

OBTENÇÃO DA ENERGIA ELETRÔNICA DE MOLÉCULAS DIATÔMICAS ¹

Maria Aparecida Silva Silveira², Cristina Porto Gonçalves³.

RESUMO

Em moléculas diatômicas ionizadas, tais como H_2^+ , D_2^+ e T_2^+ , o elétron está sobre a influência de dois núcleos onde há atração de equilíbrio e repulsão entre eles. Embora esses sistemas sejam considerados simples, a análise quântica destes, cria uma base para o estudo e compreensão da interação que ocorrem em moléculas poliatômicas. O objetivo dessa pesquisa consiste em analisar as energias eletrônicas desses sistemas por meio de cálculos analíticos e métodos computacionais em linguagem de programação Fortran 90 e o GAMESS (software *General Atomic and Molecular Electronic Structure System*). Para resolver tais sistemas, usa-se uma função de onda como combinação linear de orbitais atômicos (BUNGE, 1976). A análise foi realizada a partir dos cálculos utilizando a equação de Schroedinger, a aproximação de Born-Oppenheimer e a correção de massa nuclear finita – FNMC (*Finite Nuclear Mass Correction*) (GONÇALVES, 2004), obtendo a energia e a distância dos núcleos na geometria de equilíbrio na região de dissociação destes sistemas. Para esta pesquisa, usar a metodologia FNMC foi de suma importância, pois com a aproximação Born-Oppenheimer (BO) não é possível a distinção isotópica dos sistemas. Sendo assim, foi possível distinguir tais moléculas a nível eletrônico.

PALAVRAS-CHAVE: Energia Eletrônica. Isotopômeros. Sistemas moleculares.

OBTAINING ELECTRONIC ENERGY FROM DIATOMIC MOLECULES

ABSTRACT

¹ Entidade financiadora da pesquisa, Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia – UESB.

² Estudante, Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia – UESB.

³ Professora, Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia – UESB.

In ionized diatomic molecules, such as H_2^+ , D_2^+ and T_2^+ , the electron is under the influence of two nuclei where there is equilibrium attraction and repulsion between them. Although these systems are considered simple, their quantum analysis creates a basis for studying and understanding the interactions that occur in polyatomic molecules. The objective of this research is to analyze the electronic energies of these systems through analytical calculations and computational methods in the Fortran 90 programming language and GAMESS (General Atomic and Molecular Electronic Structure System software). To solve such systems, a wave function is used as a linear combination of atomic orbitals (BUNGE, 1976). The analysis was carried out based on calculations using the Schroedinger equation, the Born-Oppenheimer approximation and the finite nuclear mass correction – FNMC (Finite Nuclear Mass Correction) (GONÇALVES, 2004), obtaining the energy and distance of the nuclei in the equilibrium geometry in the region of dissociation of these systems. For this research, using the FNMC methodology was of paramount importance, as with the Born-Oppenheimer (BO) approximation it is not possible to distinguish isotopic systems. Therefore, it was possible to distinguish such molecules at an electronic level.

KEYWORDS: Electronic Energy. Isotopomers. Moleculares systems.

INTRODUÇÃO

A mecânica quântica é utilizada com sucesso para descrever estruturas de átomos e moléculas desde meados de 1927, mas devido a sua complexibilidade do formalismo matemático, precisa-se da utilização de aproximações teóricas para descrever fenômenos da estrutura da matéria (TOSTES, 1998).

Para os átomos a configuração eletrônica descrevem espacialmente os orbitais, com tamanhos e formas, e para as moléculas usa-se a equação de Schroedinger para obter a função de onda (orbitais atômicos) do sistema que dispõe a evolução espaço-temporal. No entanto, é necessário usar métodos matemáticos aproximados, pois a equação de Schroedinger, em sua complexidade a função energia potencial para a interação de repulsão entre os elétrons, impossibilita a separação de variáveis (ALMEIDA; SANTOS, 2021). Devido a isso, precisa-se utilizar métodos numéricos em cálculos computacionais.

Essa pesquisa tem por objetivo desenvolver uma análise sobre as energias eletrônicas em alguns sistemas moleculares diatômicos que são isotopômeros da molécula de hidrogênio ionizada. A pesquisa foi realizada a partir de moléculas homonucleares, tais como, o cátion da molécula de hidrogênio H_2^+ , composta por dois prótons (carga positiva) e um elétron (carga negativa), onde o elétron está sobre a influência dos dois núcleos que há atração de equilíbrio e repulsão entre eles, o mesmo ocorre para o D_2^+ (Deutério) e T_2^+ (Trítio). Esse estudo é de suma importância para o mundo quântico, pois a análise dessa pesquisa cria base para estudos de sistemas moleculares mais complexos.

MATERIAIS E MÉTODOS

A análise foi realizada a partir dos cálculos utilizando a equação de Schroedinger, a aproximação BO e a FNMC (GONÇALVES, 2004), de modo a realizar uma revisão bibliográfica sobre a inclusão de efeitos de massa nuclear finita no cálculo eletrônico. Os cálculos iniciaram a partir da resolução das equações: $H\psi(r^{\vec{}}) = E\psi(r^{\vec{}})$ e

$$E = \frac{\int \psi^* H \psi dV}{\int \psi^* \psi dV}.$$

Para a aproximação de núcleos fixos (separação BO), usou-se

$$H_{el} = H_{BO}^{(0)} = -\sum_i \frac{1}{2m_e} \nabla_i^2 + V; \quad (1)$$

No entanto, para a correção FMNC, o Hamiltoniano modelo assume a forma,

$$H_{mol} = \sum_A^m \left(-\sum_i^n \frac{\nabla_i^2}{2M_A} \delta_{AB} \right) - \sum_i^n \frac{\nabla_i^2}{2m_e} + V \quad (2)$$

onde o índice A se refere aos núcleos de massa M_A e o índice i, se refere aos elétrons. A equação (1) é responsável pelas correções adiabáticas às Curvas de Energia Potencial (CEPs) e pela quebra de simetria isotópica. Este Hamiltoniano é puramente eletrônico e contém informação do movimento nuclear na aproximação.

A função de onda, MO (*Molecular Orbital*) (SZABO; OSTLUND, 1982) para uma molécula diatômica com um elétron e considerando o parâmetro $c(R)$ (parâmetro de mistura):

$$\Phi = \phi_A + c(R)\phi_B, \quad (3) \quad \phi_A = \sqrt{\frac{\zeta^3}{\pi}} e^{-r_A \zeta} \quad \phi_B = \sqrt{\frac{\zeta^3}{\pi}} e^{-r_B \zeta} \quad (4)$$

Para o elétron, o núcleo não se move. O movimento do núcleo é tratado como independente (aprox. BO). Essa aprox. conduz a seguinte expressão hamiltoniana:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_e^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_1} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_2} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} \right] \psi_{el} = E_{el} \psi_{el} \quad (5)$$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_p} \nabla_{p1}^2 - \frac{\hbar^2}{2m_p} \nabla_{p2}^2 + E_{el}(R) \right] \psi_N = E_N \psi_N \quad (6)$$

Para o movimento nuclear, usa-se a eq. (6) e a E_{el} é obtida resolvendo a eq. (5)

Usando o Hamiltoniano dado pela eq. (2) e a função de onda dada pela eq. (4), encontra-se a energia eletrônica para distinguir os sistemas (GONÇALVES, 1999). Utilizando os dados fornecidos pela literatura obteve-se a energia de cada sistema, analiticamente e computacionalmente, usando a metodologia de FNMC e BO implementados no programa FORTRAN 90 e no GAMESS. Determina-se a distância dos núcleos na geometria de equilíbrio e na região de dissociação destes sistemas usando as funções de onda descritas anteriormente.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Dinâmica Molecular (MD) é um método computacional que estuda o movimento e comportamentos de átomos e moléculas. Com esta metodologia calculamos, computacionalmente, as energias para os sistemas isotópicos do H₂⁺ e conseguimos a distinção destes. Esta técnica de simulação permite obter várias quantidades relevantes do sistema estudado (como, por exemplo, geometria de equilíbrio), substituindo processos muito dispendiosos computacionalmente. Na tabela 1, os resultados obtidos analiticamente e computacionalmente da energia, foram resultados próximos. Observa-se que em ambos cálculos, analítico e computacional, há a distinção isotópica no cálculo eletrônico. Outro resultado de grande importância é que o sistema que possui menor energia é o T₂⁺. Esse resultado está em total acordo com a metodologia, pois, este sistema é o mais pesado (possui dois nêutrons e um próton em seu núcleo), portanto, é o sistema que mais se aproxima da abordagem de Born-Oppenheimer. Nesta abordagem os núcleos são considerados de massa infinita, ou seja, muito pesados.

TABELA 1: Resultados dos cálculos analíticos e do Fortran 90 usando MD para sistemas ABA.

Analítico			Computacional	
Sistemas	Massa Reduzida (u.a.)	Energia Total (Hartree)	Distância de Equilíbrio (u.a.)	Energia Total (Hartree)
H_2^+	0.999456	-0.5976	2.0028042	-0.5862214
D_2^+	0.999728	-0.5982	2.0025148	-0.5863639
T_2^+	0.999819	-0.5988	2.0024180	-0.5864116

Em um sistema de vários elétrons, o Hartree-Fock (HF) propõe os elétrons como partículas com energia cinética independente e não a energia cinética interativa. No entanto, para H_2^+ , D_2^+ e T_2^+ , tem-se apenas um elétron em cada sistema. Logo, dependendo das funções de onda a serem usadas, será possível ter mais orbitais e o método irá descrever as moléculas de forma abrangente.

TABELA 2: Resultados obtidos pelo GAMESS usando HF.

FNMC			
Sistemas	Geometria de Equilíbrio Localizada (Z) (u.a.)	Distância Internuclear (u.a.)	Energia Total (Hartree)
H_2^+	H = 1.94840742 H = -0.048417219	1.996828385	-0.6021398210
D_2^+	D = 1.948306547 D = -0.048312566	1.996619193	-0.6022741611
T_2^+	T = 1.948271662 T = -0.048277682	1.996549273	-0.6023189588

Na tabela 2, o sistema converge ficando próximo dos resultados da distância internuclear obtido no Fortran 90. A energia total da molécula apresenta uma pequena diferença no resultado obtido em comparação a Tabela 1. Isso ocorre devido ao método HF, que possui uma maior base que proporciona melhores resultados para a energia.

CONCLUSÕES/CONSIDERAÇÕES

A busca de novas aproximações teóricas devido à complexidade do formalismo da mecânica quântica, para a resolução da equação de Schroedinger, tornou-se um desafio para os pesquisadores que buscam exatidão nas aplicações dessa teoria. A FNMC desenvolvida por J. R. Mohallem e colaboradores, é complementar à aproximação BO, onde a massa dos núcleos é mantida nos cálculos eletrônicos, e todos

os efeitos decorrentes da massa nuclear finita são incorporados na solução da Hamiltoniana eletrônica, tornando possível o estudo de diferentes propriedades em isotopômeros. Esta abordagem corrige simultaneamente as Curvas de Energia Potencial e a função de onda eletrônica, permitindo estudar propriedades dos isotopômeros.

Nesses sistemas, além da interação entre os elétrons e os núcleos, considera-se a interação entre os núcleos. O elétron é menos pesado que o próton e nêutron, logo o movimento nuclear é considerado independente (aprox. BO) visto que para o elétron o núcleo não se movimenta. Em vista disso, determinou-se a energia das moléculas H_2^+ , D_2^+ e T_2^+ , que embora sejam considerados como sistemas simples, a análise quântica destas, criam uma base para o estudo e compreensão da interação que ocorrem em moléculas poliatômicas. Os resultados obtidos usando aprox. BO foram os mesmos para a energia (-0.6024085806 Hartree), a geometria de equilíbrio ($H = 1.948201892$ u.a., $H = -0.048207911$ u.a.), e distância internuclear (1.996409812 u.a.). Assim, para estudar os isotopômeros da molécula do hidrogênio ionizada, foi fundamental o uso da metodologia FNMC, encontrou-se resultados mais precisos proporcionando realizar a distinção isotópica desses sistemas a nível eletrônico, na qual a aprox. BO não proporciona.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALMEIDA, W. B; SANTOS, H. F. **Modelos Teóricos para a Compreensão da Estrutura da Matéria**. Sociedade Brasileira de Química, 4 de maio de 2021. Disponível em: <http://qnesc.sbq.org.br/online/cadernos/04/mod-teor.pdf>. Acesso em: 08/09/23.

BUNGE, A. V. **Introdução a Química Quântica**. São Paulo: Editora Blucher, 410 p. 1977.

GONÇALVES, C. P. **Dinâmica Molecular Adiabática de Sistemas Coulombianos de Três Corpos**. Orientador: José Rachid Mohallem. 1999. Dissertação (Mestrado) – Mestrado em Física, Universidade Federal de Minas Gerais, Minas Gerais, 1999.

GONÇALVES, C. P. MOHALLEM, J. R. **A new algorithm to handle finite nuclear mass effects in electronic calculations: the ISOTOPE program (ISSN 0192-8651)**. Journal of Computational Chemistry, USA, v. 25, n.14, p. 1736-1739, 2004.

SZABO, A. OSTLUND, N. S. **Modern Quantum Chemistry**, Macmillan, New york, 1982.

TOSTES, J. G. R. **Estrutura Molecular: o conceito fundamental da química.**
Sociedade Brasileira de Química, maio de 1998. Disponível em:
<http://qnesc.sbq.org.br/online/qnesc07/conceito.pdf>. Acesso em: 30/05/2023.