

# ESTUDO DA SUPERFÍCIE DE ENERGIA POTENCIAL DA MOLÉCULA CH<sub>3</sub>OH

**Matheus Henrique dos Anjos Carneiro<sup>1</sup>; Mirco Ragni<sup>2</sup> e Ana Carla Peixoto Bitencourt<sup>3</sup>**

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

[henriqueanjoscarneiro@gmail.com](mailto:henriqueanjoscarneiro@gmail.com)

2. Orientador, Departamento de Física, Universidade Estadual de Feira de Santana, e-mail: [mirco@uefs.br](mailto:mirco@uefs.br)

3. Participante do projeto, Departamento de Física, Universidade Estadual de Feira de Santana, e-mail:

[ana.bitencourt@uefs.br](mailto:ana.bitencourt@uefs.br)

**PALAVRAS-CHAVE:** Moléculas; Coordenadas locais ortogonais; Estrutura eletrônica.

## INTRODUÇÃO

Na área da Física Molecular e Química Quântica o estudo de moléculas envolve o cálculo da estrutura eletrônica para determinar propriedades estruturais e energéticas, além do estudo da dinâmica dos núcleos da molécula para determinar os níveis de energia associados aos modos vibracionais e rotacionais. Na separação de Bohr-Oppenheimer a energia eletrônica é calculada para núcleos fixos; este procedimento define a Superfície de Energia Potencial Eletrônica em função das configurações nucleares. Em seguida pode-se obter o espectro ro-vibracional resolvendo a equação de Schrodinger associada ao movimento dos núcleos. As coordenadas locais ortogonais são propostas aqui porque possibilitam simplificar a descrição da superfície de energia potencial e do operador energia cinética dos núcleos.

O objetivo Geral do plano de trabalho é o estudo da Superfície de Energia Potencial da molécula de CH<sub>3</sub>OH a partir da aproximação Bohr-Oppenheimer por meio da Teoria do Funcional da Densidade e do conjunto de base 6-31G(d). Os resultados obtidos estão relacionados com a lista a seguir.

- Estudo dos modos normais de vibração;
- Estudo dos canais reativos, em particular aquele que permite produzir os radicais CH<sub>3</sub> e OH;
- Uso do método da interpolação de Lagrange para a descrição da SEP.

O critério de avaliação destas coordenadas foi feito por meio da análise dos modos normais de vibração e do cálculo das curvas de energia potencial (CEP). A meta deste trabalho foi estudar a molécula de metanol considerando os seus graus de liberdade e determinar a superfície de energia potencial.

Segundo a hipótese de que as coordenadas locais ortogonais facilitam não somente a parte cinética do Hamiltoniano, mas também o potencial, a SEP foi estudada e os resultados contribuem para a descrição de uma molécula que, embora tóxica, é muito usada na indústria química.

## MATERIAL E MÉTODOS OU METODOLOGIA (ou equivalente)

O critério de avaliação do sistema de coordenadas (vetores de Jacobi e Radau-Smith) foi feito por meio da análise dos modos normais de vibração e do cálculo de curvas de energia potencial (CEP). Para isso, utilizamos o método da separação de Bohr-Oppenheimer, método no qual a energia eletrônica é calculada para os núcleos fixos, definindo por meio desse procedimento a superfície de energia potencial eletrônica em função das configurações dos núcleos. Os valores do potencial foram obtidos com o pacote de programas para cálculo de estrutura eletrônica, GAUSSIAN, instalado no cluster do Instituto de Física da UFBA. Após

isso, utilizamos o método de interpolação de quatro pontos de Lagrange para descrever as curvas de energia potencial através de funções de terceiro grau definidas pelos coeficientes  $c_0$ ,  $c_1$ ,  $c_2$  e  $c_3$  segundo o esquema descrito abaixo usando a notação matricial.

$$P^T = (p_1, p_2, p_3, p_4)$$

$$M = ((x_1^3, x_1^2, x_1, 1), (x_2^3, x_2^2, x_2, 1), (x_3^3, x_3^2, x_3, 1), (x_4^3, x_4^2, x_4, 1))$$

$$C^T = (c_3, c_2, c_1, c_0)$$

Onde  $P^T$  é o vetor dos potenciais calculados para os valores da coordenada  $x = x_1, x_2, x_3$  e  $x_4$ .  $C^T$  é o vetor dos coeficientes  $c_3, c_2, c_1$  e  $c_0$  da interpolação de quatro pontos de Lagrange. Desta forma:

$$P^T = M C^T.$$

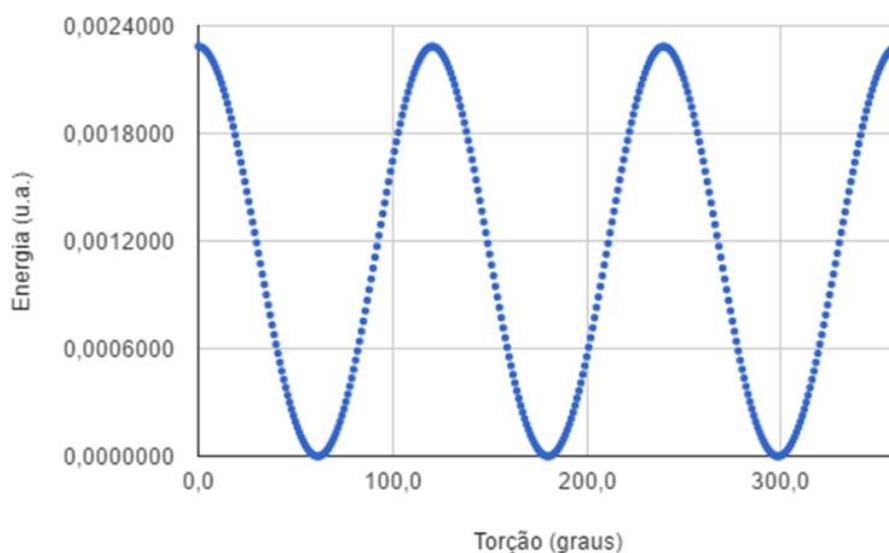
Consequentemente calculando a inversa  $M^{-1}$  da matriz  $M$  é possível encontrar o vetor  $C^T$ :

$$C^T = M^{-1} P^T.$$

Sendo  $x_1, x_2, x_3$  e  $x_4$  pontos adjacentes e  $x_1 < x_2 < x_3 < x_4$ , os coeficientes calculados devem ser usados para descrever o potencial no intervalo  $x_2 < x_2$ .

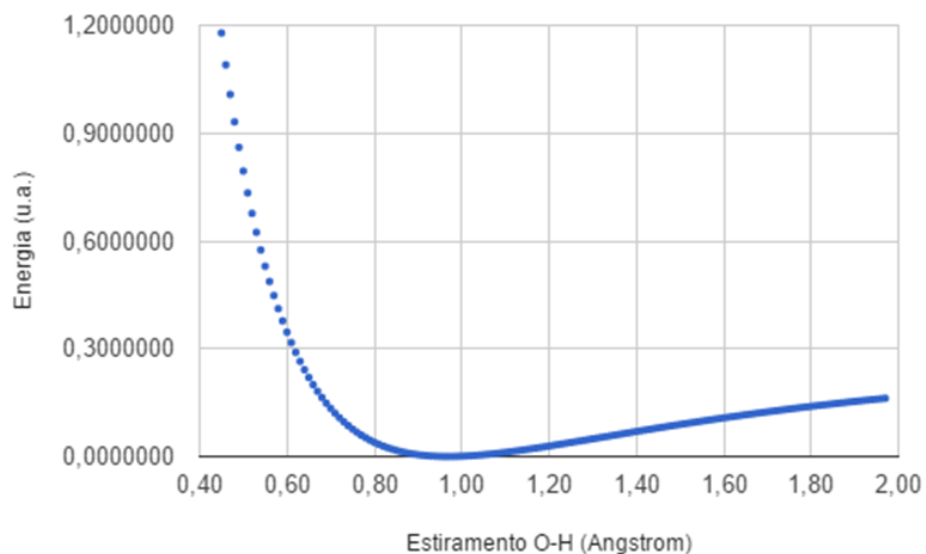
## RESULTADOS E/OU DISCUSSÃO (ou Análise e discussão dos resultados)

Os objetivos propostos no plano de trabalho foram alcançados sem maiores problemas. A seguir são ilustrados os potenciais calculados ao longo de três dos modos vibracionais estudados.



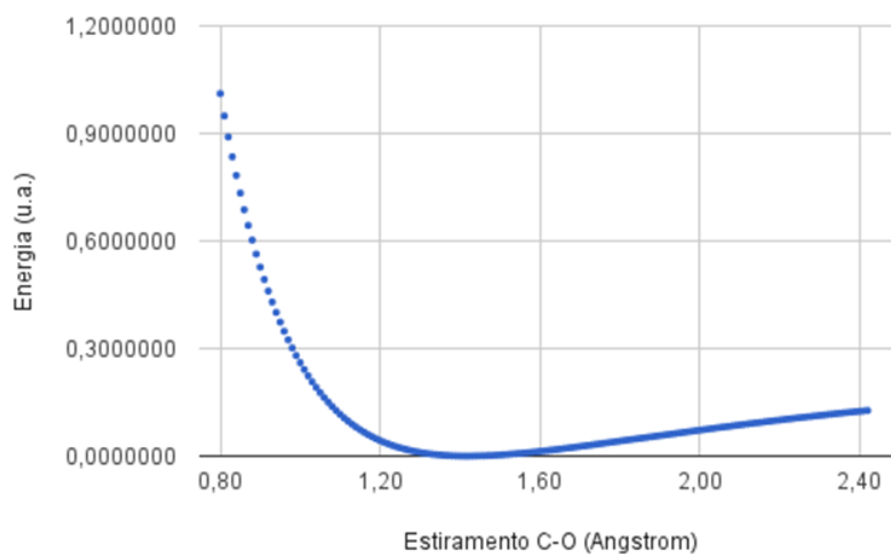
Figura

1: Modo de torção ao longo da ligação C-O



Figura

2: Modo de estiramento ao longo da ligação O-H



Figura

3: Modo de estiramento ao longo da ligação C-O

As tabelas com os valores dos potenciais para os três modos de vibração, junto com os coeficientes das interpolações, podem ser encontrados nos anexos. Seguem alguns dos inputs do programa GAUSSIAN.

### CONSIDERAÇÕES FINAIS (ou Conclusão)

Utilizando os métodos computacionais foram alcançados os objetivos lançados com o plano de trabalho. Foram obtidos resultados satisfatórios e de acordo com o banco de dados do National Institute of Standards and Technology - NIST. Em particular as energias eletrônicas calculadas para os vários canais de dissociação estão de acordo com os valores

teóricos/experimentais que se encontram na literatura. Testes feitos sobre a implementação do método de interpolação de quatro pontos de Lagrange aplicado aos canais de vibração da molécula mostraram uma grande eficiência do método.

O uso combinado deste método junto com as coordenadas locais-ortogonais, baseadas estas nos vetores de Jacobi e Radau-Smith, aplicadas à descrição das posições relativas dos núcleos e dos modos normais de vibração, permite a descrição matemática da Superfície de Energia Potencial, particularmente eficiente, tanto do ponto de vista matemático/computacional quanto da possibilidade de atualizar parte da superfície, ou seja, de alterar uma parte das configurações espaciais dos núcleos, sem que a restante parte seja afetada ou que seja necessário recalcular os coeficientes da expansão.

## REFERÊNCIAS

A. Szabo, N.S. Ostlund. Modern Quantum Chemistry. Dover, New York, 1996.

E. B. Wilson, J. C. Decius, P. C. Cross. Molecular Vibrations. Dover, New York, 1955.

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 Int. J. Quant. Chem., 107, 2870-2888, 2007.

A. C. P. Bitencourt, M. Ragni, G. S. Maciel, V. Aquilanti, F. V. Prudente. Level distributions, partition functions, and rates of chirality changing processes for the torsional mode around O-O bonds. J. Chem. Phys., 129, 154316, 2008.

J. Castillo-Chará and E. L. Sibert. Full dimensional theoretical study of the torsion-vibration eigenstates and torsional splittings of CH<sub>3</sub>OH, J. Chem. Phys. 119, 11671, 2003

E. L. Sibert and J. Castillo-Chará, Theoretical studies of the potential surface and vibrational spectroscopy of CH<sub>3</sub>OH and its deuterated analogs, J. Chem. Phys. 122, 194306, 2005

Trocia N. Clasp and David S. Perry, Torsion-vibration coupling in methanol: The adiabatic approximation and intramolecular vibrational redistribution scaling, The Journal of Chemical Physics 125, 104313, 2006;

L.-H. Xu, J. T. Hougen, R. M. Lees, On the physical interpretation of ab initio normal-mode coordinates for the three C-H stretching vibrations of methanol along the internal-rotation path, Journal of Molecular Spectroscopy 293-294, 38-59, 2013