB/Stutt	223,79	5,77	137,76	0,29	229,52	5,72	142,31	0,33
PB/Sad	225,25	8,72	137,22	0,33	231,16	8,69	141,82	0,37
LB/SBK	256,11	11,31	139,25	0,51	263,21	11,35	144,17	0,5
LB/Stutt	261,56	9,6	144,49	0,09	268,78	9,61	149,58	0,09
LB/Sad	249,63	14,85	139,04	0,29	256,84	14,93	143,96	0,28
CB/SBK	226,42	8,52	144,55	0,14	232,41	8,5	149,53	0,16
CB/Stutt	229,94	6,34	150,66	0,29	235,98	6,3	155,77	0,34
CB/Sad	227,74	9,62	141,35	0,32	233,81	9,61	146,16	0,37

S_k (632, 8 nm)					(514, 5 nm)			
Métodos	$\nu_1(a_1)$	$\nu_2(e)$	$\nu_3(f_2)$	$\nu_4(f_2)$	$\nu_1(a_1)$	$\nu_2(e)$	$\nu_3(f_2)$	$\nu_4(f_2)$
CC/SBK	234,31	8,52	142,86	0,04	243,16	8,49	149,77	0,07
CC/Stutt	235,16	7,23	147,05	0,1	244	7,18	154,08	0,14
CC/Sad	239,07	9,37	144,86	0,06	248,15	9,35	151,78	0,09
PB/SBK	243,09	7,74	151,23	0,23	252,78	7,67	159,09	0,29
PB/Stutt	240,57	5,61	151,19	0,43	249,9	5,51	158,8	0,52
PB/Sad	242,55	8,62	150,79	0,47	252,19	8,55	158,49	0,57
LB/SBK	276,75	11,4	153,84	0,49	252,78	11,43	162,13	0,48
LB/Stutt	282,72	9,63	159,51	0,09	294,53	9,62	168,04	0,1
LB/Sad	270,15	15,04	153,6	0,28	252,78	15,11	161,87	0,28
CB/SBK	243,95	8,45	159,26	0,22	253,72	8,39	167,61	0,28
CB/Stutt	247,63	6,2	165,76	0,44	257,48	6,11	174,33	0,54
CB/Sad	245,55	9,56	155,55	0,47	255,48	9,5	163,6	0,57

Tabela E.6: Intensidade de Espalhamento Raman em $A^4 amu^{-1} sr^{-1}$ computada usando conjuntos de base pSBKJC e pStuttgart ao Sadlej-pVTZ nos níveis CCSD e DFT para molécula de CH_4 , onde, PB = PBE0, LB = LB94, CB = CAMB3LYP, Sad = Sadlej-pVTZ, Stutt = pStuttgart, SBK = pSBKJC e Exp = Experimental. As comprimentas de ondas de modos são $\nu_1(a_1) = 3016 cm^{-1}$, $\nu_2(e) = 1529 cm^{-1}$, $\nu_3(f_2) = 3156 cm^{-1}$, e $\nu_4(f_2) = 1311 cm^{-1}$ respectivamente. As propriedade Raman foi calculada usando varias freqüência de laser *ou seja*; estatico (∞), 632,0, 514,5, 488 nm. (Cont,...)

S_k (488,0 nm)					(362,0 nm)			
Métodos	$\nu_1(a_1)$	$\nu_2(e)$	$\nu_3(f_2)$	$\nu_4(f_2)$	$\nu_1(a_1)$	$\nu_2(e)$	$\nu_3(f_2)$	$\nu_4(f_2)$
CC/SBK	246,19	8,48	152,15	0,08	270,85	8,33	171,87	0,19
CC/Stutt	247,01	7,16	156,49	0,15	271,62	6,98	176,52	0,31
CC/Sad	251,25	9,34	154,16	0,11	276,58	9,2	173,86	0,24
PB/SBK	256,1	7,64	161,8	0,31	283,35	7,36	184,49	0,55
PB/Stutt	253,09	5,47	161,43	0,55	279,22	5,13	183,32	0,88
PB/Sad	255,5	8,52	161,15	0,61	282,61	8,23	183,34	0,95
LB/SBK	292,24	11,43	165	0,48	324,81	11,39	188,99	0,5
LB/Stutt	298,58	9,61	170,99	0,11	331,89	9,5	195,67	0,18
LB/Sad	285,56	15,13	164,73	0,28	318,23	15,2	188,7	0,33
CB/SBK	257,07	8,37	170,5	0,3	284,56	8,11	194,65	0,53
CB/Stutt	260,86	6,07	177,29	0,58	288,59	5,75	202,06	0,93
CB/Sad	258,89	9,47	166,39	0,61	286,89	9,22	189,66	0,96
Exp. ⁷⁵	230	7,0	128	0,24				

S_k (337,0 nm)

Métodos	$\nu_1(a_1)$	$\nu_2(e)$	$\nu_3(f_2)$	$\nu_4(f_2)$
CC/SBK	283,16	8,22	181,9	0,27
CC/Stutt	283,89	6,86	186,69	0,4
CC/Sad	289,22	9,1	183,87	0,32
PB/SBK	297,06	7,19	196,17	0,71
PB/Stutt	292,32	4,94	194,55	1,08
PB/Sad	296,23	8,05	194,74	1,15
LB/SBK	341,18	11,33	201,38	0,52
LB/Stutt	348,66	9,4	208,38	0,23
LB/Sad	334,6	15,17	201,05	0,37
CB/SBK	298,38	7,95	207,09	0,68
CB/Stutt	302,51	5,56	214,8	1,15
CB/Sad	300,98	9,05	201,64	1,17

Tabela E.7: Intensidade de Espalhamento Raman em $A^4 amu^{-1} sr^{-1}$ computada usando conjuntos de base pSBKJC e pStuttgart ao Sadlej-pVTZ nos níveis CCSD e DFT para molécula de CH_2O , onde, PB = PBE0, LB = LB94, CB = CAMB3LYP, Sad = Sadlej-pVTZ, Stutt = pStuttgart, SBK = pSBKJC e Exp = Experimental. As comprimentas de ondas de modos são $\nu_1(a_1) = 2865 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_2(a_1) = 1835 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_3(a_1) = 1518 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_4(b_1) = 2924 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_5(b_1) = 1252 \text{ cm}^{-1}$, e $\nu_6(b_2) = 1189 \text{ cm}^{-1}$ respectivamente. As propriedade Raman foi calculada usando varias freqüência de laser *ou seja*; estatico (∞), 632,0, 514,5, 488 nm.

$S_k (\infty \text{ nm})$						
Method	$\nu_1(a_1)$	$\nu_2(a_1)$	$\nu_3(a_1)$	$\nu_4(b_1)$	$\nu_5(b_1)$	$\nu_6(b_2)$
CC/SBK	183,13	9,46	10,77	107,08	1,41	0,36
CC/Stutt	180,89	10,41	10,14	107,84	1,2	0,27
CC/Sad	186,54	9,08	10,79	108,66	1,48	0,26
PB/SBK	176,97	8,98	8,82	103,01	0,36	0
PB/Stutt	183,38	9,7	8,54	108,28	1,06	0,28
PB/Sad	188,95	8,52	8,59	108,3	1,38	0,17
LB/SBK	201,27	8,79	10,35	95,29	2,39	0,76
LB/Stutt	201,87	9,55	9,89	95,78	2,17	0,63
LB/Sad	210,33	6,72	10,55	99,23	2,62	0,64
CB/SBK	178,3	9,5	9,1	101	1,13	0,24
CB/Stutt	177,13	10,67	8,77	102,28	0,91	0,18
CB/Sad	185,17	8,89	8,68	103,14	1,19	0,11
$S_k (1064,0 \text{ nm})$						
Method	$\nu_1(a_1)$	$\nu_2(a_1)$	$\nu_3(a_1)$	$\nu_4(b_1)$	$\nu_5(b_1)$	$\nu_6(b_2)$
CC/SBK	190,05	9,8	11	111,97	1,43	0,36
CC/Stutt	187,68	10,79	10,34	112,76	1,21	0,27
CC/Sad	193,52	9,43	11,02	113,57	1,49	0,26
PB/SBK	183,72	9,17	9,17	107,75	1,23	0,36
PB/Stutt	190,77	10,08	8,72	113,45	1,07	0,28
PB/Sad	196,53	8,86	8,77	113,44	1,4	0,17
LB/SBK	209,66	9,08	10,58	99,81	2,46	0,78
LB/Stutt	210,25	9,88	10,1	100,28	2,23	0,65
LB/Sad	219,44	6,93	10,79	104,06	2,7	0,65
CB/SBK	185,23	9,89	9,31	105,61	1,14	0,24
CB/Stutt	183,92	11,11	8,96	106,91	0,92	0,18
CB/Sad	192,41	9,25	8,87	107,91	1,2	0,1

Tabela E.8: Intensidade de Espalhamento Raman em $A^4 amu^{-1} sr^{-1}$ computada usando conjuntos de base pSBKJC e pStuttgart ao Sadlej-pVTZ nos níveis CCSD e DFT para molécula de CH_2O , onde, PB = PBE0, LB = LB94, CB = CAMB3LYP, Sad = Sadlej-pVTZ, Stutt = pStuttgart, SBK = pSBKJC e Exp = Experimental. As comprimentas de ondas de modos são $\nu_1(a_1) = 2865 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_2(a_1) = 1835 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_3(a_1) = 1518 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_4(b_1) = 2924 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_5(b_1) = 1252 \text{ cm}^{-1}$, e $\nu_6(b_2) = 1189 \text{ cm}^{-1}$ respectivamente. As propriedade Raman foi calculada usando varias freqüência de laser *ou seja*; estatico (∞), 632,0, 514,5, 488 nm. (Cont,...)

S_k (632, 8 nm)						
Method	$\nu_1(a_1)$	$\nu_2(a_1)$	$\nu_3(a_1)$	$\nu_4(b_1)$	$\nu_5(b_1)$	$\nu_6(b_2)$
CC/SBK	203,92	10,46	11,43	121,82	1,45	0,37
CC/Stut	201,28	11,54	10,73	122,64	1,23	0,28
CC/Sad	207,56	10,04	11,46	123,41	1,52	0,27
PB/SBK	197,24	9,88	9,55	117,29	1,25	0,37
PB/Stutt	205,7	10,86	9,05	123,91	1,1	0,29
PB/Sad	211,83	9,55	9,11	123,84	1,44	0,17
LB/SBK	226,6	9,67	11,02	108,91	2,59	0,81
LB/Stutt	227,14	10,53	10,51	109,36	2,36	0,67
LB/Sad	237,56	7,48	11,24	113,81	2,85	0,68
CB/SBK	199,14	10,67	9,7	114,9	1,15	0,24
CB/Stutt	197,55	12	9,32	116,24	0,93	0,18
CB/Sad	206,98	9,98	9,22	117,51	1,22	0,1
S_k (514, 5 nm)						
Method	$\nu_1(a_1)$	$\nu_2(a_1)$	$\nu_3(a_1)$	$\nu_4(b_1)$	$\nu_5(b_1)$	$\nu_6(b_2)$
CC/SBK	216,21	11,05	11,79	130,58	1,48	0,38
CC/Stut	213,32	12,19	11,05	131,42	1,25	0,28
CC/Sad	219,95	10,65	11,82	132,17	1,55	0,27
PB/SBK	209,22	10,52	9,87	125,79	1,27	0,37
PB/Stutt	219,08	11,55	9,33	133,29	1,13	0,29
PB/Sad	225,51	10,16	9,39	133,16	1,48	0,17
LB/SBK	241,73	10,18	11,38	117,01	2,72	0,84
LB/Stutt	242,24	11,09	10,84	117,44	2,47	0,69
LB/Sad	253,88	7,95	11,62	122,52	2,99	0,71
CB/SBK	211,5	11,38	10,03	123,16	1,17	0,23
CB/Stutt	209,66	12,79	9,62	124,53	0,94	0,17
CB/Sad	219,94	10,64	9,52	126,07	1,24	0,1

Tabela E.9: Intensidade de Espalhamento Raman em $A^4 amu^{-1} sr^{-1}$ computada usando conjuntos de base pSBKJC e pStuttgart ao Sadlej-pVTZ nos níveis CCSD e DFT para molécula de CH_2O , onde, PB = PBE0, LB = LB94, CB = CAMB3LYP, Sad = Sadlej-pVTZ, Stutt = pStuttgart, SBK = pSBKJC e Exp = Experimental. As comprimentas de ondas de modos são $\nu_1(a_1) = 2865 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_2(a_1) = 1835 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_3(a_1) = 1518 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_4(b_1) = 2924 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_5(b_1) = 1252 \text{ cm}^{-1}$, e $\nu_6(b_2) = 1189 \text{ cm}^{-1}$ respectivamente. As propriedade Raman foi calculada usando varias freqüência de laser *ou seja*; estatico (∞), 632,0, 514,5, 488 nm. (Cont,...)

S_k (488, 0 nm)						
Method	$\nu_1(a_1)$	$\nu_2(a_1)$	$\nu_3(a_1)$	$\nu_4(b_1)$	$\nu_5(b_1)$	$\nu_6(b_2)$
CC/SBK	220,53	11,26	11,91	133,67	1,48	0,38
CC/Stut	217,56	12,43	11,16	134,52	1,25	0,29
CC/Sad	224,33	10,81	11,95	135,25	1,56	0,27
PB/SBK	213,44	10,74	9,97	128,79	1,28	0,37
PB/Stutt	223,83	11,79	9,43	136,62	1,14	0,3
PB/Sad	230,36	10,39	9,49	136,47	1,49	0,17
LB/SBK	247,09	10,36	11,5	119,87	2,76	0,84
LB/Stutt	247,59	11,29	10,96	120,3	2,52	0,7
LB/Sad	259,68	8,11	11,75	125,61	3,04	0,72
CB/SBK	215,88	11,63	10,14	126,09	1,17	0,23
CB/Stutt	213,94	13,07	9,72	127,46	0,94	0,17
CB/Sad	224,53	10,87	9,62	129,1	1,24	0,1
S_k (362, 0 nm)						
Method	$\nu_1(a_1)$	$\nu_2(a_1)$	$\nu_3(a_1)$	$\nu_4(b_1)$	$\nu_5(b_1)$	$\nu_6(b_2)$
CC/SBK	258,69	13,08	12,88	160,97	1,54	0,4
CC/Stut	254,96	14,44	12,04	161,89	1,3	0,3
CC/Sad	262,78	12,61	12,94	162,48	1,63	0,29
PB/SBK	250,61	12,8	10,84	155,32	1,33	0,38
PB/Stutt	266,46	13,99	10,18	166,43	1,21	0,31
PB/Sad	273,79	12,39	10,25	166,06	1,6	0,18
LB/SBK	294,85	11,96	12,5	145,19	3,14	0,92
LB/Stutt	295,08	13,04	11,85	145,88	2,85	0,76
LB/Sad	311,67	9,56	12,81	153,05	3,46	0,79
CB/SBK	254,64	13,87	11,05	151,91	1,2	0,22
CB/Stutt	251,84	15,57	10,55	153,35	0,96	0,17
CB/Sad	265,29	12,97	10,44	155,99	1,28	0,1

Tabela E.10: Intensidade de Espalhamento Raman em $A^4 amu^{-1} sr^{-1}$ computada usando conjuntos de base pSBKJC e pStuttgart ao Sadlej-pVTZ nos níveis CCSD e DFT para molécula de CH_2O , onde, PB = PBE0, LB = LB94, CB = CAMB3LYP, Sad = Sadlej-pVTZ, Stutt = pStuttgart, SBK = pSBKJC e Exp = Experimental. As comprimentas de ondas de modos são $\nu_1(a_1) = 2865 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_2(a_1) = 1835 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_3(a_1) = 1518 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_4(b_1) = 2924 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_5(b_1) = 1252 \text{ cm}^{-1}$, e $\nu_6(b_2) = 1189 \text{ cm}^{-1}$ respectivamente. As propriedade Raman foi calculada usando varias freqüência de laser i, e estático (∞) e 1064, 632,0, 514,5, 488 nm. (Cont, ...)

S_k (337,0 nm)						
Métodos	$\nu_1(a_1)$	$\nu_2(a_1)$	$\nu_3(a_1)$	$\nu_4(b_1)$	$\nu_5(b_1)$	$\nu_6(b_2)$
CC/SBK	279,86	14,08	13,35	176,1	1,57	0,41
CC/Stutt	275,71	15,54	12,46	177,05	1,32	0,31
CC/Sad	284,07	13,59	13,43	177,54	1,66	0,3
PB/SBK	271,21	13,97	11,27	170,05	1,35	0,39
PB/Stutt	290,73	15,24	10,55	183,28	1,25	0,31
PB/Sad	298,42	13,55	10,61	182,75	1,66	0,18
LB/SBK	321,72	12,83	12,99	159,24	3,36	0,96
LB/Stutt	321,87	14,01	12,3	159,89	3,05	0,79
LB/Sad	341,05	10,4	13,33	168,38	3,7	0,83
CB/SBK	276,32	15,14	11,5	166,25	1,22	0,22
CB/Stutt	273,02	16,98	10,96	167,72	0,98	0,16
CB/Sad	288,18	14,18	10,84	171	1,3	0,09

Tabela E.11: Intensidade de Espalhamento Raman em $A^4 amu^{-1} sr^{-1}$ computada usando conjuntos de base pSBKJC e pStuttgart ao Sadlej-pVTZ nos níveis CCSD e DFT para molécula de C_2H_2 , onde, PB = PBE0, LB = LB94, CB = CAMB3LYP, Sad = Sadlej-pVTZ, Stutt = pStuttgart, SBK = pSBKJC e Exp = Experimental. As comprimentas de ondas de modos são $\nu_1(\sigma_g^+) = 3534 cm^{-1}$, $\nu_2(\sigma_g^+) = 2076 cm^{-1}$ e $\nu_3(\pi_g) = 630 cm^{-1}$, respectivamente. As propriedade Raman foi calculada usando varias frequência de laser *ou seja*; estatico (∞), 632,0, 514,5, 488 nm.

	S_k (∞ nm)			(1064, 0 nm)		
Métodos	$\nu_1(\sigma_g^+)$	$\nu_2(\sigma_g^+)$	$\nu_3(\pi_g)$	$\nu_1(\sigma_g^+)$	$\nu_2(\sigma_g^+)$	$\nu_3(\pi_g)$
CC/SBK	61,23	96,22	4,82	62,23	99,57	5,13
CC/Stutt	64,92	91,91	5,14	72,94	97,25	5,03
CC/Sad	66,51	96,43	5,38	67,68	99,8	5,69
PB/SBK	51,86	123,9	6,81	52,37	129,13	7,29
PB/Stutt	56,43	120,44	7,61	57,07	125,57	8,12
PB/Sad	58,24	125,05	8,25	58,95	130,44	8,79
LB/SBK	66,88	135,04	2,73	67,71	140,62	2,95
LB/Stutt	67,4	130,44	3,53	68,2	135,86	3,78
LB/Sad	84,22	111,87	2,5	85,67	116,38	2,68
CB/SBK	52,12	125,38	7,84	52,62	130,8	8,4
CB/Stutt	55,35	121,5	7,73	55,91	126,74	8,25
CB/Sad	58,86	126,36	8,31	59,61	131,89	8,88
	S_k (632, 8 nm)			(514, 5 nm)		
Métodos	$\nu_1(\sigma_g^+)$	$\nu_2(\sigma_g^+)$	$\nu_3(\pi_g)$	$\nu_1(\sigma_g^+)$	$\nu_2(\sigma_g^+)$	$\nu_3(\pi_g)$
CC/SBK	64,11	106,16	5,75	65,64	111,89	6,31
CC/Stutt	68,02	101,32	6,04	69,67	106,72	6,57
CC/Sad	69,88	106,45	6,31	71,69	112,21	6,86
PB/SBK	53,3	139,6	8,28	54,01	148,84	9,17
PB/Stutt	58,23	135,81	9,14	59,14	144,86	10,08
PB/Sad	60,26	141,22	9,9	61,29	150,74	10,9
LB/SBK	69,21	151,73	3,42	70,37	161,47	3,84
LB/Stutt	69,64	146,66	4,3	70,76	156,14	4,77
LB/Sad	88,38	125,32	3,04	90,58	133,12	3,37
CB/SBK	53,51	141,66	9,55	54,19	151,27	10,59
CB/Stutt	56,91	137,25	9,31	57,67	146,54	10,27
CB/Sad	60,98	142,97	10,02	62,06	152,78	11,06
Exp. ⁷⁶				65,3	125,5	4,5
Exp. ⁷⁶				75,6	125,5	4,2

Tabela E.12: Intensidade de Espalhamento Raman em $A^4 amu^{-1} sr^{-1}$ computada usando conjuntos de base pSBKJC e pStuttgart ao Sadlej-pVTZ nos níveis CCSD e DFT para molécula de C_2H_2 , onde, PB = PBE0, LB = LB94, CB = CAMB3LYP, Sad = Sadlej-pVTZ, Stutt = pStuttgart, SBK = pSBKJC e Exp = Experimental. As comprimentas de ondas de modos são $\nu_1(\sigma_g^+) = 3534 cm^{-1}$, $\nu_2(\sigma_g^+) = 2076 cm^{-1}$ e $\nu_3(\pi_g) = 630 cm^{-1}$, respectivamente. As propriedade Raman foi calculada usando varias freqüência de laser *ou seja*; estatico (∞), 632,0, 514,5, 488 nm. (Cont,...)

	S_k (488,0 nm)			(362,0 nm)		
Métodos	$\nu_1(\sigma_g^+)$	$\nu_2(\sigma_g^+)$	$\nu_3(\pi_g)$	$\nu_1(\sigma_g^+)$	$\nu_2(\sigma_g^+)$	$\nu_3(\pi_g)$
CC/SBK	66,15	113,88	6,51	70,15	130,82	8,27
CC/Stutt	70,23	108,6	6,76	83,01	126,44	7,69
CC/Sad	72,3	114,21	7,06	77,09	131,26	8,76
PB/SBK	54,24	152,09	9,49	55,59	180,24	13,11
PB/Stutt	59,44	148,04	10,41	61,62	175,82	13,41
PB/Sad	61,63	154,09	11,25	64,14	183,35	14,45
LB/SBK	70,75	164,89	3,99	73,46	194,38	5,36
LB/Stutt	71,12	159,46	4,94	73,67	188,17	6,44
LB/Sad	91,32	135,85	3,49	96,96	159,24	4,53
CB/SBK	54,41	154,65	10,96	55,94	184,26	14,35
CB/Stutt	57,92	149,81	10,61	59,68	178,39	13,71
CB/Sad	62,42	156,23	11,44	65,08	186,44	14,79

	S_k (337,0 nm)		
Métodos	$\nu_1(\sigma_g^+)$	$\nu_2(\sigma_g^+)$	$\nu_3(\pi_g)$
CC/SBK	72,03	139,76	9,25
CC/Stutt	85,44	134,7	8,49
CC/Sad	79,36	140,24	9,7
PB/SBK	56,24	195,69	14,87
PB/Stutt	62,56	190,96	15,10
^s PB/Sad	65,23	199,33	16,26
LB/SBK	74,58	210,23	6,14
LB/Stutt	74,70	203,61	7,28
LB/Sad	99,56	171,68	5,12
CB/SBK	56,56	200,47	16,28
CB/Stutt	60,39	194,02	15,46
CB/Sad	66,25	202,96	16,69

Apêndice F

INTESIDADES RAMAN DE HALOGÊNIOS DIATOMICOS

Tabela F.1: Intensidade de Espalhamento Raman em $A^4 amu^{-1} sr^{-1}$ computada usando conjuntos de base pSBKJC e pStuttgart ao Sadlej-pVTZ nos níveis CCSD e DFT para molécula de F_2 , Cl_2 , Br_2 , I_2 , ClF , $ClBr$ e BrF , onde, PB = PBE0, LB = LB94, CB = CAMB3LYP, Sad = Sadlej-pVTZ, Stutt = pStuttgart, SBK = pSBKJC e Exp = Experimental. As comprimentas de ondas de modos são $\nu_{F_2} = 1043 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{Cl_2} = 533 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{Br_2} = 311 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{I_2} = 210 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{BrF} = 765 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{ClF} = 431 \text{ cm}^{-1}$ e $\nu_{ClBr} = 667 \text{ cm}^{-1}$ respectivamente. As propriedade Raman foi calculada usando varias frequência de laser *ou seja*; estático (∞), 632,0, 514,5, 488 nm.

$S_k (\infty \text{ nm})$										
	F_2	Cl_2	Br_2	I_2	$ClBr$	ClF	ClI	IF	BrF	BrI
CC/SBK	5,22	16,13	10,50	11,34	14,99	13,68	20,44	11,34	15,30	12,33
CC/Stut	5,06	16,04	16,56	25,87	17,54	14,03	16,23	66,12	19,11	13,58
CC/Sad	5,54	18,15	12,54	13,39	16,74	14,35	12,24		15,42	14,50
CC/SBK	9,83	15,39	11,10	10,99	14,17	11,58	16,49	13,61	10,96	12,09
CC/Stut	10,07	18,08	17,35	32,49	16,20	12,23	14,22	18,38	13,87	16,30
CC/Sad	9,90	17,14	12,10	11,71	15,52	12,01	17,70	14,92	11,21	
CC/SBK	7,38	13,49	9,66	9,95	12,32	9,10	14,02	9,51	9,51	10,51
CC/Stut	7,30	15,51	13,28	20,88	14,31	9,54	11,84	12,60	10,05	11,45
CC/Sad	7,01	14,97	9,66	10,69	3,40	9,28	15,65	11,49	8,69	
CC/SBK	10,47	18,27	13,64	14,01	17,05	12,82	19,88	14,55	12,11	15,06
CC/Stut	10,72	21,30	19,84	43,09	18,87	13,60	17,09	18,38	14,97	20,19
CC/Sad	10,31	19,93	14,44	96,89	18,08	12,83	20,56	14,18	11,87	
$S_k (1064,0 \text{ nm})$										
	F_2	Cl_2	Br_2	I_2	$ClBr$	ClF	ClI	IF	BrF	BrI
CC/SBK	5,35	17,00	11,35	12,54	15,98	14,15	22,06	12,54	15,94	13,55
CC/Stut	5,18	16,94	18,57	30,06	18,96	14,51	17,65	84,51	19,88	16,45
CC/Sad	5,67	19,15	13,55	104,58	17,84	14,85	11,70	14,72	16,05	:
PB/SBK	10,10	16,27	12,08	12,26	15,15	11,97	17,84	14,33	11,40	13,39
PB/Stut	10,36	19,12	19,43	37,24	17,52	12,66	15,47	19,22	14,40	19,33
PB/Sad	96,85	18,15	13,16	12,98	12,44	19,13	10,17	15,70	11,66	
LB/SBK	7,57	14,33	10,71	11,55	13,30	9,40	15,36	10,01	10,01	11,98
LB/Stut	7,49	16,53	15,61	24,16	15,75	9,85	13,06	13,16	10,39	14,29
LB/Sad	7,20	15,98	10,71	12,30	14,55	9,61	17,18	12,10	9,05	

Tabela F.2: Intensidade de Espalhamento Raman em $A^4amu^{-1}sr^{-1}$ computada usando conjuntos de base pSBKJC e pStuttgart ao Sadlej-pVTZ nos níveis CCSD e DFT para molécula de F_2 , Cl_2 , Br_2 , I_2 , ClF , $ClBr$ e BrF , onde, PB = PBE0, LB = LB94, CB = CAMB3LYP, Sad = Sadlej-pVTZ, Stutt = pStuttgart, SBK = pSBKJC e Exp = Experimental. As comprimentas de ondas de modos são $\nu_{F_2} = 1043 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{Cl_2} = 533 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{Br_2} = 311 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{BrF} = 765 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{ClF} = 431 \text{ cm}^{-1}$ e $\nu_{ClBr} = 667 \text{ cm}^{-1}$ respectivamente. As propriedade Raman foi calculada usando varias freqüência de laser i, e estático (∞), 632,0, 514,5, 488 nm,

S_k (632,8 nm)

S_k (632,8 nm)

	F_2	Cl_2	Br_2	$ClBr$	ClF	BrF
CC/SBK	5,59	18,80	13,57	18,16	15,05	17,19
CC/Stut	5,43	18,99	31,91	23,66	15,46	21,42
CC/Sad	5,93	21,26	16,02	20,27	15,82	17,29
PB/SBK	10,61	18,16	15,40	17,55	12,74	12,25
PB/Stut	10,90	21,47	43,05	23,05	13,49	15,46
PB/Sad	10,69	20,34	16,45	19,19	13,26	12,54
LB/SBK	7,94	16,35	19,33	16,45	9,98	11,23
LB/Stut	7,87	19,17	290,67	26,04	10,47	11,08
LB/Sad	7,56	18,52	19,33	19,33	10,25	9,74
CB/SBK	11,32	21,59	18,39	21,05	14,15	13,57
CB/Stut	11,63	25,34	40,81	25,91	15,06	16,73
CB/Sad	11,16	23,71	19,45	22,36	14,20	13,31

S_k (514,5 nm)

S_k (488,0 nm)

	F_2	Cl_2	ClF	BrF	F_2	Cl_2	ClF	BrF
CC/SBK	5,79	20,53	15,83	18,28	5,86	21,20	16,09	18,66
CC/Stut	5,63	21,43	16,27	22,83	5,71	22,65	16,55	23,35
CC/Sad	6,16	23,34	16,65	18,37	6,23	24,17	16,94	18,75
PB/SBK	11,04	20,24	13,40	12,99	11,19	21,24	13,63	13,25
PB/Stut	11,37	24,59	14,21	16,47	11,53	26,50	14,46	16,89
PB/Sad	11,13	22,81	13,97	13,31	11,29	24,02	14,21	13,57
LB/SBK	8,24	19,51	10,48	12,03	8,35	21,94	10,65	12,23
LB/Stut	8,18	24,62	11,00	11,72	8,29	29,91	11,18	11,99
LB/Sad	7,86	24,70	10,80	10,38	7,97	34,54	10,99	10,82
CB/SBK	11,80	23,93	14,91	14,41	11,96	24,95	15,17	14,71
CB/Stut	12,14	28,69	15,89	17,83	12,32	30,52	16,18	18,27
CB/Sad	11,63	26,47	14,98	14,13	11,79	27,74	15,25	14,42

Apêndice G

DEPENDÊNCIA DE ${}^{\perp}S^n(\pi/2)$ COM A RELAÇÃO DE ENERGIA DE LASER

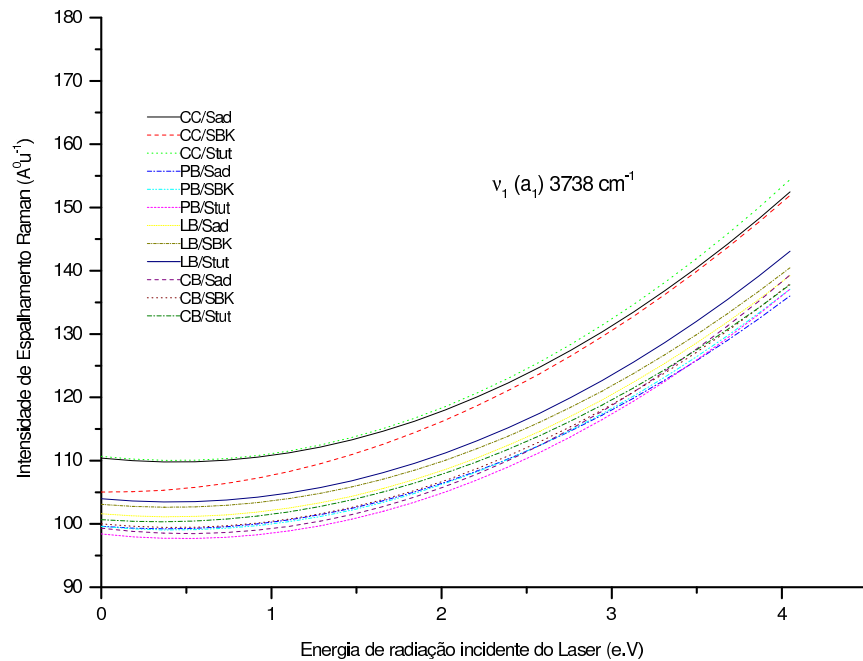


Figura G.1: Dependência das atividades de espalhamento Raman S_k para banda forte ($\nu_1 = 3738 \text{ cm}^{-1}$) de H_2O com à relação energia de radiação incidente $1\text{e.V} = 8065,5 \text{ cm}^{-1}$

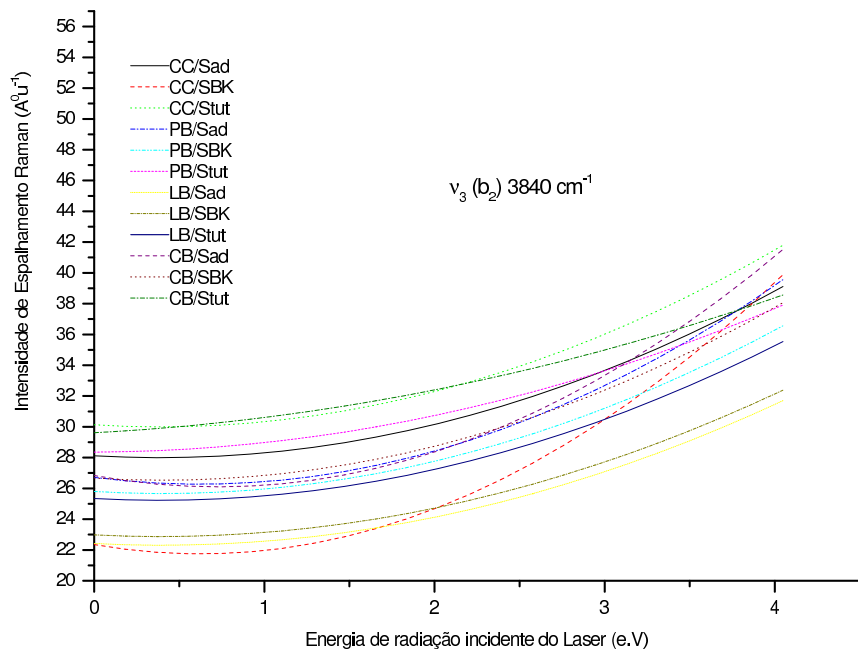


Figura G.2: Dependência das atividades de espalhamento Raman S_k para banda média ($\nu_3 = 3840 \text{ cm}^{-1}$) de H_2O com à relação energia de radiação incidente $1\text{e.V} = 8065,5 \text{ cm}^{-1}$

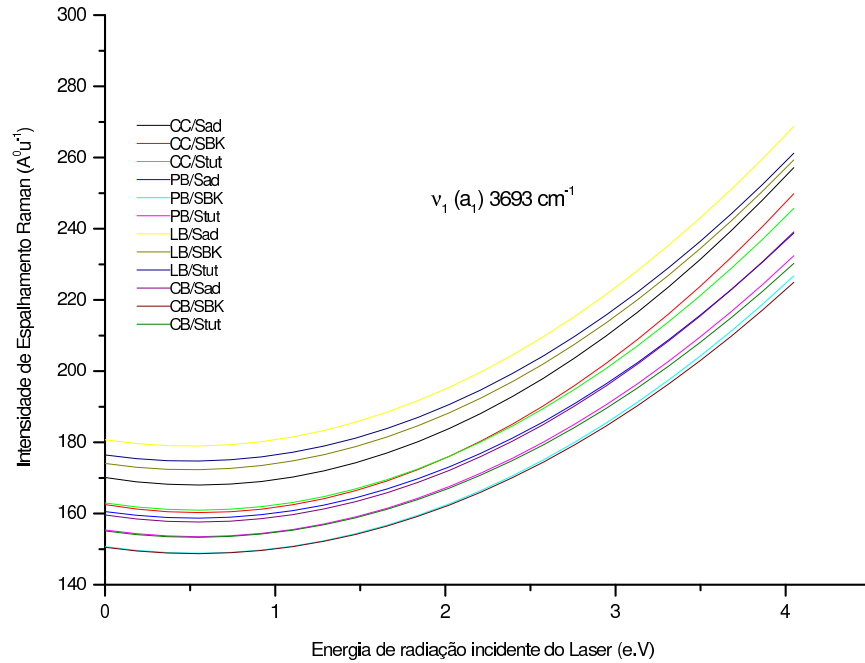


Figura G.3: Dependência das atividades de espalhamento Raman S_k para banda forte ($\nu_1 = 3693 \text{ cm}^{-1}$) de NH_3 com à relação energia de radiação incidente $1 \text{ e.V} = 8065,5 \text{ cm}^{-1}$

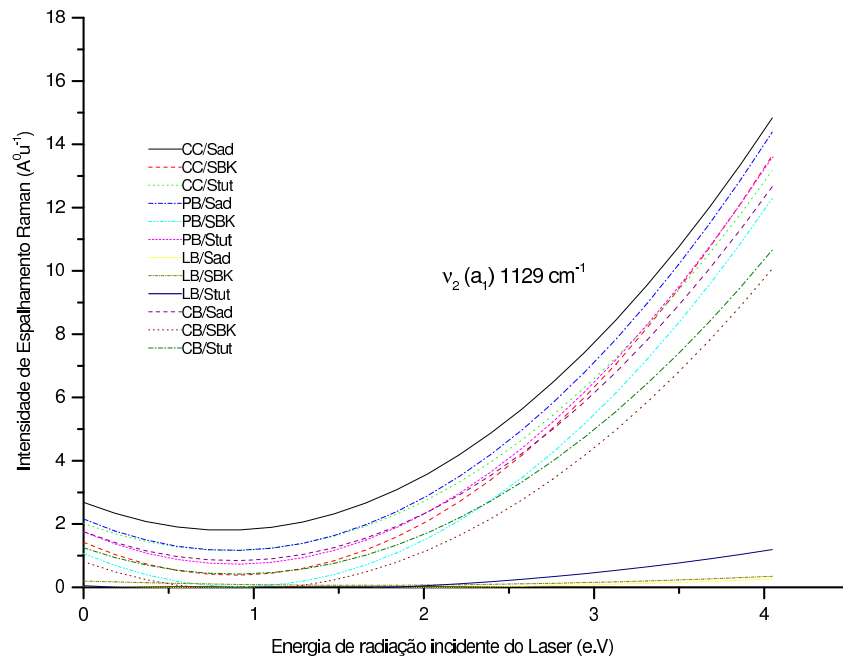


Figura G.4: Dependência das atividades de espalhamento Raman S_k para banda fraca ($\nu_2 = 1129 \text{ cm}^{-1}$) de NH_3 com à relação energia de radiação incidente $1 \text{ e.V} = 8065,5 \text{ cm}^{-1}$

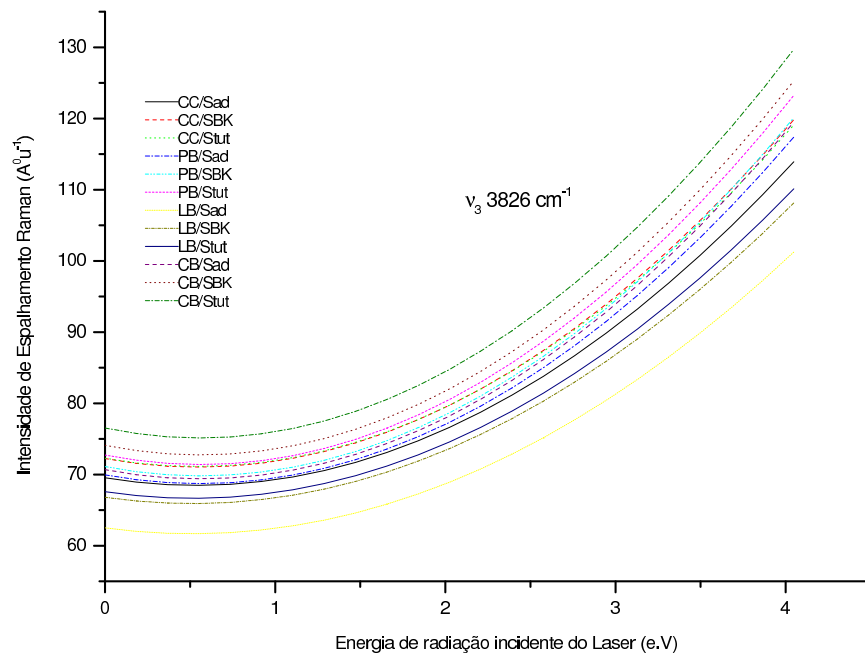


Figura G.5: Dependência das atividades de espalhamento Raman S_k para banda média ($\nu_3 = 3826 \text{ cm}^{-1}$) de NH_3 com à relação energia de radiação incidente $1 \text{ e.V} = 8065,5 \text{ cm}^{-1}$

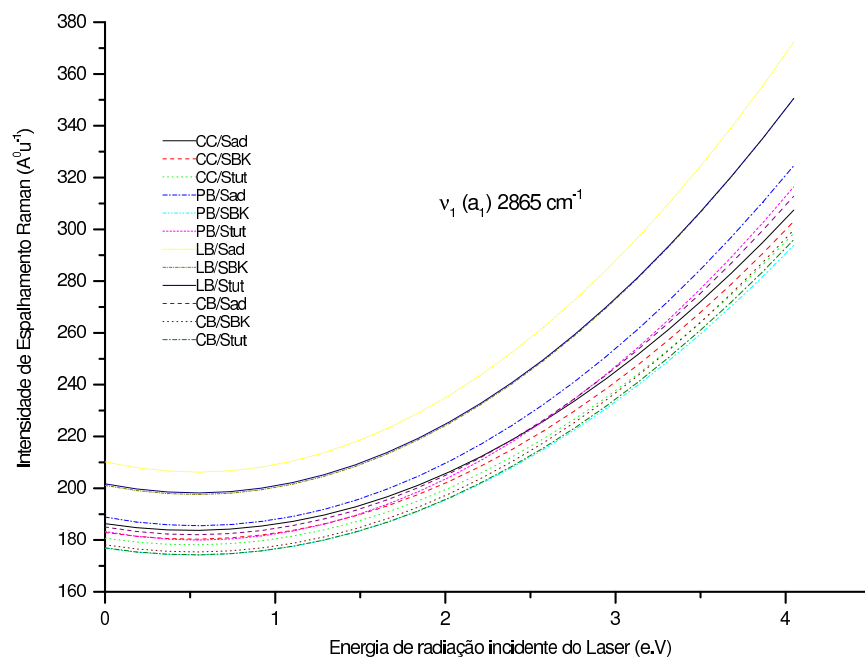


Figura G.6: Dependência das atividades de espalhamento Raman S_k para banda forte ($\nu_1 = 2865 \text{ cm}^{-1}$) de CH_2O com à relação energia de radiação incidente $1 \text{ e.V} = 8065,5 \text{ cm}^{-1}$

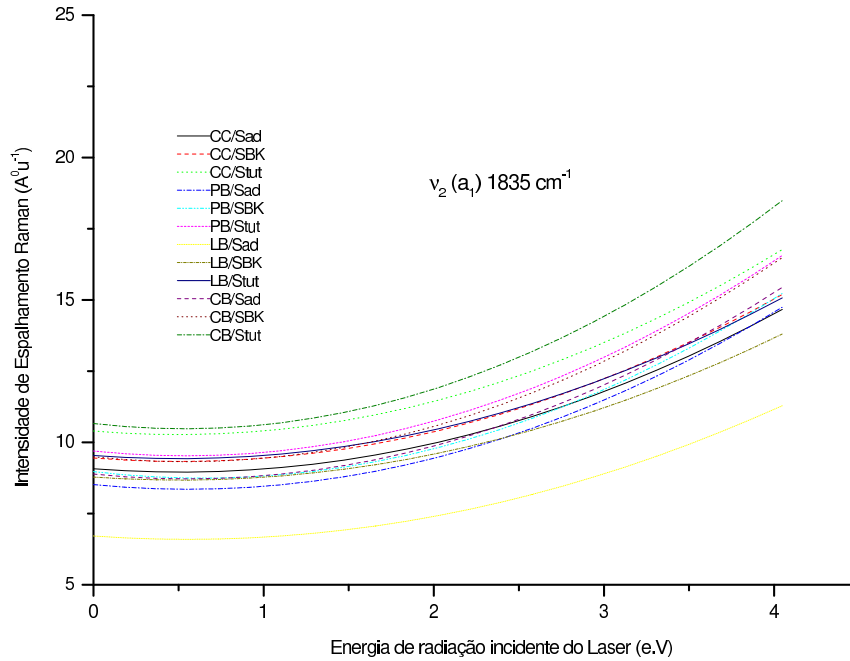


Figura G.7: Dependência das atividades de espalhamento Raman S_k para banda fraca ($\nu_2 = 1835\text{ cm}^{-1}$) de CH_2O com à relação energia de radiação incidente $1\text{ e.V} = 8065,5\text{ cm}^{-1}$

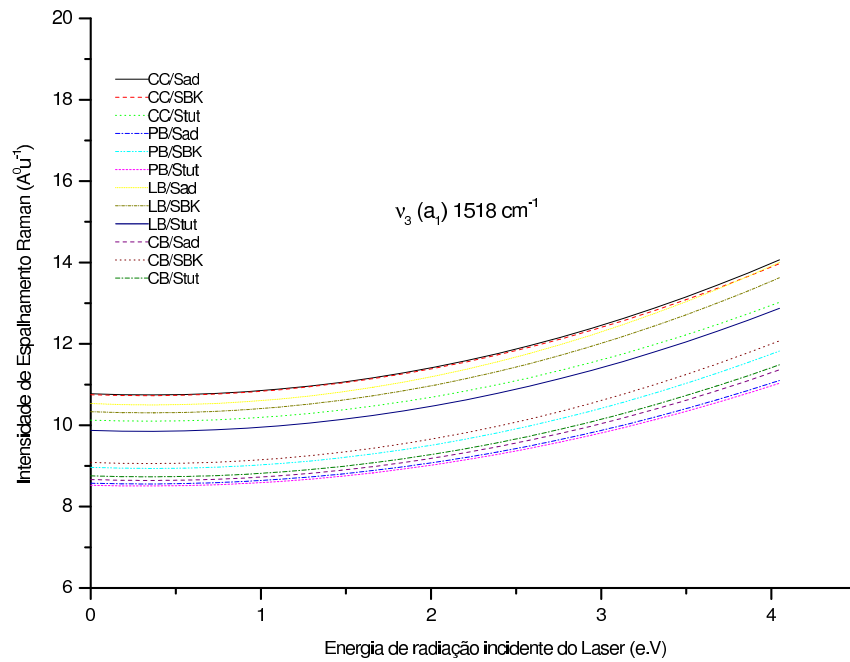


Figura G.8: Dependência das atividades de espalhamento Raman S_k para banda fraca ($\nu_3 = 1518\text{ cm}^{-1}$) de CH_2O com à relação energia de radiação incidente $1\text{ e.V} = 8065,5\text{ cm}^{-1}$

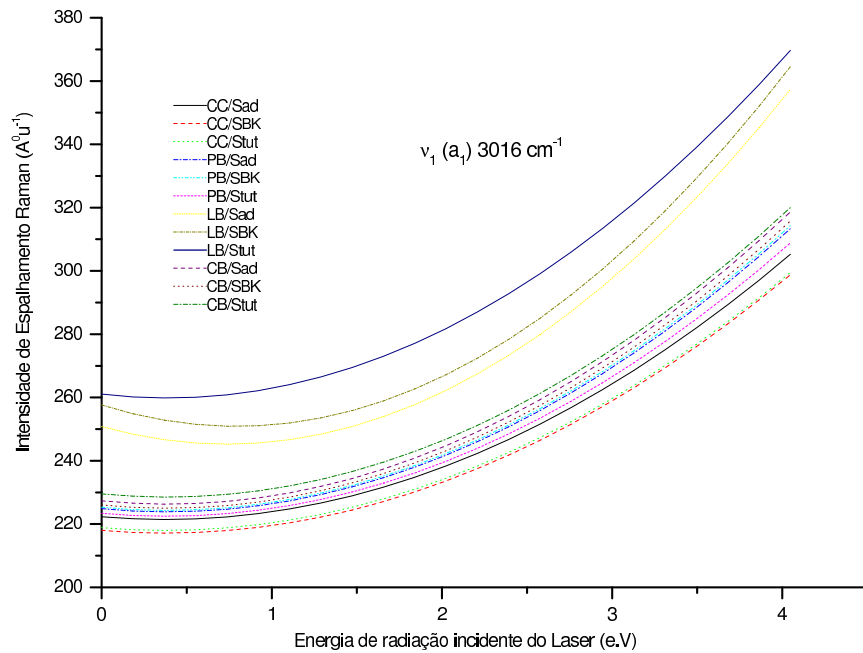


Figura G.9: Dependência das atividades de espalhamento Raman S_k para banda forte ($\nu_1 = 3016\text{ cm}^{-1}$) de CH_4 com à relação energia de radiação incidente $1e.V = 8065,5\text{ cm}^{-1}$

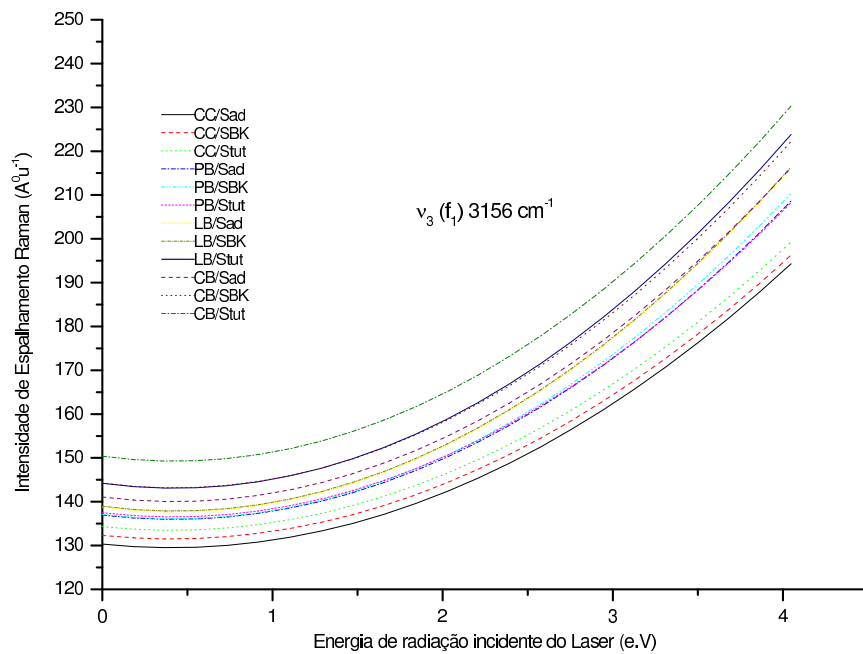


Figura G.10: Dependência das atividades de espalhamento Raman S_k para banda forte ($\nu_3 = 3156\text{ cm}^{-1}$) de CH_4 com à relação energia de radiação incidente $1e.V = 8065,5\text{ cm}^{-1}$

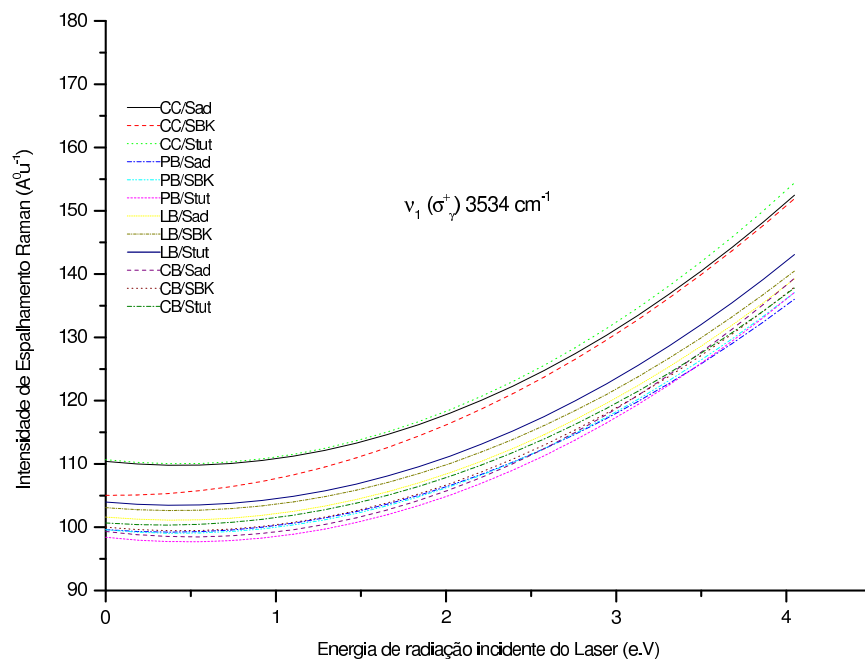


Figura G.11: Dependência das atividades de espalhamento Raman S_k para banda forte ($\nu_1 = 3534 \text{ cm}^{-1}$) de C_2H_2 com a relação energia de radiação incidente $1e.V = 8065,5 \text{ cm}^{-1}$

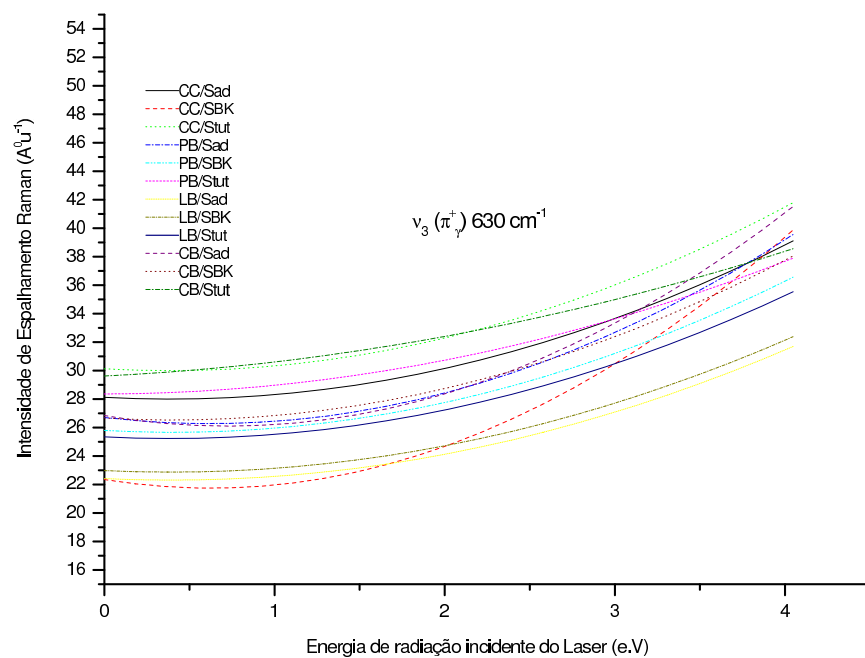


Figura G.12: Dependência das atividades de espalhamento Raman S_k para banda média ($\nu_3 = 630 \text{ cm}^{-1}$) de C_2H_2 com a relação energia de radiação incidente $1e.V = 8065,5 \text{ cm}^{-1}$

Apêndice H

ENERGIA DE EXCITAÇÃO DE PESTICIDAS

Tabela H.1: Energias de Excitação em *eV* calculada usando conjuntos de base pSBKJC ao Sadlej-pVTZ nos nível DFT para molécula de Heptacloro, Clordane, Dieldrin, Endrin e Endosulfan. Onde, PB = PBE0 e CB = CAMB3LYP, Sad = Sadlej-pVTZ, SBK = pSBKJC e Exp = Experimental.

Heptacloro					
PB/SBK	4,95	5,01	5,23	5,28	5,46
PB/Sad	4,88	5,14	5,18	5,35	5,50
CB/SBK	5,27	5,48	5,72	5,91	5,99
CB/Sad	5,24	5,61	5,83	5,92	6,02
Exp. ⁷⁹	4,86				
Clordane					
PB/SBK	5,03	5,73	6,11	6,12	6,21
PB/Sad	5,11	5,37	6,11	6,17	6,22
CB/SBK	5,46	5,88	6,56	6,68	6,92
CB/Sad	5,53	5,90	6,55	6,68	6,89
Exp. ⁷⁹	5,67				
Dieldrin					
PB/SBK	4,88	5,53	5,66	5,83	5,88
PB/Sad	4,87	5,53	5,63	5,84	5,90
CB/SBK	5,36	5,79	6,42	6,43	6,45
CB/Sad	5,35	5,82	6,38	6,40	6,44
Exp. ⁷⁹	5,69				
Endrin					
PB/SBK	4,76	5,59	5,60	5,92	6,12
PB/Sad	4,82	5,56	5,62	5,94	6,12
CB/SBK	5,24	5,79	6,01	6,51	6,60
CB/Sad	5,30	5,39	5,96	6,48	6,55
Exp. ⁷⁹	5,69				
Endosulfan					
PB/SBK	4,87	5,75	5,92	5,95	6,05
PB/Sad	4,93	5,69	5,92	5,99	6,00
CB/SBK	5,36	5,90	6,19	6,40	6,61
CB/Sad	5,14	5,90	6,55	6,68	6,89
Exp. ⁷⁹	4,51				

Tabela H.2: Energias de Excitação em eV calculada usando conjuntos de base pSBKJC ao Sadlej-pVTZ nos nível DFT para molécula de DDT, TDE, Perthane, Metoxicloro, Dicofol e Tetradifon. Onde, PB = PBE0 e CB = CAMB3LYP, Sad = Sadlej-pVTZ, SBK = pSBKJC e Exp = Experimental.

DDT					
PB/SBK	4,75	4,96	5,02	5,17	5,24
PB/Sad	4,84	5,00	5,06	5,28	5,39
CB/SBK	5,15	5,18	5,25	5,53	5,57
CB/Sad	5,14	5,17	5,42	5,76	5,98
Exp. ⁷⁹	5,26	6,53			
TDE					
PB/SBK	5,23	5,30	5,40	5,60	5,72
PB/Sad	5,01	5,12	5,29	5,48	5,60
CB/SBK	5,35	5,40	5,68	5,86	6,23
CB/Sad	5,14	5,21	5,61	5,77	6,22
Exp. ⁷⁹	4,94	5,25			
Perthane					
PB/SBK	5,28	5,29	5,41	5,78	5,80
PB/Sad	5,11	5,18	5,28	5,68	5,70
CB/SBK	5,40	5,44	5,67	6,02	6,24
CB/Sad	5,23	5,28	5,58	5,92	6,16
Exp. ⁷⁹	4,51	4,64	5,44	6,36	
Metoxicloro					
PB/SBK	4,49	4,88	5,06	5,07	5,33
PB/Sad	4,46	4,82	4,87	4,92	5,22
CB/SBK	5,20	5,22	5,30	5,68	5,71
CB/Sad	4,98	5,04	5,23	5,63	5,65
Exp. ⁷⁹	4,35	4,48	5,28	5,44	6,27
Dicofol					
PB/SBK	4,88	5,05	5,14	5,25	5,43
PB/Sad	4,92	5,01	5,08	5,19	5,38
CB/SBK	5,27	5,31	5,56	5,85	5,97
CB/Sad	5,15	5,20	5,53	5,77	5,97
Exp. ⁷⁹	5,69				
Tetradifon					
PB/SBK	4,87	5,11	5,20	5,31	5,33
PB/Sad	4,66	4,94	5,09	5,23	5,35
CB/SBK	5,06	5,32	5,53	5,68	5,83
CB/Sad	4,87	5,19	5,32	5,57	5,85
Exp. ⁷⁹	5,82				

Apêndice I

ATIVIDADES DE ESPALHAMENTO RAMAN DE PESTICIDAS

I.1 COMPARAÇÕES ENTRE FREQUÊNCIAS DE RAMAN EXPERIMENTAIS E COMPUTADAS

Tabela I.1: Frequências Experimentais e calculados em cm^{-1} de Raman para moléculas de DDT, TDE, Perthane Metoxicloro

DDT		TDE (DDD)		Perthane		Metoxicloro	
Exp	Comp.	Exp.	Comp.	Exp.	Comp.	Exp.	Comp.
	3232 vs		3226 s		3201 m		3228 s
	3215 vs		3202 s		3181 s		3209 s
	3201 s		3188 s		3163 m		3162 w, sh
3190 vw			3154 m		3147 m		3150 m
	3168 m	3064 vs			3114 s		3134 m
	3161 m, sh		3056 w		3103 m, sh	3079 m	
3150 vw		2986 w			3090 s	3064 w	3064 m
3109 vw		2928 w			3066 m	3057 w	3057 m, sh
3052 m		2568 vw, br		3054 s			3042 w
	3047 m		1647 vs		3047 vw	3014 w, br	
2918 m			1620 m	3037 m, sh			2995 s
	1645 vs	1592 vs			3028 vs	2987 w	
	1621 w		1519 vw	3012 m		2970 vw	
1592 vs			1361 m	2965 vw, br		2957 vw	
	1517 w		1323 vw	2960 w		2943 vw	
	1435 vw		1301 m	2932 m		2904 w	
	1362 vw, sh		1229 vw	2908 w, br		2857 vw	
	1354 vw	1210 m		2967 m		2837 w	
	1320 vw		1198 s		1664 vs	2822 vw	
	1297 vw	1185 s			1622 m		1667 vs
	1260 w		1128 m, sh	1610s			1624 s
1243 vw			1111 vs		1485 vw	1611 s	
	1211 w		1027 vs		1465 w	1588 w	
	1195 s		1014 s, sh		1454 w		1548 s
1193 m		1107 vw, sh		1451 w, sh			1480 vw
1174 m		1088 s		1445 w	1449 w	1461 vw, br	
1112 w		1045 m			1396 vw		1456 m
	1131 w	1015 w			1369 m	1449 vw, br	
	1112 vs				1357 w, sh	1420 vw, br	
1094 s					1345 w		1380 m
	1026 vw			1327 w, br		1337 vw	
1019 wv		881 w	990 m		1321 vw		1336 w
	1013 w	862 m	969 vw		1269 m	1308 w	
998 w			894 m		1236 m		1305 w
	982 w				1210 s		1288 m
	969 vw	833 vw		1198 m, sh		1278 w	
	906 m		854 vs	1182 s			1264 m
	857 m	810 s	839 w, sh		1138 w	1250 w	
896 w		796 m	817 w		1076 m		1219 w
852 w		755 w		1067 m			1199 s
	842 w, sh				1061 w	1178 s	
	827 m	739 m			1049 w		1136 w
824 vs			747 vs	1044 w, br		1109 vw, br	
811 w					1031 vs		1072 w
781 w		671 m	713 vs		981 s	1035 vw, br	
	771 w			969 w			1025 m
768 w			684 w		966 m, sh	1009 w	

Tabela I.2: Frequências Experimentais e calculados em cm^{-1} de Raman para moléculas de DDT, TDE, Perthane e Metoxicloro (Cont....)

DDT		TDE (DDD)		Perthane		Metoxicloro	
Exp	Comp.	Exp.	Comp.	Exp.	Comp.	Exp.	Comp.
	756 vw	634 m	660 w		897 vs		1005 s
	747 vw		640 s	882 w			982 m
729 w		534 m		856 m			957 vw
	724 vw		590 s		845 s		906 m
711 vw			529 s		827 s	893 w	
687 w		479 vw	508 m	813 s		885 w	
	679 m		454 m		787 vs		857 m
	658 w	431 m		776 w		850 m	
648 m			422 s		771 s, sh		845 w, sh
	640 w	354 vs	329 m	756 w, br		832 w	
628 w					751 s		827 w
	618 vw	303 s	290 w	734 w, br		817 w	
614 w					721 vw		807 s
	535 vw	242 m			701 vw	798 m	
524 w			212 vw, sh	695 w			767 vs
	518 vw, br		205 vw		651 m	745 m	
462 w		199 m		640 m			739 w
	460 vw	165 vw			612 s		730 w, sh
434 w		108 m		600 vs, br		711 w, br	
	420 vw				560 s		705 vw
394 vs					535 m		671 s
	390 w				521 w	664 w	
352 m				454 w			646 vw
	350 vw				451 w	634 w	
	336 vw			426 w, br			620 vw
326 m					418 s	618 w	
	319 vw				384 vw		591 m
313 m					384 vw	575 vw	
	304 vw, sh				369 m		564 vw
294 m					348 vw	556 vw, br	
	291 vw			323 s			534 m
	279 vw, sh				320 vw	529 w	
210 m					279 vw	465 vw, br	
	204 vw				258 vw		463 w
196 m				243 w			432 s
156 m					241 vw	403 s	
					212 vw		402 w
				215 m			360 vw
				204 m		355 m	
							314 w
						297 s	297 vw
							285 vw
						271 vw, br	
							261 vw
						215 vw	
						189 vw, br	

Tabela I.3: Frequências Experimentais e calculados em cm^{-1} de Raman para moléculas de Tetradifon, Heptacloro, Chlordan e Dieldrin

Tetradifon		Heptacloro		Chlordan		Dieldrin	
Exp	Comp.	Exp.	Comp.	Exp.	Comp.	Exp.	Comp.
Tetradifon	PBE0	Heptachlor	PB	Chlordane	CB/PB	Dieldrin	PBE0
	3239 s		3244 vs		3145 vs		3253 s
	3223 m		3222 s		3126 s		3155 s
	3206 s	3158 vw, br			3115 s, sh		3098 vs
	3192 m	3141 vw, br			3098 s		3085 s, sh
3169 vw, br			3121 s	3077 w, br		3060 m	
3084 m		3089 vw, sh			3064 s		3049 s
2983 m			3085 s	2987 m		3034 w, br	
2970 m		3075 vs		2945 m, br			3015 s
2961 m			3064 s	2874 w		3000 m, br	
	1624 vs		1693 s		1655 vs	2974 m	
1611 s			1663 vs		1461 vw	2941 m	
	1608 s	1579 vs		1639 vw, br			1661 s
	1576 m	1567 vs		1598 m		1597 m	
	1497 vw	1538 s		1570 w, sh			1490 w
	1462 vs	1475 vs, br		1445 vw, br			1472 w
	1418 vw	1411 vw, br			1362 vw	1463 vw	
	1350 s	1385 vw, br			1353 vw, sh		1447 w
	1319 m		1384 w	1320 vw, br		1367 w	
	1301 vw		1348 vw		1318 vw		1365 w
1292 w, br		1337 m		1295 vw, br		1329 vw	
1265 w, br			1317 w		1287 vw	1291 vw	
	1264 vw	1311 w, sh			1258 w		1290 w
	1243 w	1299 vw		1242 vw, sh		1273 vw	
1226 m			1293 vw		1240 vw		1268 w
1205 w, br		1258 w	1258 vw	1226 vw		1244 vw	
	1185 vw	1242 w			1224 vw	1226 vw	
	1163 s		1233 w	1207 vw, br		1199 w	
	1124 m		1209 w	1173 vw, br			1181 w
1117 m			1161 s		1160 w		1163 vw
	1103 s	1160 vs		1148 vw, br			1142 vw
1086 w			1133 w		1132 vw		1110 w
	1071 m	1116 m		1110 vw, br		1102 w	
1069 w			1115 w		1107 w	1089 w	
1060 vw, br		1089 vs			1085 w		1088 vw
	1040 m		1078 w	1077 vw, br		1074 w	
1018 m			1063 w		1068 vw		1055 vw
	1017 m	1056 m			1026 m	1052 w	
992 m			1038 m	1024 w			1037 vw
	991 w	1014 w, br		999 vw, br			1021 vw, sh
966 vw, br			1006 m		985 vw	1018 m	
947 vw. Br			986 w	983 vw, br			1008 w
	945 vw		950 w		953 vw	1006 m	
913 vw, sh			910 vw	949 vw, br		992 w	
899 m		903 w			934 vw		980 vw

Tabela I.4: Frequências Experimentais e calculados em cm^{-1} de Raman para moléculas de Tetradifon, Heptacloro, Chlordan e Dieldrin (cont....)

Tetradifon		Heptacloro		Chlordan		Dieldrin	
Exp	Comp.	Exp.	Comp.	Exp.	Comp.	Exp.	Comp.
	897 w		880 w		917 vw		960 w
	862 m	877 m		910 w, br		915 ms	
848 w			846 vw		891 m		896 w
	843 w	830 w			856 vw	880 w	
828 w			820 w	850 vw			872 w
786 ms			789 vw		824 vw	846 w	
767 w			762 w	823 vw		829 w	
	752 m	758 s		786 w			818 vw
736 m			720 w	751 vw	751 vw	810 w	
	722 m	688 s		738 vw, br			798 w
696 vw, br			675 w		723 vw	783 w	
	691 vs	659 m		715 vw, br			753 vw
679 vw, br		626 s		699 vw			734 vw
656 w			623 w		694 w	704 w	
	629 m, br		610 vw, sh	655 vw		680 vw, br	
	572 w, sh	589 m			654 vw		676 w
	555 s	577 w, sh			627 vw		609 vw
550 w, br			532 vw	618 vw, br		608 vw	
	518 vs	530 m		602 vw			594 vw
523 w, br		494 vw			595 mw	574 w	
	494 w	474 m		559 vw		518 w	
448 ms			461 vw		536 w		515 vw
	469 w		441 w	523 vw, br		487 w	
	444 w	440 vw			519 vw, sh		459 w
	420 m	416 m		446 vw		427 vw	
	407 w, sh		404 w		418 vw, br		418 w
396 vs		378 s		396 s		396 s	
373 s			350 vw		395 m	375 s	
	366 m	339 vs		385 s, br			368 w
340 s		320 w, sh		373 s		352 vs	
	336 w	298 s			367 w		342 w
300 vw, br		288 w, sh			351 w	322 s	
	314 vw		269 w	344 s			302 vw
272 w		257 vs			341 vw, sh	274 w	274 vw
	290 w		249 vw		327 w		258 vw
254 vw			230 vw	323 m, sh		254 s	
	274 vw	220 m		305 m, sh			213 vw
	249 m	199 s			297 vw	196 vw	
	231 w	129 m			267 w	165 s	
224 s		68 s		266 mw, sh		146 s	
	210 m			238 m			
166 s					223 w		
145 s				221 m			
				159 m			
				136 m			

Tabela I.5: Frequências Experimentais e calculados em cm^{-1} de Raman para moléculas de Endrin, Dicofolo, Endosulfan

Endrin		Dicofol		Endosulfan	
Exp	Comp.	Exp.	Comp.	Exp.	Comp.
	3264 s		3786 w		3134 s
	3171 vs	3546 w			3121 m, sh
	3143 vs	3533 w			3074 vs
	3104 s		3240 vs	2993 m	
	3088 m		3219 vs	2959 ms	
3064 w			3196 s	2937 m	
	3052 vs	3082 s		2889 w, br	
3014 w, br		3066 m, sh			1664 s
2991 w, sh		1663 w		1603 s	
2983 m			1643 s		1483 m
2966 w			1617 m	1481 vw, br	
	1656 s	1589 vs			1466 m
1599 m			1516 s	1452 w, br	
	1494 w		1428 vs		1404 s
1455 vw, br			1319 vs	1379 vw	
	1412 w	1308 vw, br			1362 m
	1390 m		1210 vs		1353 m, sh
1372 vw, br		1187 m		1329 vw, br	
1354 vw, br			1180 m		1308 w. sh
1338 vw, br		1164 m			1290 s
	1316 vw, sh		1140 vs		1266 s
	1306 vw		1114 vs		1245 m
	1281 vw	1096 vs		1230 vw, br	
	1267 vw, sh		1076 vw		1225 w
	1254 vw		1024 vs	1188 mw	
1231 w		1015 w, br			1170 w
	1220 m		991 s	1165 vw	
	1195 vw	989 w, br		1145 vw	
	1181 w		952 m		1119 w
1172 w		947 vw, br			1095 w
	1154 vw		930 vw	1094 w	
1135 w		918 w		1068 vw, br	
	1127 s		846 vs		1050 ms
1112 w		832 w, br		1028 mw	
	1109 vw	814 w, br			1027 mw
1086 vw			801 s		988 s
	1074 m		772 ms	986 vw, br	
	1052 w, sh	771 m		956 w	
	1052 w, sh		752 s	912 m	
1044 vw, br		732 m			893 w
	1040 w		731 vs		863 w
1006 vw, br	1006 vw, sh		707 vw	856 w	
	991 w	682 m		783 w	

Tabela I.6: Frequências Experimentais e calculados em cm^{-1} de Raman para moléculas de Endrin, Dicofolo, Endosulfan (cont....)

Endrin		Dicofol		Endosulfan	
Exp	Comp.	Exp.	Comp.	Exp.	Comp.
981 w			680 vs		779 w
951 w			644 s	749 s	
944 w		631 m			701 w
	932 w	573 w		692 m	
	921 vw, sh		570 vs	675 w, sh, br	
	905 w	535 w			672 vw
904 m			510 s	620 mw	
885 w		500 w			600 mw
	872 vw, sh		470 s	587 w	
847 w		447 w			554 vw
	861 w		423 s	535 w	
	819 w	403 s			541 vw
801 vw			387 m		494 w
793 vw		379 vw		476 w	
	782 m	369 w		462 w	
748 vw			354 vs	436 w	
716 w		332 vw			433 w
	662 m		329 vs		411 w
	618 w	303 m		400 vs	400 w sh
580 w			294 s, sh		382 w
560 w		287 s		371 vs	
	543 vw		278 vs		369 w
522 w		261 nw			349 m
	474 vw	208 s		342 vs	
466 vw, br			201 vs		320 vw
456 vw			144 vs	313 m	
	436 w		111 s		299 w
403 s		104 s			288 w sh
	371 w		77 vs	285 m	
370 vw, sh					262 w
362 vs				239 s	
	348 m				247 w
	330 vw				234 w
326 m					213 vw
307 w					190 vw
	299 w			178 w	
	276 w				163 w
224 m				162 vs	
	211 vw				144 vw
190 w				140 vs	
159 s				94 w sh	
142 w				70 mw	
127 w					55 vw
104 s					

Apêndice J

DEPENDÊNCIA DE ${}^{\perp}S^n(\pi/2)$ COM A RELAÇÃO DE ENERGIA DE LASER

Tabela J.1: Razoes das intenidades das bandas selecionadas observadas em TDE, Tetradifon, Heptachlor, Chlordane, Endrin e Endosulfan utilizando o metodo pSBKJC/PBE0, Os espectros foram adquiridos no modo estatico e excitados a radiacao de 1064, 632, 514 e 488 nm. A mudanca nas bandas de intensidade com as frquencias de excitacao entre dinamica e estática

	Modos (cm^{-1})	I_{1064}/I_{static}	I_{632}/I_{static}	I_{514}/I_{static}	I_{488}/I_{static}
TDE	$\nu_{CCaromatic}$ 1645	1,04	1,11	1,19	1,22
TDE	ν_{C-Cst} 1109	1,11	1,36	1,63	1,74
TDE	ν_{C-Cst} 1028	1,06	1,19	1,32	1,37
TDE	$\nu_{Ringact}$ 748	1,09	1,30	1,51	1,60
TDE	ν_{C-Cl} 423	1,09	1,29	1,49	1,57
Tetradifon	$\nu_{CCaromatic}$ 1624	1,11	1,38	1,69	1,81
Tetradifon	ν_{C-Hdef} 1462	1,08	1,26	1,43	1,50
Tetradifon	ν_{C-Cst} 1163	1,13	1,46	1,85	2,02
Tetradifon	$\nu_{Ringbreath}$ 1102	1,16	1,58	2,07	2,27
Tetradifon	ν_{C-Cst} 1071	1,13	1,46	1,85	2,02
Tetradifon	$\nu_{Ringact}$ 691	1,08	1,28	1,48	1,56
Tetradifon	ν_{C-Clst} 518	1,10	1,33	1,57	1,67
Tetradifon	ν_{C-Clst} 418	1,14	1,46	1,82	1,96
Hepthachlor	$\nu_{C=Cst}$ 1693	1,11	1,38	1,66	1,77
Hepthachlor	$\nu_{C=Cst}$ 1663	1,23	1,86	2,65	2,99
Hepthachlor	ν_{C-Hdef} 1317	1,08	1,26	1,45	1,52
Hepthachlor	ν_{C-Cst} 1209	1,06	1,19	1,32	1,37
Hepthachlor	ν_{C-Cst} 1008	1,09	1,29	1,51	1,60
Hepthachlor	ν_{C-Cst} 950	1,10	1,34	1,60	1,71
Hepthachlor	ν_{C-Hdef} 820	1,09	1,29	1,50	1,59
Hepthachlor	$\nu_{Ringact}$ 404	1,06	1,20	1,33	1,38
Chlordane	$\nu_{C=Cst}$ 1654	1,17	1,57	2,03	2,23
Chlordane	ν_{C-Cst} 1028	1,05	1,15	1,25	1,28
Chlordane	$\nu_{Ringact}$ 891	1,06	1,17	1,28	1,31
Chlordane	ν_{C-Clst} 694	1,06	1,18	1,30	1,34
Chlordane	ν_{C-Clst} 595	1,03	1,09	1,14	1,16
Endrin	ν_{C-Hst} 3171	1,03	1,10	1,16	1,18
Endrin	ν_{C-Hst} 3144	1,03	1,10	1,16	1,18
Endrin	$\nu_{C=Cst}$ 1656	1,25	1,89	2,81	3,00
Endrin	ν_{C-Cst} 1127	1,04	1,12	1,19	1,21
Endrin	$\nu_{Ringact}$ 818	1,04	1,12	1,19	1,21
Endrin	ν_{C-Clst} 436	1,04	1,13	1,21	1,24
Endosulfan	$\nu_{C=Cst}$ 1664	1,24	1,85	2,58	2,89
Endosulfan	ν_{C-Cst} 1225	1,04	1,12	1,20	1,22
Endosulfan	ν_{C-Ost} 701	1,06	1,20	1,32	1,37
Endosulfan	ν_{S-O} 635	1,07	1,23	1,37	1,43
Endosulfan	ν_{C-Clst} 600	1,07	1,23	1,38	1,44
Endosulfan	$\nu_{Ringact}$ 349	1,04	1,112	1,19	1,21

Tabela J.2: Razoes das intenidades das bandas selecionadas observadas em Perthan, DDT, Methoxychlor, Dicofol, and Dieldrin utilizando o metodo pSBKJC/PBE0, Os espectros foram adquiridos no modo estatico e excitados a radiacao de 1064, 632, 514 e 488 nm. A mudanca nas bandas de intensidade com as frquencias de excitacao entre dinamica e estaica

	Modos (cm^{-1})	I_{1064}/I_{static}	I_{632}/I_{static}	I_{514}/I_{static}	I_{488}/I_{static}
Dieldrin	$\nu_{C=C}$ 1661	1,18	1,64	2,18	2,40
Dieldrin	ν_{C-C} 1181	1,13	1,45	1,79	1,92
Dieldrin	$\nu_{ringbreath}$ 1142	1,13	1,44	1,80	1,95
Dieldrin	ν_{COC} 851	1,14	1,46	1,79	1,92
Dieldrin	ν_{C-Cl} 660	1,14	1,45	1,79	1,92
Perthane	$\nu_{C=C}$ 1667	1,16	1,55	2,01	2,20
Perthane	δ_{C-H} 1488	1,12	1,41	1,73	1,86
Perthane	δ_{C-H} 1350	1,15	1,52	1,92	2,08
Perthane	ν_{C-C} 1193	1,18	1,63	2,17	2,40
Perthane	ν_{C-C} 1137	1,13	1,47	1,88	2,06
Perthane	$\nu_{ringbreath}$ 984	1,15	1,50	1,90	2,06
Perthane	ν_{C-Cl} 560	1,13	1,50	1,98	2,19
Perthane	ν_{C-Cl} 415	1,13	1,43	1,75	1,89
DDT	$\nu_{C=C}$ 1646	1,21	1,76	2,45	2,75
DDT	δ_{C-H} 1434	1,11	1,37	1,65	1,77
DDT	ν_{C-C} 1200	1,20	1,77	2,53	2,88
DDT	ν_{C-C-C} 1194	1,17	1,59	2,09	2,30
DDT	$\nu_{ringbreath}$ 1110	1,19	1,68	2,26	2,49
DDT	δ_{C-H} 841	1,11	1,38	1,67	1,79
DDT	$\delta_{ringactivity}$ 518	1,12	1,41	1,75	1,89
DDT	ν_{C-Cl} 390	1,08	1,28	1,49	1,58
Dicofol	$\nu_{C=C}$ 1645	1,03	1,29	1,83	2,13
Dicofol	δ_{C-H} 1204	1,11	1,39	1,70	1,83
Dicofol	ν_{C-C} 1180	1,11	1,37	1,64	1,75
Dicofol	ν_{C-C} 845	1,10	1,33	1,59	1,69
Dicofol	$\delta_{ringactivity}$ 769	1,08	1,26	1,44	1,51
Dicofol	ν_{C-Cl} 423	1,10	1,32	1,56	1,66
Methoxychlor	$\nu_{C=C}$ 1665	1,16	1,59	2,17	2,44
Methoxychlor	δ_{C-H} 1465	1,10	1,50	2,19	2,55
Methoxychlor	δ_{C-H} 1368	1,15	1,72	2,64	3,10
Methoxychlor	ν_{C-O} 1287	1,18	1,63	2,18	2,41
Methoxychlor	ν_{C-C} 1195	1,13	1,76	2,91	3,51
Methoxychlor	ν_{C-C} 1005	1,13	1,48	1,92	2,12
Methoxychlor	δ_{C-H} 862	1,14	1,53	2,06	2,31
Methoxychlor	$\delta_{ringactivity}$ 767	1,21	1,76	2,47	2,78
Methoxychlor	ν_{C-Cl} 620	1,13	1,46	1,87	2,05
Methoxychlor	ν_{C-Cl} 591	1,15	1,52	1,97	2,16
Methoxychlor	ν_{C-Cl} 240	1,17	1,76	2,67	3,11

Tabela J.3: Razoes das intenidades das bandas selecionadas observadas em Perthan, DDT, Methoxychlor, Dicofol, and Dieldrin utilizando o metodo pSBKJC/CAM-B3LYP, Os espectros foram adquiridos no modo estatico e excitados a radiacao de 1064, 632, 514 e 488 nm. A mudanca nas bandas de intensidade com as frequencias de excitacao entre dinamica e estática

	Modos (cm^{-1})	I_{1064}/I_{static}	I_{632}/I_{static}	I_{514}/I_{static}	I_{488}/I_{static}
Dieldrin	$\nu_{C=C}$ 1661	1,19	1,67	2,22	2,45
Dieldrin	ν_{C-C} 1181	1,13	1,42	1,74	1,87
Dieldrin	$\nu_{ringbreath}$ 1142	1,08	1,26	1,46	1,54
Dieldrin	ν_{C-O-C} 851	1,14	1,47	1,80	1,94
Dieldrin	ν_{C-Cl} 660	1,10	1,34	1,58	1,67
Perthane	$\nu_{CCCaromatic}$ 1488	1,09	1,27	1,46	1,53
Perthane	δ_{C-H} 1342	1,12	1,39	1,67	1,79
Perthane	ν_{C-C} 1233	1,10	1,32	1,55	1,64
Perthane	ν_{C-C} 1074	1,08	1,27	1,46	1,54
Perthane	$\nu_{ringbreath}$ 897	1,13	1,46	1,82	1,96
Perthane	ν_{C-Cl} 320	1,10	1,34	1,63	1,75
Perthane	ν_{C-Cl} 279	1,18	1,66	2,24	2,49
DDT	$\nu_{C=C}$ 1642	1,13	1,46	1,86	2,02
DDT	δ_{C-H} 1354	1,08	1,27	1,46	1,53
DDT	ν_{C-C} 1260	1,08	1,27	1,47	1,56
DDT	ν_{C-C-C} 1194	1,14	1,50	1,90	2,07
DDT	$\nu_{ringbreath}$ 1112	1,14	1,46	1,82	1,97
DDT	δ_{C-H} 985	1,12	1,40	1,70	1,83
DDT	$\delta_{ringactivity}$ 773	1,08	1,27	1,46	1,54
DDT	ν_{C-Cl} 640	1,08	1,27	1,45	1,52
Dicofol	$\nu_{C=C}$ 1645	1,16	1,54	1,98	2,16
Dicofol	δ_{C-H} 1204	1,08	1,27	1,46	1,54
Dicofol	$\nu_{ringbreath}$ 1180	1,10	1,33	1,57	1,67
Dicofol	ν_{C-C} 931	1,08	1,26	1,44	1,50
Methoxychlor	$\nu_{C=C}$ 1667	1,16	1,58	2,06	2,26
Methoxychlor	ν_{C-C} 1545	1,13	1,43	1,77	1,92
Methoxychlor	δ_{C-H} 1368	1,16	1,55	2,00	2,18
Methoxychlor	ν_{C-C} 1199	1,14	1,51	1,96	2,16
Methoxychlor	δ_{C-H} 827	1,09	1,31	1,54	1,63
Methoxychlor	$\delta_{ringactivity}$ 767	1,09	1,33	1,59	1,71
Methoxychlor	ν_{C-Cl} 535	1,09	1,31	1,54	1,63
Methoxychor	ν_{C-Cl} 261	1,09	1,28	1,49	1,57

Referências Bibliográficas

- [1] Smekal, A. *Naturwiss* **1923**, 11, 873.
- [2] Raman, C. V.; Krishnan, K. S. *Nature* **1928**, 121, 501.
- [3] Landsberg, G.; Mandelstam, L. *Naturwiss* **1928**, 16, 557.
- [4] Bougeard, D.; Hamaguchi, H.; Ziegler, L. D. *J. Raman Spect.* **2003**, 34, 97.
- [5] 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.
- [6] Kramers, H.; Heisenberg, W. *Physik A* **1925**, 31, 681.
- [7] Dirac, P. A. M. *Proc. R. Soc. London Ser. A* **1927**, 114, 710.
- [8] Baranowska, A.; Sadlej, A. J. *J. Computational Chemistry* **2010**, 31, 552.
- [9] Halls, M. D.; Schlegel, H. B. *J. Chem. Phys.* **1999**, 111, 8819.
- [10] Vidal, L. N.; Vazquez, P. A. M. *Quim. Nova* **2003**, 26, 507.
- [11] Fleicher, U.; Pulay, P. *J. Raman. Spect.* **1998**, 29, 473.
- [12] Helgaker, T.; Rudd, K.; Bak, K.; Jorgensen, P.; Olsen, P. *J. Faraday Discuss.* **1994**, 99, 165.
- [13] Olsen, J.; Jorgensen, P. *J. Chem. Phys.* **1985**, 82, 3235.
- [14] Jorgensen, P.; Jensen, H. J. A. *J. Chem. Phys.* **1988**, 89, 3654.
- [15] Quinet, O.; Champagne, B. *J. Chem. Phys.* **2001**, 115, 6293.
- [16] Quinet, O.; Champagne, B.; Kirtman, B. *J. Comput. Chem.* **2001**, 22, 1920.
- [17] Pecul, M.; Rizzo, A. *J. Chem. Phys.* **2002**, 116, 1259.
- [18] M. Pecul; S. Coriani, *Chem. Phys. Lett.* **2002**, 355, 327.
- [19] Neugebauer, J.; Reiher, M.; Hess, B. A. *J. Chem. Phys.* **2002**, 117, 8623.

- [20] L.N.Vidal; P.A.M.Vazquez, *Int. J. Quantum Chem* **2005**, 103, 632.
- [21] M. Le Guemmec, K. E.; Illien, B. *J. Mol. Structure (Theochem)* **2001**, 542, 167.
- [22] Jensen, F. *Introduction to Computational Chemistry*; John Wiley & Sons Ltd, England: 2008.
- [23] Vidal, L. N.; Vazquez, P. A. M. *Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo* **2009**, 28, 21.
- [24] Fairchild, S. Z.; Bradshaw, C. F.; Su, W.; Guharay, S. K. *Applied Spectroscopy* **2009**, 63, 733.
- [25] Meier, R. J. *Faraday Discuss.* **2003**, 124, 405.
- [26] Stirling, A. *J. Chem. Phys.* **1996**, 104, 1254.
- [27] Stephen D. Williams, Timothy J. Johnson, T. P.; Kitchens, C. L. *Theor. Chem. Acc.* **2007**, 117, 283.
- [28] S. J. A. van Gisbergen, J. G. S.; Baerends, E. J. *J. Chem. Phys.* **1995**, 103, 9347.
- [29] P. M. Kozlowski, A. A. Jarzecki, P. P.; Zgierski, M. Z. *J. Phy. Chem.* **1996**, 100, 13985.
- [30] Guthmuller, J. *J. Chem. Theory Comput.* **2011**, 7, 1082.
- [31] Helgaker, T.; Jorgensen, P.; Olsen, J. *Molecular Electronic-Structure Theory*; John Wiley & Sons, LTD: New York, 2000.
- [32] Sadlej, A. J. *Collect. Czech. Chem. Comum.* **1988**, 53, 1995.
- [33] Feller, D. *J. Comp. Chem.* **1996**, 17, 1571.
- [34] Halls, M. D.; Velokovski, J.; Schlegel, H. B. *Theor. Chem. Acc.* **2001**, 105, 413.
- [35] Zaverera, E. E.; Shagidullin, A. R.; Katsuba, S. A. *J. Phys. Chem A* **2011**, 115, 63.
- [36] Nicholas P. Labello, Antonio, M. F.; Kurtzi, H. A. *Int. J. Quant. Chem* **2006**, 106, 3140.
- [37] Woon, D. E.; Dunning, T. H. *J. Chem. Phys.* **1995**, 103, 4572.
- [38] Davidson, E. R.; Feller, D. *Chem. Rev.* **1988**, 86, 661.
- [39] Vidal, L. N.; Vazquez, P. A. M. *Theor. Chem. Acc.* **2012**, 131, 1111.
- [40] Stevens, W. J.; Basch, H.; Krauss, M. *J. Chem. Phys.* **1984**, 81, 6026.
- [41] Bergner, A.; Dolg, A.; Küchle, W. *Mol. Phys.* **1993**, 80, 1431.
- [42] Dolg, M.; Peterson, K. A.; Schwerdtfeger, P.; Stoll, H. "Pseudopotentials of the Stuttgart/Colongne group" <http://www/theochem.uni-stuttgart.de/pseudopotentials/index.en.html>.

- [43] Khan, A.; de Oliveira, G. H. M.; Vazquez, P. A. M. Assessment of pSBKJC set performance for the computation of dynamic polarizabilities and Raman activities of halogen diatomic molecules. "VIII Workshop em Física Molecular e Espectroscopia (VIII WFME)" Curitiba (Sc), Nov. 2010.
- [44] Long, D. A. The Raman Effect, A Unified Treatment of the Theory of Raman Scattering by Molecules, John Wiley & Sons, LTD, England, 2002.
- [45] Jr., E. B. W.; Decius, J. C.; Cross, P. C. *Molecular Vibration: The theory of Infrared and Raman Vibrational Spectra*, Dover Publication, INC. NEW York, 1980 page: 334-340.
- [46] Schmidt, M. W.; Baldrige, K. K.; Boatz, J. A.; Elbert, S. T.; Gordon, M. S.; Jesen, J. H.; Koseki, S.; Matsunaga, N.; Nguyen, K. A.; Su, S.; Windus, T. L.; Dupis, M.; Montgomery, J. A. *J. Comput. Chem* **1993**, *14*, 1347.
- [47] Dunning, T. H.; Peterson, K. A.; Woon, D. E. **2002**. Basis set: Correlation Consistent Sets. Encyclopedia of Computational Chemistry.
- [48] Stevens, W. J.; Krauss, M.; Basch, H.; Jasien, P. G. *Can. J. Chem.* **1992**, *70*, 612.
- [49] Vidal, L. N. (2009) Desenvolvimento de methodologies para o estudo do efeito Raman normal e Ressonante utilizando modelos *Ab Initio* dependentes do Tempo, "Ph.D Thesis, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, Brasil".
- [50] Wolinski, K.; Roos, B. O.; Sadlej, A. J. *Theor. Chim. Acta* **1985**, *68*, 431.
- [51] Roos, B. O.; Sadlej, A. J. *Chem. Phys.* **1985**, *94*, 43.
- [52] Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648.
- [53] Dalton, a molecular electronic structure program, Release 2.0 (2005), see <http://www.kjemi.uio.no/software/dalton/dalton.html>.
- [54] Leeuwen, R. V.; Baerends, E. J. *Phys. Rev. A* **1993**, *49*, 2421.
- [55] Adamo, C.; Barone, V. *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 6158.
- [56] Yanani, T.; Tew, D. P.; Handy, N. C. *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *393*, 51.
- [57] Nicholas, M. L.; Powell, T. R. W. D. L.; Bromund, R. H. *Journal of the AOAC* **1976**, *86*, 6348.
- [58] Bartlett, R. J.; Musial, M. *Rev. Mod. Phys.* **2007**, *79*, 291.
- [59] Loannou, A. G.; Colwell, S. M.; Amos, R. D. *Chem. Phys. Lett.* **1997**, *278*, 278.
- [60] Caillie, C. V.; Amos, R. D. **1998**, *291*, 71.
- [61] Blasurbramanian, K. *Relativistic Effects in Chemistry*; John Wiley & Sons, Inc.: NEW York, 1997.

- [62] Born, M.; Oppenheimer, J. R. *Ann. Physik* **1927**, 84, 457.
- [63] Rappoport, D.; Shim, S.; Aspuru-Guzik, A. *J. Phys. Chem. Lett.* **2013**, 2, 1254.
- [64] Bridge, N. J.; Buckingham, A. D. *Proc. R. Soc. London, Ser. A* **1966**, 295, 334.
- [65] Zeiss, G. D.; Meath, W. *J. Mol. Phys.* **1977**, 33, 1155.
- [66] Murphy, W. F. *Mol. Phys.* **1977**, 33, 1701.
- [67] Olsey, T. N.; Cann, N. M.; Cooper, G.; Brion, C. E. *Chem. Phys.* **1997**, 223, 59.
- [68] Applequist, J.; Carl, J. R.; Fung, K. K. *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94, 2952.
- [69] Barnes, J. A.; Gough, T. E.; Stoer, M. *Chem. Phys. Lett.* **1995**, 237, 437.
- [70] Vidal, L. N. (2004) Raman excitation profiles calculation of gaseous phase molecular system using the Linear Response Theory (LRT), "*Master dissertation, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, Brasil*".
- [71] Kagwa, H.; Ichimura, A.; Kamba, N. A.; Mori, K. *Journal of Molecular Structure (Theochem)* **2001**, 546, 127.
- [72] van Duijnen, P. T.; Swart, M. *J. Phys. Chem. A* **1998**, 102, 2399.
- [73] Sadlej, A. J. *J. Chem. Phys.* **1992**, 96, 2048.
- [74] Murphy, W. F. *Mol. Phys.* **1978**, 36, 727.
- [75] Bermejo, D.; Orza, R. E. J. M. *J. Mol. Spect.* **1977**, 65, 345.
- [76] Orduna, F.; Domingo, C.; Montero, S.; Murphy, W. F. *Mol. Phys.* **1982**, 45, 65.
- [77] Khan, A.; Vidal, L. N.; Vazquez, P. A. M. A TDDFT/ECP approach to the study of the low lying electronic states of organochlorinated pesticides, "*X Encontro da SBPmat*", Gramado - RS 2011.
- [78] Scott, A. P.; Radom, L. *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 16502.
- [79] Gore, R. C.; Hannah, R. W.; Pattacini, S. C.; Porro, T. J. *Journal of the AOAC* **1971**, 54, 1040.
- [80] Perera, S.; Bartlett, R. J. *Chemical Physics Letters* **1999**, 314, 381.
- [81] Bode, B. M.; Gordon, M. S. *J. Mol. Graphics Mod.* **1998**, 16, 133.
- [82] Schaftenaar, G.; Noordik, J. H. *J. Comp.-Aided Mol. Design* **200**, 14, 123 "Molden: a pre- and post-processing program for molecular and electronic structures".
- [83] Houser, J. H. *Journal of Chemical Education* **1983**, 60, 731.

- [84] Dollish, F. R.; Fateley, W. G. Characteristic Raman Frequencies of Organic Compounds, A Wiley-interscience publications John Wiley & sons, New York, 1973.
- [85] Wong, M. W. *Chem. Phys. Lett.* **1996**, 256, 391.
- [86] Nagabalasubramaniana, P. B.; Periandyb, S.; Mohanc, S. *Spectrochimica Acta Part A* **2010**, 77, 150.
- [87] Sundaraganesan, N.; Joshua, B. D.; Radjkoumar, T. *Ind. J. Pure & Appl. Phys.* **2009**, 47, 248.
- [88] Koshy, K.; Boggs, J. A. *Carbohydrate Resrearch* **1997**, 297, 93.
- [89] Vidal, L. N. Electrically polarized valence basis sets for the SBKJC effective core potential for calculations of dynamic polarizabilities and Raman intensities, see "<http://bse.pnl.gov/bse/portal>".
- [90] Winter, N. W.; Goddard, W. A.; Bobrowicz, F. W. *J. Chem. Phys.* **1975**, 62, 4325.
- [91] Burton, G. R.; Chan, W. F.; Cooper, G.; Brion, C. E. *Chemcial Physics* **1993**, 177, 217.
- [92] Hadad, C. M.; Foresman, J. B.; Wiberg, K. B. *J. Phys. Chem* **1993**, 97, 4293.
- [93] Hu, Y.; Zhen, C.; Dai, J.; Liu, S. *Chin. J. Chem. Phys.* **2008**, 27, 415.
- [94] Steunenber, R. K.; Vogel, R. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, 78, 901.
- [95] Seery, D. J.; Britton, D. *J. Phys. Chem.* **1964**, 68, 2263.
- [96] Venkateswarlu, P. *Can. J. Phys.* **1970**, 48, 1055.
- [97] Wahrhaftig, A. L. *J. Chem. Phys.* **1942**, 10, 248.
- [98] Clyne, M. A. A.; Curran, A. H. *Journal of Molecular Spectroscopy* **1976**, 63, 43.
- [99] Dlabal, M. L.; Eden, J. G. *Appl. Phys. Lett.* **1981**, 38, 489.
- [100] Binder, J. L. *Phys. Rev.* **1938**, 54, 114.
- [101] Dougherty, J.; Spackman, M. A. *Mol. Phys.* **1994**, 82, 193.
- [102] Maroulis, G.; Makris, C.; Hohm, U.; Geobel, D. *J. Phys. Chem. A* **1997**, 101, 953.