

# Construção de curvas de energia potencial para sistemas diatômicos

Marcos D. S. Alves<sup>1\*</sup>, Ramon S. da Silva<sup>1</sup>, Maikel Y. Ballester<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Departamento de Física, Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora, MG, Brasil

marcosalves@ice.ufjf.br

## Resumo

*No estudo de sistemas moleculares poliatômicos dentro do formalismo da expansão de muitos corpos, a superfície de energia potencial é construída somando os termos de interação diatômicos, triatômicos e assim por diante. Neste sentido, o objetivo do presente trabalho foi construir, utilizando-se o método da expansão dupla de muitos corpos (DMBE), curvas de energia potencial (CEP's) que representassem a topologia das diatômicas:  $O_2(X^3\Sigma_g^-)$ ,  $SO(X^3\Sigma^-)$  e  $N_2(X^1\Sigma_g^+)$  em seus correspondentes estados eletrônicos fundamentais.*

## 1 Introdução

No estudo de moléculas diatômicas é possível separar a equação de Schrodinger em uma parte eletrônica e outra nuclear valendo-se da aproximação Born-Oppenheimer. Neste sentido, a interação entre os núcleos é dada por uma curva de energia potencial. Por sua vez, esta desempenha um papel importante na análise de estudos envolvendo estrutura [1] e dinâmica molecular [2]. A CEP pode ser descrita por uma função analítica ajustada de todas as posições relativas dos átomos e/ou moléculas a partir de um conjunto de pontos *ab initio* e/ou experimentais. Após a construção de uma CEP acurada é possível obter informação do sistema diatômico, como por exemplo prever o espectro ro-vibracional e o processo de dissociação.

Funções como a de Morse e o método

DMBE [3] são exemplos de formas funcionais que simulam bem a topologia de uma CEP. Neste trabalho, é dado foco principal ao método DMBE no ajuste dos pontos obtidos com o auxílio do MOLPRO, um pacote para cálculos *ab initio* [4].

## 2 Metodologia

No Molpro foram gerados 500 pontos *ab initio* para cada sistema diatômico de interesse, bem como a otimização de geometria. Exceto para o  $O_2$ , que teve pontos gerados com nível de cálculo CASPT2, nas demais diatômicas utilizou-se o nível MRCI(Q). O conjunto de bases de Dunning AVXZ(X=4,5) foram adotadas neste trabalho. Tendo em mãos os pontos *ab initio*, foi possível ajustá-los valendo-se do método DMBE. De acordo com este

método, a CEP é dividida em duas partes: uma que contabiliza a energia de longo alcance ou *dynamical correlation* (dc) e a outra descrevendo o curto alcance ou energias *extended* Hartree-Fock (EHF). Portanto temos:

$$V(R) = V_{EHF}(R) + V_{dc}(R) \quad (1)$$

$V(R)$  deve satisfazer os limites assintóticos  $R \rightarrow 0$  e  $R \rightarrow \infty$ . Uma das formas utilizadas para avaliar a qualidade das CEP's ajustadas foi calcular o erro quadrático médio ( $\Delta E_{RMSD}$ ) dado por:

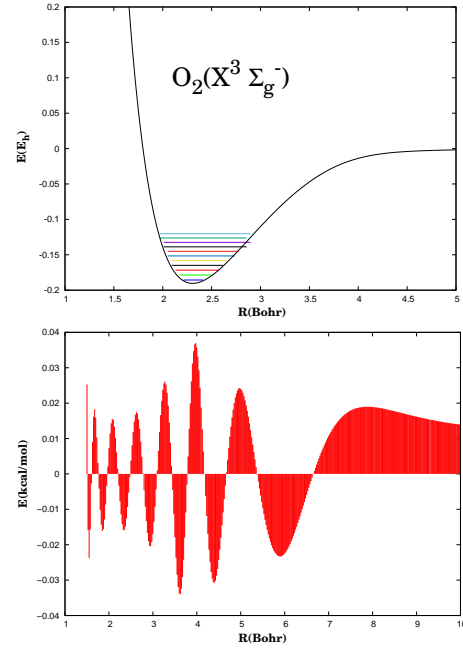
$$\Delta E_{RMSD} = \frac{1}{N} \left[ \sum_{i=1}^N (V_{fit} - V_{abinitio})^2 \right]^{1/2} \quad (2)$$

### 3 Resultados

#### 3.1 $O_2(X^3\Sigma_g^-)$

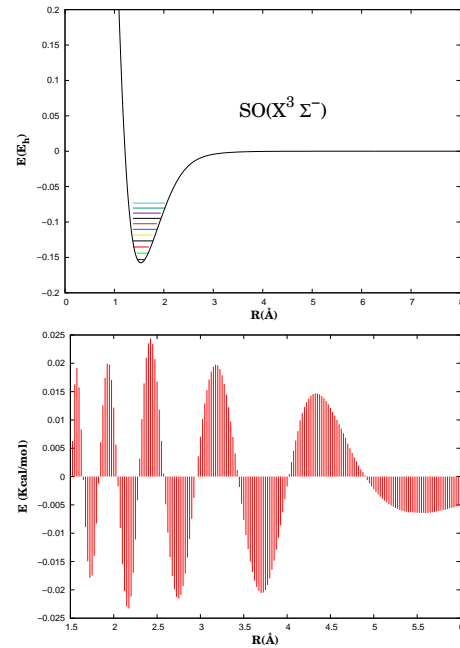
Na Fig. 1 é mostrado a CEP para o sistema diatômico  $O_2$  em seu estado eletrônico fundamental e erro associado, o qual apresenta diferença entre o ajuste e os pontos *ab initio* menores que 0,04 kcal/mol. Após a otimização da geometria, obteve-se o valor de 1,2121 (1,2075) Å e -0,1902  $E_h$  para a distância de equilíbrio ( $R_e$ ) e energia, respectivamente. Os valores calculados para a constante rotacional na posição de equilíbrio ( $B_e$ ) e frequência de vibração ( $\omega_e$ ) foram de 1,4317 (1,4376) e 1565,16 (1580,19), ambos em  $cm^{-1}$ . Estes valores quando comparados aos encontrados no NIST<sup>1</sup> mostram bom acordo com erro relativo associado de 3%.

<sup>1</sup>Valores do NIST estão em parênteses.



**Figura 1:** CEP para a diatômica  $O_2(X^3\Sigma_g^-)$  e seu erro associado. As linhas coloridas no painel superior indicam níveis vibracionais de energia onde variou-se o número quântico  $v$  de 0 a 10.

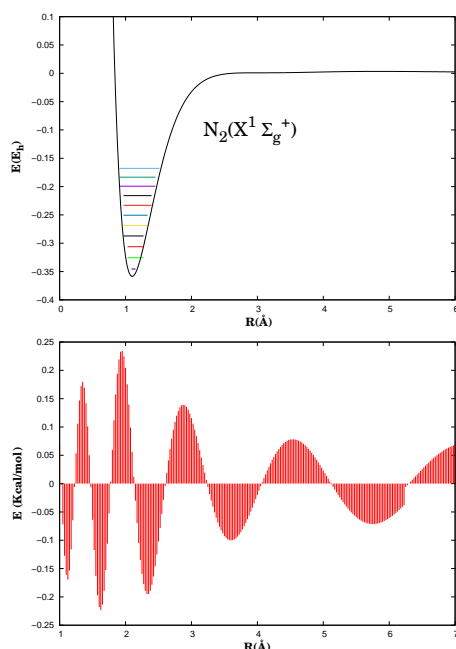
#### 3.2 $SO(X^3\Sigma^-)$



**Figura 2:** CEP para a diatômica  $SO(X^3\Sigma^-)$  e seu erro associado.

Para a molécula de monóxido de enxofre foi repetido o mesmo procedimento descrito anteriormente, entretanto, encontrou-se para os pontos ajustados e aqueles *ab initio* diferenças menores que 0,025 kcal/mol (Ver Fig. 2). As linhas coloridas no painel superior indicam níveis vibracionais de energia onde variou-se o número quântico  $v$  de 0 a 10. Os resultados obtidos após otimizar a geometria são  $R_e = 1,5061$  (1,4810) Å com energia associada de  $-0,1642 E_h$ . Obteve-se para  $B_e$  e  $\omega_e$  os valores de 0.6937 (0.7208)  $\text{cm}^{-1}$  e 1078,67 (1149,20)  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente. Todos os valores encontrados para o SO também mostram concordância com aqueles do NIST tendo erro relativo associado de 3%, menos o valor de frequência cuja diferença é aproximadamente 7%.

### 3.3 $N_2(X^1\Sigma_g^+)$



**Figura 3:** CEP para a diatômica  $N_2(X^1\Sigma_g^+)$  e seu erro associado.

Para o  $N_2$ , as diferenças entre os pontos ajustados e aqueles *ab initio* são menores que 0,25 kcal/mol (Ver Fig. 3).

Os resultados obtidos após otimizar a geometria foram de  $R_e = 1,0950$  (1,0976) Å com energia associada de  $-0,3672 E_h$ . Calculou-se para  $\omega_e$  o valor de 2411,31 (2358,57)  $\text{cm}^{-1}$  com constante rotacional  $B_e = 1,9982$  (1,9982)  $\text{cm}^{-1}$ . O erro relativo associado para o  $N_2$  mostrou-se ser de 3%.

## 4 Conclusão

A partir do ajuste dos pontos *ab initio* construiu-se CEP's para os sistemas diatômicos de interesse. A qualidade dos ajustes pôde ser determinada por um conjunto de informações, como cálculo de  $R_e$ ,  $\omega_e$  e  $B_e$ . O valor de  $\Delta E_{RMSD}$  encontrado para todos os ajustes realizados na ordem de  $10^{-4} E_h$  foi considerado como um indício da boa qualidade. A obtenção de funções analíticas razoavelmente precisas para uma CEP diatômica contribuirá na descrição de sistemas contendo um maior número de átomos.

## 5 Agradecimentos

Os autores agradecem a CAPES, FAPESP, FAPESP e BIC/UFJF pelo apoio financeiro.

## Referências

- [1] GARRIDO, J. D. *et al.* J. Phys. Chem. A, v. 115, p. 1453-1461, 2011.
- [2] PIRES, W. A. D. *et al.* Phys. Chem. Chem. Phys., v. 16, p. 12793-12801, 2014.
- [3] VARANDAS, A. J. C. Adv. Chem. Phys, v. 74, p. 255-338, 1988.
- [4] WERNER, H. *et al.* MOLPRO, version 2010.1, a package of *ab initio* programs, 2010. Disponível em <http://www.molpro.net>