

CÁLCULO DOS NÍVEIS DE ENERGIA DO MODO DE ESTIRAMENTO DA MOLÉCULA H₂O

Bruna Melo Souza¹; Ana Carla Peixoto Bitencourt² e Mirco Ragni³

1. Bolsista PROBIC/UEFS, Graduando em Licenciatura em física, Universidade Estadual de Feira de Santana, email: brunikisouza@yahoo.com.br

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

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

PALAVRAS-CHAVE: Vetores de Radau-Smith; coordenadas hiperesféricas; energia potencial eletrônica

INTRODUÇÃO

A determinação dos níveis de energia de uma molécula compreende o cálculo da estrutura eletrônica e do espectro ro-vibracional. Normalmente esse estudo é feito na aproximação de Born-Oppenheimer, que permite a separação entre o movimento eletrônico e nuclear. Essa aproximação identifica diferentes escalas de energias: eletrônica, de vibração nuclear e de rotação da molécula. 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 (SEP), 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. Dessa forma, o estudo das vibrações internas e das rotações externas em moléculas fornece o espectro ro-vibracional. As rotações externas podem ser descritas pelos ângulos de Euler e as vibrações podem ser descritas por parâmetros geométricos, como distâncias e ângulos. Para moléculas tri-atômicas não lineares, como H₂O, temos três modos internos (associados a três coordenadas) e três rotações externas. O espectro da água pode ser visto, por exemplo, na referência Bernath *et al* (2002). O Hamiltoniano nuclear apresenta termos de acoplamento que são reduzidos com o uso de sistemas de coordenadas apropriadas (Ragni *et al.*, 2007). Aqui estamos interessados apenas nos modos internos e propomos o uso dos vetores de Radau-Smith e das coordenadas hiperesféricas para estudar o modo estiramento simétrico da molécula da água.

MATERIAL E MÉTODOS OU METODOLOGIA (ou equivalente)

Inicialmente foi realizado um estudo teórico sobre os vetores de Radau-Smith (RS), coordenadas hiperesféricas simétricas, superfície de energia potencial eletrônica e espectro ro-vibracional. Aqui foram consideradas duas superfícies de energia potencial para a molécula H₂O (Shirin *et al.*, 2008 e Polyansky *et al.*, 2013). Elas estão disponíveis na literatura em rotinas computacionais na linguagem fortran e foram convertidas em C++. O interesse aqui é analisar o modo de estiramento, portando fizemos gráficos da energia em função da distância de ligação O-H e da distância RS,

assim como em função do hiperraio ρ dos hiperângulos Θ e Φ das coordenadas hiperesféricas simétricas.

A Figura 1 ilustra as coordenadas geométricas ou de valência, Figura 1a, e as coordenadas de Radau-Smith, Figura 1b. As rotinas de conversão entre essas coordenadas foram implementadas em C e C++, e também foram usadas rotinas envolvendo as coordenadas hiperesféricas implementadas pelo grupo de pesquisa.

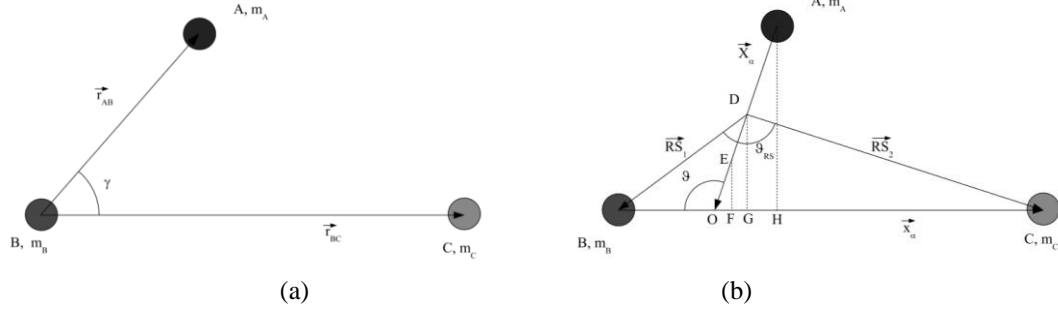


Figura 1- (a) Vetores com centro em B; (b) Vetores de Radau-Smith.

As coordenadas geométricas são:

$$\begin{aligned} |r_{AB}| &= r_{AB}, \\ |r_{BC}| &= r_{BC} \\ \cos \gamma &= \frac{r_{AB}^2 + r_{BC}^2 - r_{AC}^2}{2r_{BC}r_{AB}} \end{aligned}$$

As distâncias entre as partículas estão relacionadas com os vetores de Radau-Smith por:

$$\begin{aligned} r_{BC} &= [|RS_1|^2 + |RS_2|^2 - 2|RS_1||RS_2|\cos\vartheta_{RS}]^{\frac{1}{2}} \\ r_{AB} &= [C_{RS2}|RS_1|^2 + C_{RS3}|RS_2|^2 + C_{RS4}|RS_1||RS_2|\cos\vartheta_{RS}]^{\frac{1}{2}} \\ r_{AC} &= [C_{RS5}|RS_1|^2 + C_{RS6}|RS_2|^2 + C_{RS7}|RS_1||RS_2|\cos\vartheta_{RS}]^{\frac{1}{2}} \end{aligned}$$

E as equações inversas são:

$$\begin{aligned} |RS_1| &= [C_{DI2}r_{BC}^2 + C_{DI3}r_{AB}^2 + C_{DI4}r_{AC}^2]^{\frac{1}{2}} \\ |RS_2| &= [C_{DI5}r_{BC}^2 + C_{DI6}r_{AB}^2 + C_{DI7}r_{AC}^2]^{\frac{1}{2}} \\ \cos \vartheta_{RS} &= \frac{|RS_1|^2 + |RS_2|^2 - r_{BC}^2}{2|RS_1||RS_2|} \end{aligned}$$

onde os coeficientes dependem apenas das massas (Ragni *et al.*, 2007).

A definição do hiperraio das coordenadas hiperesféricas é dada pelos vetores de Jacobi (Figura 1b):

$$\rho = \sqrt{x_\alpha^2 + X_\alpha^2}$$

Aqui utilizamos as coordenadas hiperesféricas simétricas e as relações com as distâncias interatômicas podem ser dadas por:

$$\begin{aligned} \rho^2 &= \frac{m_A m_B r_{AB}^2 + m_A m_C r_{AC}^2 + m_B m_C r_{BC}^2}{\mu^2} \\ \sin(2\Theta) &= \frac{\sqrt{r_{AB} + r_{AC} + r_{BC}} \sqrt{r_{AB} + r_{AC} - r_{BC}} \sqrt{r_{AB} - r_{AC} + r_{BC}} \sqrt{-r_{AB} + r_{AC} + r_{BC}}}{\mu^{3/2} (m_A m_B m_C)^{-1/2} \rho^2} \\ \cos(\Phi) &= \left(\frac{2m_B m_C r_{BC}^2}{(m_B + m_C) \mu \rho^2} - 1 \right) / \cos(2\Theta) \end{aligned}$$

Para a molécula da água, pode-se mostrar que o hiperraio em função dos vetores de RS é dado por:

$$\rho = \sqrt{\frac{2m_H}{m}} r$$

As relações com outros sistemas de coordenadas podem ser encontradas em Ragni *et al.* (2007).

RESULTADOS E/OU DISCUSSÃO (ou Análise e discussão dos resultados)

O estudo dos potenciais de interação internuclear, típicos de moléculas triatômicas, proporcionou a escolha de coordenadas apropriadas para a descrição dos modos de vibração internos. A Figura 2 ilustra as coordenadas geométricas e de Radau-Smith utilizadas para a molécula da água. O ponto C é chamado de ponto canônico dos vetores de RS.

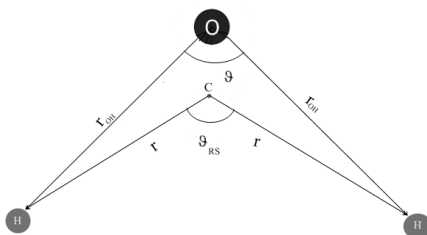


Figura 2 – Coordenadas geométricas e de Radau-Smith para a molécula H₂O.

Em geral, na literatura as rotinas de SEP fornecem a energia eletrônica em função das coordenadas de valência. As SEPs utilizadas neste trabalho são dadas em função das duas distâncias O-H e do ângulo de ligação $\hat{H}OH$. A Figura 3 mostra as curvas de energia potencial em função da distância de ligação r_{OH} e da distância de Radau-Smith r (Figura 2) para a PES de Polyansky *et al.* (2013).

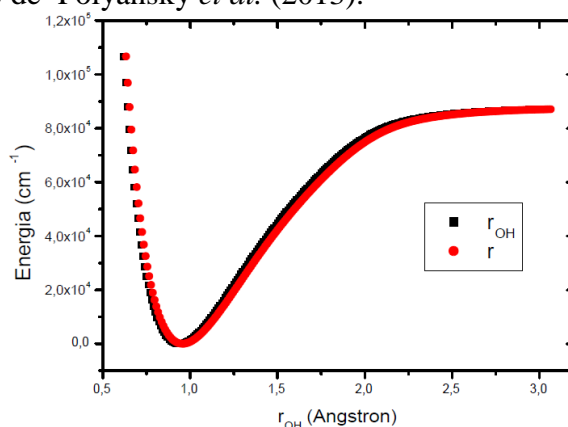


Figura 3 – Curva de energia potencial da água em função da distância O-H.

Pode-se observar na Figura 3 o mesmo comportamento da função para as duas coordenadas, porém com um deslocamento entre as curvas. A vantagem das coordenadas de RS encontra-se no Hamiltoniano nuclear, pois não apresenta termos de derivadas mistas entre as coordenadas, simplificando a obtenção dos níveis de energia vibracional.

Neste trabalho também foram realizadas análises da SEP em função das coordenadas hipersféricas simétricas. A Figura 4 ilustra superfícies bidimensionais em função de ρ , Θ e Φ da SEP de Shirin *et al.* (2008).

Algumas características das coordenadas hipersféricas simétricas foram observadas:

- O hiperraio está relacionado com o tamanho do triângulo e com o modo de estiramento simétrico;
- O ângulo Φ contempla os diferentes esquemas das coordenadas de Jacobi e está relacionado com o modo de stretching anti-simétrico;
- O ângulo Θ está relacionado com a área do triângulo e com o modo de bending.

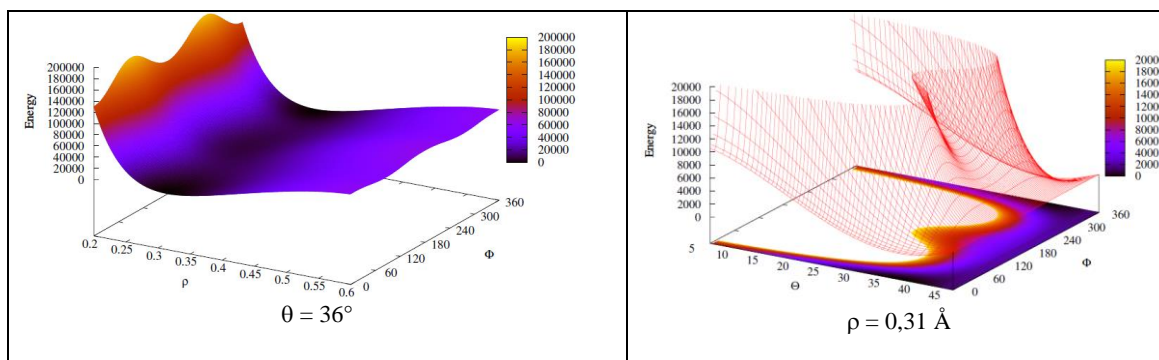


Figura 3 – Superfícies bidimensionais da energia potencial da água

Por fim, foram realizados cálculos dos níveis de energia do modo de estiramento simétrico a partir da curva de energia potencial em função de ρ com o método da representação da variável discreta. Os resultados ilustram a estrutura do espectro de acordo com a literatura, mas os valores são aproximados porque a abordagem é unidimensional e não leva em consideração a PES completa.

CONSIDERAÇÕES FINAIS (ou Conclusão)

Este trabalho apresenta uma discussão sobre sistemas de coordenadas para moléculas triatômicas e superfície de energia potencial eletrônica, que são de fundamental importância para o cálculo dos estados quânticos de uma molécula. A partir da análise da estrutura e dos modos normais de vibração da molécula H_2O verificamos que as coordenadas de Radau-Smith e hiperesféricas simétricas são apropriadas para descrever os modos internos de vibração (estiramento simétrico, estiramento anti-simétrico e bending). Aqui utilizamos duas superfícies de energia potencial da molécula da água disponíveis na literatura para determinar curvas e superfícies bidimensionais de energia potencial para em função das coordenadas citadas. Os gráficos obtidos permitem avaliar os modos vibracionais. Por fim, os níveis de energia associados ao modo de estiramento simétrico foram calculados usando o método da representação da variável discreta. Os resultados obtidos aqui são importantes para o estudo que o grupo de pesquisa realiza sobre espectro de moléculas triatômicas.

REFERÊNCIAS

- BERNATH, P.F. 2002. The spectroscopy of water vapour: Experiment, theory and applications. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 4, 1501-1509.
- SHIRIN, S.V.; ZOBOV, N.F.; OVSYANNIKOV, R.I.; POLYANSKY, O.L.; TENNYSON, J. 2008. Water line lists close to experimental accuracy using a spectroscopically determined potential energy surface for $\text{H}_2(16)\text{O}$, $\text{H}_2(17)\text{O}$, and $\text{H}_2(18)\text{O}$. *J. Chem. Phys.* 128, 224306.
- POLYANSKY, O. L.; R. I. OVSYANNIKOV, A. A. KYUBERIS, L. LODI, J. TENNYSON, ZOBOV, N. F. 2013. Calculation of Rotation–Vibration Energy Levels of the Water Molecule with Near-Experimental Accuracy Based on an ab Initio Potential Energy Surface, *J. Phys. Chem. A*, 117, 9633 – 9643.
- RAGNI, R; BITENCOURT, A.C.P; AQUILANTI, V. 2007. Hyperspherical and related types of coordinates for the dynamical treatment of three-body systems. *Prog. Theor. Chem. Phys.*, 16, 123-146.