

## CÁLCULO DE PROPRIEDADES ELETRÔNICAS DE ISOTOPÔMEROS DE CARBENO COM A CORREÇÃO DE MASSA NUCLEAR FINITA

Daiara Oliveira Souza<sup>1</sup>, Cristina Porto Gonçalves<sup>2</sup>

### RESUMO

O ciclopropenilideno ( $C_3H_2$ ) é uma molécula da classe dos carbenos e uma das mais abundantes em nossa galáxia (SIPILA; SPEZZANO; CASELLI, 2016). Recentemente identificada em forma estabilizada na atmosfera de Titã, lua de Saturno, despertou grande interesse por nunca ter sido encontrada estabilizada em outra atmosfera ou no sistema solar (VITORIO, 2020). Este trabalho tem como objetivo estudar suas propriedades eletrônicas. Grande parte dos cálculos eletrônicos utiliza a aproximação de Born-Oppenheimer (BO); entretanto, como aqui são analisados isotopômeros desse carbene, essa metodologia não é adequada, pois não distingue isótopos. Assim, emprega-se a abordagem FNMC (Finite Nuclear Mass Correction), desenvolvida por Gonçalves e Mohallem (2004), que inclui os efeitos da massa nuclear finita na curva de energia potencial e na função de onda eletrônica. Com isso, busca-se obter propriedades relevantes do ciclopropenilideno e de seus isotopômeros, substituindo os dois átomos de hidrogênio por deutério e trítio. A aplicabilidade dessa abordagem, com o pacote computacional GAMESS (SCHMIDT et al., 1993; GONÇALVES; MOHALLEM, 2004), tem sido fundamental para a execução deste projeto.

**PALAVRAS-CHAVE:** Aproximação Born-Oppenheimer, Correção de massa nuclear finita, isótopos de hidrogênio

### CALCULATION OF PROPERTIES OF CARBENE ISOTOPOMERS WITH FINITE NUCLEAR MASS CORRECTION

### ABSTRACT

Cyclopropenylidene ( $C_3H_2$ ) is a carbene-class molecule and one of the most abundant in our galaxy (SIPILA; SPEZZANO; CASELLI, 2016). Recently identified in a stabilized form in the atmosphere of Titan, Saturn's moon, it has attracted great interest as it had never been found stabilized in any other atmosphere or in the solar system (VITORIO, 2020). This work aims to study its electronic properties. Most electronic-level calculations use the Born-Oppenheimer (BO) approximation; however, since isotopomers of this carbene are analyzed here, this methodology is not suitable, as it does not distinguish isotopes. Therefore, the FNMC (Finite Nuclear Mass Correction) approach, developed by Gonçalves and Mohallem (2004), is employed, which includes finite nuclear mass effects in the potential energy curve and electronic wave function.

---

<sup>1</sup> Discente bolsista de Iniciação Científica - UESB

<sup>2</sup> Professora, Departamento de Ciências Exatas e Tecnológicas - UESB

With this, the goal is to obtain relevant properties of cyclopropenylidene and its isotopomers, where the two hydrogen atoms are replaced by deuterium and tritium. The applicability of this approach, with the GAMESS computational package (SCHMIDT et al., 1993; GONÇALVES; MOHALLEM, 2004), has been fundamental to the execution of this project.

**KEYWORDS:** Born-Oppenheimer approximation, Finite nuclear mass correction, Isotopomers properties

## INTRODUÇÃO

Os carbenos (ROYAL SOCIETY OF CHEMISTRY. Faraday Transactions Archive), moléculas isométricas, despertam interesse na química teórica e quântica por sua reatividade e propriedades eletrônicas singulares. O ciclopropenilideno ( $C_3H_2$ ) é um dos mais estudados pela relevância astrofísica e dificuldade de identificá-lo estável em atmosfera natural (SIPILA; SPEZZANO; CASELLI, 2016). O estudo de sistemas isotópicos requer a equação de Schrödinger e a aproximação de Born-Oppenheimer, que separa movimento nuclear e eletrônico, mas não contempla efeitos de massa nuclear finita. Assim, empregamos a metodologia de Gonçalves e Mohallem (2004) para incluir tais correções na curva de energia potencial e na função de onda eletrônica.

## MATERIAIS E MÉTODOS

Este trabalho foi desenvolvido no laboratório de física teórica e computacional da UESB, onde fizemos simulações de sistemas físicos a partir da utilização do pacote computacional *Games*, com a atualização *Isotope* desenvolvida pela professora Cristina com uma abordagem chamada Correção de Massa Nuclear Finita (FNMC), do inglês, *Finite Nuclear Mass Correction*. A resolução da equação de Schrödinger é essencial para o estudo de estruturas moleculares (BUNGE, 1977). No entanto, devido à ausência de soluções analíticas para sistemas moleculares, métodos aproximados, como a aproximação de Born Oppenheimer (BO), são empregados para viabilizar os cálculos. Apesar de eficiente, a aproximação BO não permite a distinção entre isótopos. Para contornar essa limitação, utiliza-se a Correção de Massa Nuclear Finita (FNMC), proposta por J. R. Mohallem e colaboradores, que incorpora o efeito isotópico diretamente nos cálculos eletrônicos. Os cálculos realizados neste trabalho foram

desenvolvidos com o auxílio do software General Atomic and Molecular Electronic Structure System (GAMESS), disponível no Laboratório de Física Teórica e Computacional da UESB. Logo, o Hamiltoniano será disposto da forma:

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

A partir desta proposta, obtemos a energia e a geometria de equilíbrio para o C<sub>3</sub>H<sub>2</sub>, onde o mesmo cálculo é aplicado para seus isotopômeros Deutério (C<sub>3</sub>D<sub>2</sub>) e Trítio (C<sub>3</sub>T<sub>2</sub>).

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos para a molécula C<sub>3</sub>H<sub>2</sub> em diferentes situações revelaram variações significativas na densidade eletrônica, evidenciando os efeitos das correções de massa nuclear finita e da aproximação de Born-Oppenheimer. Ao comparar a molécula pura considerando a correção de massa nuclear finita com seus isotopômeros de deutério e trítio, observou-se que o aumento na massa dos isótopos levou a alterações nas propriedades eletrônicas de distribuição de carga e eletronegatividade da molécula, além do momento dipolar, conforme a tabela 1 e tabela 2. Além disso, a aproximação de Born-Oppenheimer, ao desconsiderar os efeitos da massa nuclear finita, resultou no mesmo valor de momento dipolar e densidade eletrônica para todos os sistemas moleculares, ressaltando a importância dessa correção para um tratamento mais preciso ao considerar os isótopos de hidrogênio. Além disso, a aproximação de Born-Oppenheimer, ao desconsiderar os efeitos da massa nuclear finita, resultou em valores de energia total iguais, ressaltando que tal abordagem não distingue os sistemas, como observado na tabela 2.

**TABELA 1** : Valores de momento dipolar e energia molecular

Sistemas	Componentes do Momento de Dipolo (D)	Energia
C <sub>3</sub> H <sub>2</sub>	DX (2.754122)	-114,7189810272
C <sub>3</sub> D <sub>2</sub>	DX (2.751685)	-114,7192179304
C <sub>3</sub> T <sub>2</sub>	DX (2.750871)	-114,7192969938
C <sub>3</sub> HD	DX (4.042827) - DY (-0.810642)	-114,8088400074
C <sub>3</sub> HT	DX (4.038156) - DY (-0.830596)	-114,8088810038
C <sub>3</sub> H <sub>2</sub> (BO)	DX (2.749219)	-114,7245581271

Fonte: elaborado pelo autor (2024)

**TABELA 2:** População de Mulliken

População de Mulliken (u.a.)					
$C_3 H_2$	$C_3 D_2$	$C_3 T_2$	$C_3 HD$	$C_3 HT$	$C_3 H_2 (BO)$
C (6.322553)	C (6.320385)	C (6.319661)	C (6.073012)	C (6.072692)	C (6.318623)
C (6.026388)	C (6.026412)	C (6.026420)	C (6.217192)	C (6.217230)	C (6.026435)
C (6.026388)	C (6.026412)	C (6.026420)	C (5.967181)	C (5.967140)	C (6.026435)
H (0.812336)	D (0.813396)	T (0.813750)	H (0.870860)	H (0.870884)	H (0.814253)
H (0.812336)	D (0.813396)	T (0.813750)	D (0.871755)	T (0.872054)	H (0.814253)

Fonte: elaborado pelo autor (2024)

## CONCLUSÕES/CONSIDERAÇÕES

Este trabalho analisou as propriedades eletrônicas da molécula  $C_3H_2$  e de suas variantes isotópicas ( $C_3HD$  e  $C_3HT$ ), considerando correções de massa nuclear finita. A comparação evidenciou o impacto dos isótopos no comportamento molecular. Os resultados, em concordância com a literatura, mostram a sensibilidade das propriedades às variações isotópicas e às aproximações adotadas.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] BUNGE, A. V. *Introdução a Química Quântica*. São Paulo: Editora Blucher, 410 p. 1977.
- [2] GAMESS (General Atomic and Molecular Electronic Structure System). SCHMIDT, M. W.; BALDRIDGE, K. K.; BOATZ, J. A.; ELBERT, S. T.; GORDON, M. S.; JENSEN, J. H.; KOSEKI, S.; MATSUNAGA, N.; NGUYEN, K. A.; SU, S.; WINDUS, T. L.; DUPUIS, M.; MONTGOMERY, J. A. *J. Comput. Chem.*, v. 14, p. 1347, 1993. MARTINEZ, J. A. C.; BARBORINI, M.; TKATCHENKO, A. *J. Chem. Theory Comput.*, v. 18, p. 2267, 2022.
- [3] 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*, v. 25, n. 14, p. 1736-1739, 2004.
- [4] JØRGENSEN, J. K.; WILLIAMS, J. P.; RIMOLA, A.; et al. On the formation of complex organic molecules in protostellar environments. *Astronomy & Astrophysics*, v. 595, p. A117, 2016.
- [5] ROYAL SOCIETY OF CHEMISTRY. Photochemical reaction pathways in aromatic thioketones. *Faraday Transactions*, v. 89, n. 15, p. 2125-2132, 1993.