

## ANÁLISE TEÓRICA DE PROPRIEDADES MOLECULARES EM SISTEMAS ISOTÓPICOS<sup>1</sup>

Eric Santos Lemos<sup>2</sup>, Cristina Porto Gonçalves<sup>2,3</sup>

### RESUMO

O presente trabalho teve como objetivo analisar propriedades moleculares fundamentais em sistemas isotópicos leves, com ênfase nas moléculas de hidrogênio ( $H_2$ , HD, HT) e de acetileno ( $C_2H_2$ ,  $C_2HD$ ,  $C_2D_2$ ). A partir de métodos de estrutura eletrônica, foram avaliados o primeiro potencial de ionização e as distribuições de densidade eletrônica dessas espécies. Utilizou-se o programa GAMESS e a função de base 6-31G\*, incorporando a Correção de Massa Nuclear Finita (FNMC), que permite a consideração de efeitos isotópicos no cálculo eletrônico. Os resultados indicam que, embora a geometria molecular permaneça praticamente inalterada com a substituição isotópica, há redistribuição significativa da densidade eletrônica e variação nos valores do potencial de ionização. Tais diferenças demonstram a influência da massa nuclear sobre propriedades eletrônicas, mesmo em moléculas pequenas. O estudo reforça a importância da inclusão de efeitos isotópicos em modelagens teóricas voltadas a sistemas de interesse químico e astrofísico.

**PALAVRAS-CHAVE:** Acetileno, correção de massa nuclear finita, isótopos do hidrogênio, potencial de ionização, propriedades eletrônicas.

### THEORETICAL ANALYSIS OF MOLECULAR PROPERTIES IN ISOTOPIC SYSTEMS

### ABSTRACT

The present work aimed to analyze fundamental molecular properties in light isotopic systems, with emphasis on hydrogen ( $H_2$ , HD, HT) and acetylene ( $C_2H_2$ ,  $C_2HD$ ,  $C_2D_2$ ) molecules. Using electronic structure methods, the first ionization potential and the electronic density distributions of these species were evaluated. The GAMESS program and the 6-31G\* basis set were employed, incorporating the Finite Nuclear Mass Correction (FNMC), which allows for the consideration of isotopic effects in electronic calculations. The results indicate that, although the molecular geometry remains practically unchanged with isotopic substitution, there is a significant redistribution of electronic density and variation in ionization potential values. Such differences demonstrate the influence of nuclear mass on electronic properties, even in small molecules. The study reinforces the importance of including isotopic effects in theoretical modeling of systems of chemical and astrophysical interest.

**KEYWORDS:** Acetylene, electronic properties, finite nuclear mass correction, ionization potential, isotopic hydrogen

---

<sup>1</sup> PPG/UESB

<sup>2</sup> Discente da UESB, lemoseric51@gmail.com

<sup>3</sup> Professora do Departamento de Ciências Exatas e Naturais – UESB, cgoncalves@uesb.edu.br

## INTRODUÇÃO

A análise teórica de propriedades moleculares é fundamental para compreender a estrutura, a estabilidade e a reatividade de sistemas químicos e físicos. Propriedades como o potencial de ionização e a distribuição de densidade eletrônica fornecem informações diretas sobre a natureza das ligações químicas e a resposta das moléculas a perturbações externas. Em particular, o estudo de moléculas isotópicas permite investigar a influência da massa nuclear nas propriedades eletrônicas, oferecendo um meio preciso para testar aproximações teóricas e avaliar efeitos quânticos sutis.

Neste contexto, as moléculas de hidrogênio e de acetileno representam sistemas ideais: o  $H_2$  e seus isótopos HD e HT são os mais simples diatômicos existentes, enquanto o  $C_2H_2$  e seus derivados isotópicos  $C_2HD$  e  $C_2D_2$  permitem observar como a substituição isotópica influencia sistemas mais complexos. O presente trabalho busca determinar o primeiro potencial de ionização e examinar propriedades estruturais e eletrônicas dessas moléculas, comparando os resultados obtidos sob a aproximação de Born-Oppenheimer e com a Correção de Massa Nuclear Finita (FNMC), de forma a compreender a influência da massa nuclear sobre o comportamento eletrônico e energético dos sistemas estudados.

## MATERIAIS E MÉTODOS

Os cálculos foram realizados utilizando o programa GAMESS (General Atomic and Molecular Electronic Structure System), amplamente empregado em estudos de estrutura eletrônica. A resolução da equação de Schrödinger para sistemas moleculares requer métodos aproximados, sendo a aproximação de Born-Oppenheimer (BO) uma das mais utilizadas. Essa aproximação separa os movimentos nucleares e eletrônicos, simplificando o problema, porém desconsiderando diferenças isotópicas. Para superar essa limitação, adotou-se a Correção de Massa Nuclear Finita (FNMC), desenvolvida por Gonçalves e Mohallem (2004), que permite incluir a massa nuclear no cálculo eletrônico.

A FNMC modifica o Hamiltoniano eletrônico tradicional ao adicionar termos dependentes da massa nuclear, incorporando correções adiabáticas que influenciam a densidade eletrônica. Essa formulação possibilita tratar moléculas isotópicas de maneira distinta, revelando variações sutis em propriedades eletrônicas sem alterar significativamente a geometria molecular.

Neste trabalho, utilizou-se a função de base 6-31G\*, adequada para descrever orbitais de valência e correlações eletrônicas. As geometrias foram otimizadas para todas as moléculas estudadas, e as densidades eletrônicas analisadas por meio da

População de Mulliken, que fornece uma estimativa da distribuição de carga sobre cada átomo. Para as moléculas de hidrogênio isotópico, calculou-se o primeiro potencial de ionização (PI), definido como a energia mínima necessária para remover um elétron do sistema.

Todos os cálculos foram realizados no Laboratório de Física Teórica e Computacional da UESB, com o suporte de infraestrutura de modelagem computacional e supervisão acadêmica. Os resultados obtidos com e sem a correção isotópica foram comparados entre si e com valores de referência da literatura, permitindo avaliar a precisão e consistência do método.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

As geometrias otimizadas das moléculas de acetileno e de seus isotopômeros ( $C_2 H_2$ ,  $C_2 HD$ ,  $C_2 D_2$ ) apresentaram estrutura linear, inalterada entre as abordagens BO e FNMC, confirmando que os efeitos isotópicos não modificam significativamente as posições atômicas. No entanto, observou-se redistribuição da densidade eletrônica nos sistemas deuterados, evidenciada por pequenas variações nas cargas parciais dos átomos de carbono e hidrogênio. Esse comportamento reflete a influência da massa nuclear sobre a densidade de probabilidade eletrônica, mesmo em sistemas rigidamente lineares.

Átomos	Mull. Pop.	Átomos	Mull. Pop.	Átomos	Mull. Pop.
1 C	6.158890	1 C	6.158247	1 C	6.157507
2 C	6.158890	2 C	6.158150	2 C	6.157507
3 H	0.841110	3 D	0.842560	3 D	0.842493
4 H	0.841110	4 H	0.841043	4 D	0.842493

**TABELA 1:** População de Mulliken para moléculas deuteradas com FNMC

Fonte: Autores

Para as moléculas de hidrogênio, verificou-se que a aproximação de Born-Oppenheimer atribui valores idênticos de primeiro potencial de ionização a  $H_2$ , HD e HT. Entretanto, com a aplicação da FNMC, os valores passaram a diferir entre si, acompanhando a variação da massa reduzida de cada sistema. A molécula HT apresentou o maior valor de PI, coerente com sua maior massa efetiva. Essa diferença confirma que a inclusão da correção de massa nuclear é indispensável para reproduzir adequadamente os efeitos isotópicos.

Resultados	1° Potencial de Ionização (Hartrees)
H <sub>2</sub>	0,58593
HD	0,58597
HT	0,58598
H <sub>2</sub> (BO)	0,58608

**TABELA 2:** Dados para o primeiro potencial de ionização

Fonte: Autores

Os valores obtidos demonstraram boa concordância com os dados de Szabo e Ostlund (1996), validando o procedimento adotado. Além disso, a análise das populações de Mulliken revelou que a substituição isotópica provoca uma leve polarização nas ligações, alterando a distribuição de elétrons entre os átomos, o que se torna relevante em estudos de reatividade e espectroscopia.

Esses resultados reforçam que, embora as geometrias moleculares permaneçam praticamente invariáveis, as propriedades eletrônicas e energéticas são sensíveis à massa nuclear. A FNMC, portanto, constitui uma ferramenta essencial para descrever adequadamente sistemas leves, sobretudo em contextos astrofísicos e físico-químicos onde efeitos isotópicos desempenham papel determinante.

### CONCLUSÕES/CONSIDERAÇÕES

A análise teórica mostrou que os efeitos isotópicos influenciam diretamente propriedades eletrônicas, mesmo sem alterar a geometria molecular diretamente. A Correção de Massa Nuclear Finita foi essencial para reproduzir variações nos potenciais de ionização e na densidade eletrônica, garantindo maior precisão nos cálculos teóricos.

### REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. BODE, M. B.; GORDON, M. S. *Journal of Molecular Graphics and Modelling*, v. 16, 1998.
2. BUNGE, A. V. *Introdução à Química Quântica*. São Paulo: Blucher, 1977.
3. GAMESS (General Atomic and Molecular Electronic Structure System). M. W. Schmidt, K. K. Baldrige, J. A. Boatz, S. T. Elbert, M. S. Gordon, J. H. Jensen, S. Koseki, N. Matsunaga, K. A. Nguyen, S. Su, T. L. Windus, M. Dupuis, J. A.

Montgomery. *J. Comput. Chem.* 14 (1993) 1347. J. A. C. Martinez, M. Barborini e A. Tkatchenko. *J. Chem. Theory Comput.* 18 (2022) 2267.

4. GONÇALVES, C. P.; MOHALLEM, J. R. A new algorithm to handle finite nuclear mass effects in electronic calculations: the ISOTOPE program. *Journal of Computational Chemistry*, v. 25, n. 14, p. 1736–1739, 2004.
5. SZABO, A.; OSTLUND, N. S. *Modern Quantum Chemistry*. Mineola, New York: Dover Publishing, 1996.
6. U.S. National Institute of Standards and Technology (NIST). Computational Chemistry Comparison and Benchmark Database (CCCBDB). Disponível em: <https://cccbdb.nist.gov/introx.asp>
7. U.S. National Institute of Standards and Technology (NIST). Basis Set Exchange. Disponível em: <https://www.basissetexchange.org/>