

# ESTUDO DO MODO DE INVERSÃO DE CONFIGURAÇÃO ESPACIAL DA MOLÉCULA $\text{BF}_3$ E $\text{NF}_3$

**Adna Elba Costa Silva<sup>1</sup>; Ana Carla Peixoto Bitencourt<sup>2</sup> e Mirco Ragni<sup>3</sup>**

<sup>1</sup> Bolsista PROBIC/UEFS, Graduando em Licenciatura em física, Universidade Estadual de Feira de Santana, email: adnaelba@hotmail.com

<sup>2</sup> Orientadora, Departamento de Física, Universidade Estadual de Feira de Santana, email: ana.bitencourt@gmail.com

<sup>3</sup> Co-orientador, Departamento de Física, Universidade Estadual de Feira de Santana, e-mail: mirco@uefs.br

**PALAVRAS-CHAVE:** Coordenadas hipersféricas; estrutura eletrônica; modo de inversão.

## INTRODUÇÃO

Um dos grandes desafios da mecânica quântica consiste em descrever corretamente o comportamento de sistemas físicos atômico-moleculares e subatômicos. Embora a teoria quântica seja considerada exata no limite não relativístico, os avanços nesta área são lentos e custosos em termos computacionais: inclusive sistemas simples são descritos por equações diferenciais de difícil solução (Moreno, 1999). A obtenção de resultados precisos envolve cálculos numéricos e recursos computacionais. Por exemplo, o cálculo da estrutura eletrônica é oneroso, pois se trata de um problema de muitos corpos envolvendo partículas idênticas com interação Coulombiana. Dessa forma, sempre que possível realiza-se um estudo do comportamento da molécula para identificar os modos internos de interesse. Para moléculas tetra-atômicas não-lineares, como  $\text{BF}_3$  e  $\text{NF}_3$ , tem-se três rotações externas e seis coordenadas internas. Aqui estamos interessados no modo de vibração associado ao movimento entre o átomo de Boro (e Nitrogênio) e o plano formado pelos átomos de flúor, que é chamado de modo de inversão de configuração. Este trabalho visa calcular as Curvas de Energia Potencial (CEP) associadas ao modo de inversão das moléculas  $\text{BF}_3$  e  $\text{NF}_3$ .

## MATERIAL E MÉTODOS OU METODOLOGIA

Do ponto de vista teórico foi realizada uma revisão da literatura sobre métodos de estrutura eletrônica e superfície de energia potencial eletrônica (Szabo, 1996) e sobre os vetores de Radau-Smith e coordenadas hipersféricas simétricas para quatro corpos (Ragni *et al.*, 2007).

As moléculas  $\text{BH}_3$  e  $\text{NF}_3$  foram descritas pelo sistema de coordenadas proposto pelo grupo de pesquisa para moléculas do tipo  $\text{AB}_3$ . A Figura 1 ilustra os vetores de Radau-Smith e as coordenadas utilizadas. Em relação ao sistema de coordenadas da Figura 1:

- O ponto  $D$  é localizado no centro de massa das três partículas B, enquanto a origem do sistema de coordenadas  $O$  coincide com o centro de massa do sistema.
- Para manter a simetria  $C_{3V}$ , as três distâncias  $r_{AB}$  devem ser iguais, assim como os ângulos  $\theta$ . O ponto canônico E satisfaz a equação  $(r_{DE})^2 = r_{DO} \cdot r_{DA}$ .

<sup>1</sup><http://www.gaussian.com/>

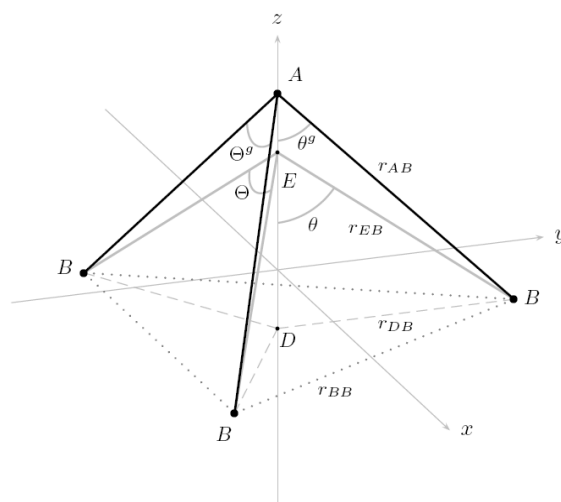


Figura 1: Sistema de coordenadas para moléculas do tipo  $AB_3$  (Ragni *et al.*, 2009).

As equações entre as coordenadas geométricas, ortogonais (Radau-Smith) e hiperesféricas são:

$$r_{EB} = r_{AB} \left( 1 - \frac{3 m_B}{m} \cos^2(\theta^g) \right)^{1/2}, \quad (1)$$

$$\cos(\theta) = \left( \frac{m_A \cos^2(\theta^g)}{m - 3 m_B \cos^2(\theta^g)} \right)^{1/2}, \quad (2)$$

$$\rho = \sqrt{\frac{3 m_B}{m}} r_{EB}. \quad (3)$$

Para os cálculos de estrutura eletrônica utilizamos a Teoria do Funcional Densidade (DFT) e o método Coupled Cluster (CCSD) para as moléculas  $BF_3$  e  $NF_3$ . Os cálculos foram realizados no programa Gaussian<sup>1</sup> em parceria com o grupo de pesquisa em Espectroscopia Molecular e Filmes Finos do Instituto de Física da UFBA. Foram calculadas as geometrias de equilíbrio e as curvas de energia potencial em função do ângulo de inversão, com a geometria mantida na configuração piramidal (simetria  $C_{3v}$ ), das moléculas de interesse.

## RESULTADOS E/OU DISCUSSÃO

Os resultados alcançados são os seguintes:

- Curvas de Energia Potencial em função do ângulo de inversão para  $BF_3$  e  $NF_3$ .
- Análise da aplicabilidade dos vetores de Radau-Smith e das coordenadas hiperesféricas para descrever essas moléculas.

A Figura 2a apresenta as curvas de energia potencial em função do ângulo de inversão da molécula  $BF_3$  calculadas com o método Coupled Cluster (CCSD/6-31G(d,p)). O cálculo foi feito para a distância B-H fixa no valor de equilíbrio (círculo vermelho). A curva inferior corresponde ao cálculo otimizado, ou seja, de menor energia do sistema para um dado ângulo, com a geometria mantida na configuração piramidal (simetria  $C_{3v}$ ). A Figura 2b mostra as CEPs para a molécula  $NF_3$  obtidas com o mesmo procedimento. Os cálculos apresentam concordância em torno das regiões de mínimo

<sup>1</sup><http://www.gaussian.com/>

dos potenciais. Pode-se observar que a configuração de equilíbrio do  $\text{BF}_3$  é plana ( $90^\circ$ ), enquanto o mínimo da molécula  $\text{NF}_3$  corresponde ao ângulo de  $63,8^\circ$  aproximadamente.

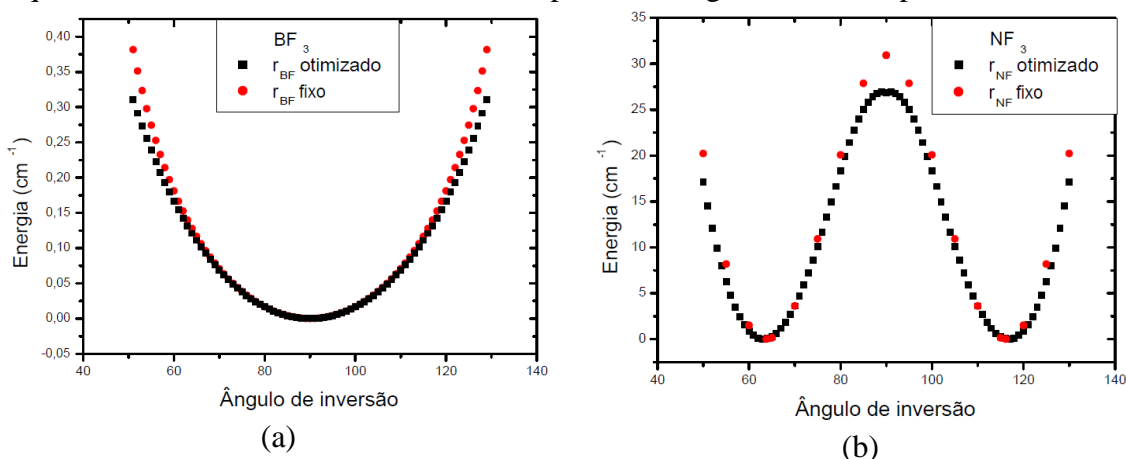


Figura 2: Curvas de energia potencial associadas ao modo de inversão. (a)  $\text{BF}_3$  e (b)  $\text{NF}_3$ .

A aplicabilidade dos vetores de Radau-Smith e das coordenadas hipersféricas para descrever as moléculas  $\text{BF}_3$  e  $\text{NF}_3$  pode ser avaliada a partir da Figura 3. Os gráficos foram obtidos a partir da Equação (1) para os valores das distâncias otimizadas e dos respectivos ângulos da Figura 2. Para o  $\text{BH}_3$  na região em torno do equilíbrio pode-se observar um comportamento linear que justifica o uso das novas coordenadas. O mesmo não é observado para o  $\text{NF}_3$ , pois as coordenadas  $r_{EF}$  e  $\theta$  são fortemente acopladas. As mesmas conclusões valem para as coordenadas hipersféricas, pois o hiperraio possui uma relação direta com os vetores de RS (Eq. 3).

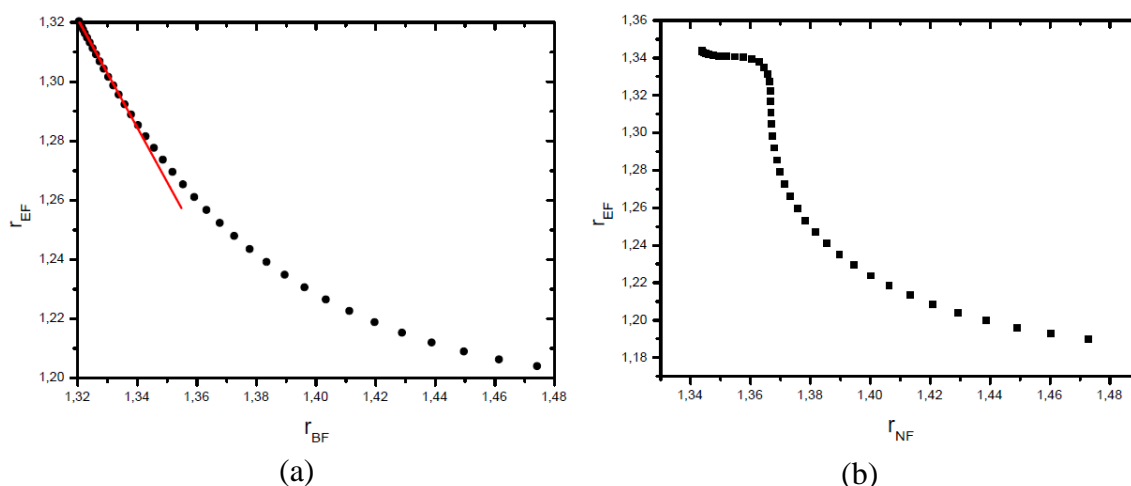


Figura 3: Relação entre o módulo do vetor de RS e a distância geométrica, Eq. (1). (a)  $\text{BF}_3$  e (b)  $\text{NF}_3$ .

Para o modo de inversão de configuração nas coordenadas hipersféricas o Hamiltoniano é dado por:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m\rho^2} \frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial\theta} \sin\theta \frac{\partial}{\partial\theta} + V(\theta) \quad (4)$$

onde  $m$  é a massa total e  $V$  é a curva de energia potencial (Figura 1 e 2). A solução da equação de Schrodinger correspondente fornece os níveis de energia de inversão.

<sup>1</sup><http://www.gaussian.com/>

## CONSIDERAÇÕES FINAIS

Este trabalho apresenta uma discussão sobre sistemas de coordenadas para moléculas do tipo  $AB_3$  e energia potencial associada do modo de inversão das moléculas  $BF_3$  e  $NF_3$ . Com o desenvolvimento deste trabalho foi possível adquirir conhecimento de métodos para o cálculo de estrutura eletrônica de moléculas e de técnicas utilizadas no cálculo da dinâmica dos núcleos, para a compreensão do mecanismo de inversão espacial.

## REFERÊNCIAS

- GUILLEMIN. R., W.C. Stolte, M.N. Piancastelli, D.W. Lindle. 2010. Photofragmentation of  $BF_3$  on B and F K-shell excitation by partial ion yield spectroscopy. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* 43 215205.
- RAGNI. M., A.C.P. Bitencourt, V. Aquilanti. 2007 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.
- RAGNI. M., A. Lombardi, P.R.P. Barreto, A.C.P. Bitencourt. 2009. Orthogonal Coordinates and Hyperquantization Algorithm. The  $NH_3$  and  $H_3O^+$  Umbrella Inversion Levels, *J. Phys. Chem. A*, 113, 15355-15365.
- RAGNI, M., A.C.P Bitencourt, A.E.C. Silva, F.V. Prudente. 2014. Umbrella Inversion Energy Levels of  $AB_3$  Like Molecules for  $J \geq 0$ : Numerical Methods Versus Analytic Solutions. *Computational Science and Its Applications – ICCSA, Lecture Notes in Computer Science*, 8579, 538-553.
- SZABO. A., N.S. Ostlund. 1996. *Modern Quantum Chemistry*. Dover, New York, 1996.