

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE FEIRA DE SANTANA

Autorizada pelo Decreto Federal nº 77.496 de 27/04/76
Recredenciamento pelo Decreto nº 17.228 de 25/11/2016

PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
COORDENAÇÃO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA

XXIII SEMINÁRIO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA DA UEFS SEMANA NACIONAL DE CIENTÍFICA E TECNOLÓGICA - 2019

CÁLCULO DE NÍVEIS DE ENERGIA VIBRACIONAIS DA MOLÉCULA PCl_3

Gabriel Oliveira de Araujo Ferreira¹; Ana Carla Peixoto Bitencourt²

1. Bolsista PIBIC/, Graduando em Engenharia Civil, Universidade Estadual de Feira de Santana, e-mail:

goaf_fsa@hotmail.com

2. Orientadora, Departamento de Física, Universidade Estadual de Feira de Santana, e-mail:

ana.bitencourt@uefs.br

PALAVRAS-CHAVE: Coordenadas hipersféricas, estrutura eletrônica, espectro vibracional..

INTRODUÇÃO

O tratamento quantum-mecânico de processos moleculares constitui uma parte importante na compreensão dos fenômenos atômicos e moleculares básicos. A modelagem destes sistemas baseados nos primeiros princípios é uma fonte de compreensão de comportamentos dinâmicos fundamentais. A determinação dos estados quânticos dos sistemas moleculares é realizado por meio da Teoria Quântica, em geral, na formulação não-relativística, e compreende várias etapas. Na maioria dos cálculos em física molecular usa-se a aproximação de Born e Oppenheimer, que permite a separação entre o movimento eletrônico e nuclear. Essa aproximação identifica diferentes escalas de energias: eletrônica, de rotação da molécula, e de vibração nuclear. O cálculo da estrutura eletrônica é oneroso, pois se trata de um problema de muitos corpos envolvendo partículas idênticas com interação Coulombiana. Na aproximação de Born-Oppenheimer, apenas um estado eletrônico é considerado e a energia eletrônica em função das coordenadas nucleares define a superfície de energia potencial, que é de fundamental importância para a dinâmica dos núcleos nas moléculas.

Para uma molécula com N átomos, temos um problema com $3N$ graus de liberdade, associados com os movimentos de translação do centro de massa, de rotação externa e de vibração interna dos núcleos. Considerando um sistema de coordenadas que separe o movimento de translação do centro de massa dos demais movimentos dos núcleos, podemos remover as coordenadas do centro de massa, ficando com um problema de $3N-3$ graus de liberdade. O estudo das rotações externas e as vibrações internas em moléculas fornecem o espectro rotacional e vibracional. As rotações externas podem ser descritas pelos ângulos de Euler e as vibrações por parâmetros geométricos, como distâncias e ângulos. Para moléculas tetra-atômicas não-lineares, como o tricloreto de fósforo (PCl_3), tem-se 3 rotações externas e 6 coordenadas internas.

Geometria de Equilíbrio C_{3v}	- Energia: -1721.99909590 u.a.
--	---------------------------------------

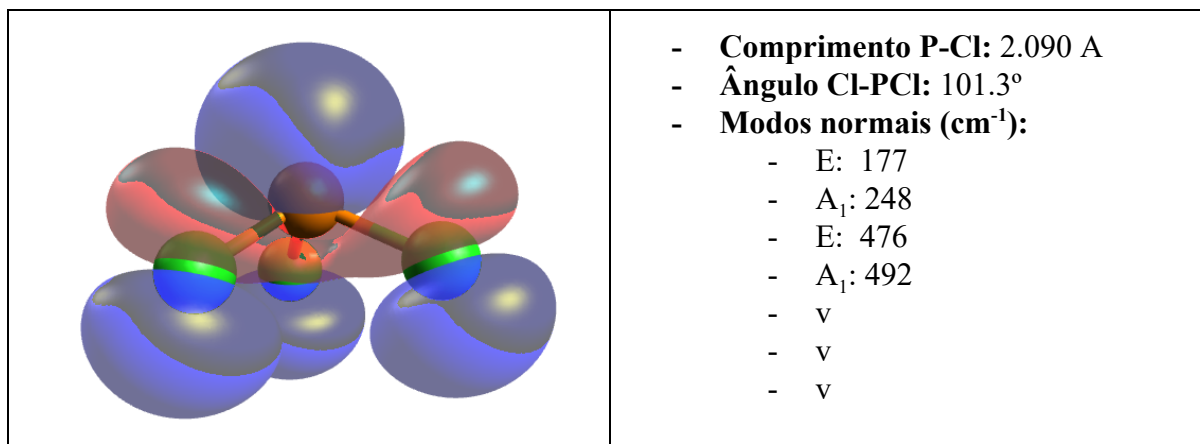


Figura 1. Configuração de equilíbrio da molécula. Fósforo e cloro são representados em laranja e verde respectivamente. O orbital LUMO da molécula é representado com as cores azul e vermelho. O Método e a base usadas foram o B3LYP e a 6-31G(d,p), respectivamente.

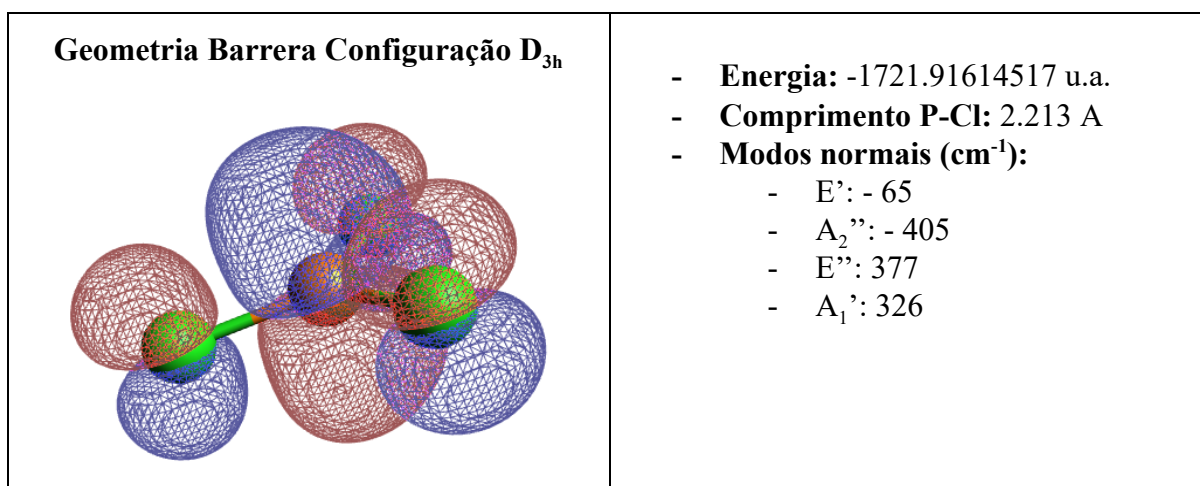


Figura 2. Barrera de inversão da molécula. para os detalhes ver Figura 1.

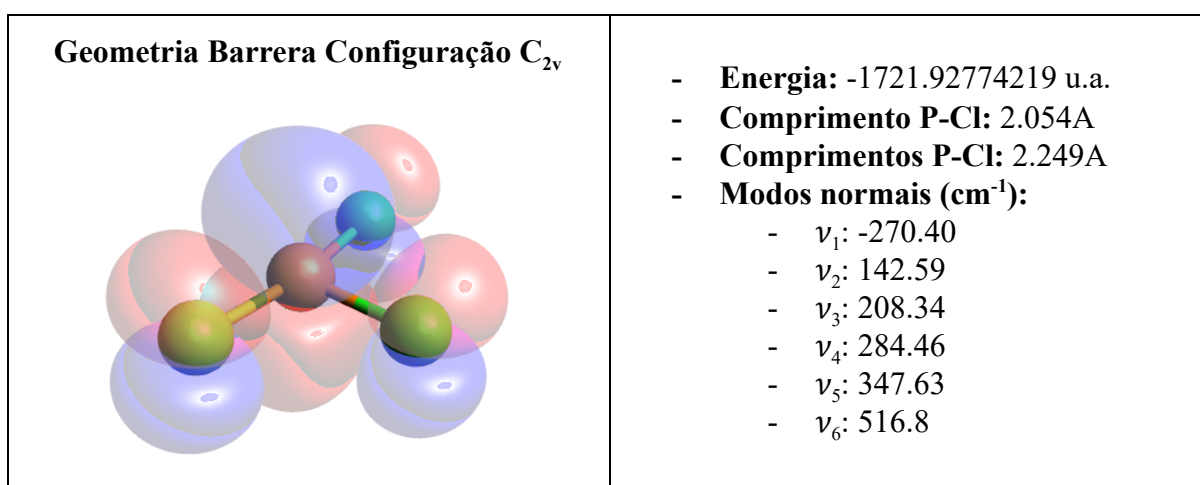


Figura 3. Barrera de inversão da molécula. para os detalhes ver Figura 1.

Os modos internos de vibração são do tipo stretching, bending e de inversão de configuração. Este trabalho visa analisar e calcular os níveis de energia associados a estes modos de vibração da molécula PCl_3 .

Este é um projeto com temas básicos de relevância para modelagem de processos elementares, que oferece a oportunidade de desenvolver conhecimentos específicos na interface de áreas diferentes como Física Atômica e Molecular, Astroquímica e Química Teórica, provendo assim uma formação adicional e interdisciplinar.

MATERIAL E METODOLOGIA

O cálculo da energia potencial em aproximação de Born-Oppenheimer (a núcleos fixos e dependendo somente do movimento eletrônico) foi realizado com o programa de mecânica quântica GAUSSIAN. Devido à particular configuração eletrônica da molécula, assunto que será discutido na próxima seção, com base nos conhecimentos teóricos atuais o cálculo dos níveis vibracionais é possível somente considerando todas as coordenadas internas. Por esta razão se optou para o uso dos modos normais de vibração, também calculados com o programa GAUSSIAN. A visualização das geometria moleculares bem como dos orbitais e das vibrações foram obtidas com o programa AVOGADRO, enquanto gráficos e tabelas foram realizados usando uma planilha eletrônica da plataforma GOOGLE.

RESULTADOS E/OU DISCUSSÃO

O sistema estudado apresentou problemas de convergências, tendo os cálculos falhado em várias circunstâncias. Isso se deve à presença de orbitais 3d do fósforo energeticamente acessíveis pelos elétrons da molécula. Ver Figuras 1, 2 e 3.

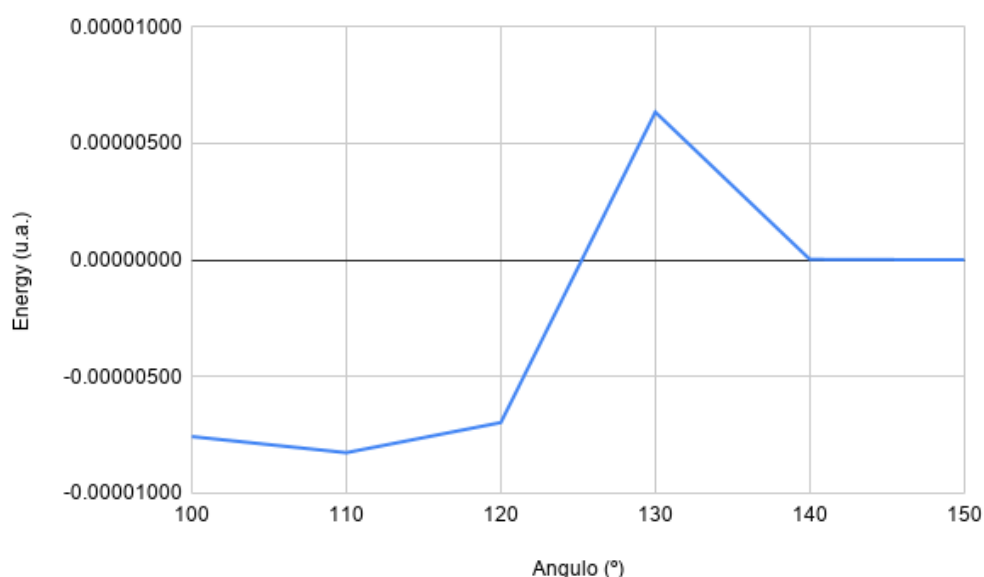


Figura 4. Potencial de inversão de configuração da molécula calculado com método B3LYP e base 6-31G(d,p).

De fato, isso implicou no cálculo de um potencial de inversão pouco acurado (Figura 4) que todavia deixa entrever a passagem entre as condições de equilíbrio em configuração C_{3v} , dominadas pela hibridização sp^3 , e aquela em configuração C_{2v} , dominada pelos orbitais 3d do fósforo. O perfil de inversão também deixa pensar num possível cruzamento evitado com a superfície de energia potencial eletrônica superior, e obviamente da mesma simetria.

Considerando a dimensionalidade do problema, e a rapidez com a qual o potencial está variando, é também possível que o sistema apresente interseções cónicas. A verificação disso necessita um estudo com bases melhores e verificação de convergência com métodos ab-initio como o CCSD e vai além do propósito deste trabalho. Todavia foi possível verificar a energia de tripleto da configuração planar da molécula que resulta inferior àquela de singleto para a configuração planar em simetria D_{3h} .

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Como evidenciado na seção anterior, os orbitais 3d do átomo de fósforo possuem energia acessível para a molécula. Isso faz com que, para os níveis vibracionais de energia maior, a molécula e principalmente o modo de inversão de configuração mudem drasticamente de simetria. Contudo, o cálculo exato dos níveis roto-vibracionais resulta particularmente oneroso porque é necessário considerar todos os graus de liberdade internos ($3n - 6 = 6$) ao mesmo tempo. Além disso, há indícios de que as superfícies de potencial em aproximação Born-Oppenheimer, inclusive da mesma simetria, sejam muito próximas ou talvez cruzadas. Se isso corresponder à realidade, os níveis vibracionais calculados com a superfície fundamental evidentemente não seriam representativos da real condição da molécula e cálculos ainda mais pesados se renderiam necessários.

REFERÊNCIAS

- [1] A. Szabo, N.S. Ostlund. *Modern Quantum Chemistry*. Dover, New York, 1996.
- [2] E. B. Wilson, J. C. Decius, P. C. Cross. *Molecular Vibrations*. Dover, New York, 1955.
- [3] M. Ragni, A. C. P. Bitencourt, V. Aquilanti. *Orthogonal Coordinates for the Dynamics of Four Bodies and for the Representation of Potentials of Tetra-Atomic Molecules*. International Journal of Quantum Chemistry, 107, 2870–2888, 2007.
- [4] Ragni, M; Bitencourt, A.C.P; Silva, A.E.C; Prudente, F.V. *Umbrella Inversion Energy Levels of AB_3 Like Molecules for $J \geq 0$: Numerical Methods Versus Analytic Solutions*. Computational Science and Its Applications - ICCSA 2014, Lecture Notes in Computer Science, 8579, 538-553.
- [5] D.S. Silvester, L. Aldous, M.C. Lagunas, C. Hardacre, R.G. Compton. *An electrochemical study of PCl_3 and $POCl_3$ in the room temperature ionic liquid*. J Phys Chem B. 110, 22035-42, 2006.