



Uso da teoria de perturbação de segunda ordem no cálculo das frequências vibracionais anarmônicas dos espectros infravermelho e Raman

RESUMO

Jhonatas Rodrigues de Carvalho
jhocar@alunos.utfpr.edu.br
Universidade Tecnológica Federal
do Paraná, Curitiba, Paraná, Brasil

Luciano Nassif Vidal
lnvidal@utfpr.edu.br
Universidade Tecnológica Federal
do Paraná, Curitiba, Paraná, Brasil

É possível simular os espectros de infravermelho e Raman resolvendo a Equação de Schrödinger vibracional (ESV). Moléculas reais são passíveis de potenciais anarmônicos, onde a Teoria de Perturbação de Segunda Ordem Vibracional (VPT2) é uma estratégia útil, apresentando resultados teóricos próximos dos experimentais e reduzido custo computacional. Este trabalho objetiva reduzir a diferença entre a posição das bandas teóricas e experimentais dos espectros vibracionais das moléculas de H_2O e NH_3 através dos cálculos anarmônicos nível VPT2. Para isto, escolheu-se o pacote de química quântica Gaussian, versão 09, para a realização dos cálculos VPT2. As coordenadas cartesianas dos átomos das moléculas mencionadas foram geradas utilizando o programa de visualização Molden. Resolveu-se a equação de Schrödinger eletrônica através de métodos *ab initio* e DFT disponíveis no programa Gaussian, utilizando-se uma função de base dupla-zeta de valência, cc-pVDZ. Constatou-se que o método de resolução da equação eletrônica influencia no resultado final, pois as constantes de forças dependem do nível de teoria. A concordância das frequências vibracionais calculadas com os valores experimentais melhora utilizando-se a teoria VPT2.

PALAVRAS-CHAVE: Frequências anarmônicas. *Ab initio*. Teoria do Funcional da Densidade. Coordenadas nomais.

INTRODUÇÃO

É possível simular os espectros de infravermelho e Raman resolvendo a Equação de Schrödinger vibracional. A realização de cálculos *ab initio* nível Hartree-Fock, bem como aqueles conhecidos como pós-Hartree-Fock, apresentam inegável utilidade. Através de cálculos quânticos, é possível fazer previsões de propriedades, reatividades, conformações de moléculas biológicas, simulação de espectros de RMN ou infravermelhos, particularmente úteis no desenvolvimento de medicamentos e outros produtos da indústria química, especialmente da química fina (ALCÁCER, 2007). O tratamento mecânico quântico do oscilador harmônico é uma boa aproximação para obter os estados vibracionais de uma molécula. Porém, moléculas reais são passíveis de potenciais anarmônicos, onde a Teoria de Perturbação de Segunda Ordem Vibracional (VPT2) é uma estratégia útil, apresentando resultados teóricos próximos dos experimentais e reduzido custo computacional. Neste contexto, o presente trabalho objetiva reduzir a diferença entre a posição das bandas teóricas e experimentais dos espectros vibracionais das moléculas de H_2O e NH_3 através dos cálculos anarmônicos nível VPT2.

METODOLOGIA

As etapas envolvidas na obtenção das frequências vibracionais dos espectros infravermelho e Raman são: i – estruturar a molécula; ii – realizar cálculos de estrutura eletrônica e otimização de geometria, para encontrar a energia mínima do sistema; iii – calcular as frequências harmônicas do sistema; iv – e por fim, realizar cálculos anarmônicos VPT2.

As moléculas foram estruturadas utilizando o programa de visualização Molden (SCHAFTENAAR, 2000), onde se obteve as coordenadas cartesianas dos átomos. Em seguida, escolheu-se o pacote de química quântica Gaussian (FRISCH, 2009), versão 09, para resolver a equação de Schrödinger eletrônica através de métodos *ab initio* e DFT disponíveis no mesmo, utilizando-se uma função de base dupla-zeta de valência, cc-pVDZ. O programa também calculou as frequências harmônicas e anarmônicas nível VPT2.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Utilizando-se a Teoria de Perturbação, observou-se para as moléculas estudadas que o nível de teoria do cálculo de estrutura eletrônica possui influência no resultado final. Sendo assim, a tabela 1 apresenta uma comparação entre os valores de frequências experimentais com os calculados para a molécula de H_2O , que possui três modos normais de vibração, sendo a simetria de cada modo também apresentada.

A abordagem anarmônica apresentou valores de frequência mais próximos dos valores experimentais, quando comparada com a abordagem harmônica. No entanto, ambas as abordagens não foram satisfatórias no nível de teoria Hartree-Fock. Isto, pois este modelo trata as interações elétron-elétron de uma maneira média, o que não ocorre em um sistema real. Ou seja, o comportamento de um elétron depende instantaneamente dos demais (ALCÁCER, 2007).

Tabela 1 – Frequências vibracionais harmônicas e anarmônicas calculadas para a molécula de água em diversos níveis de teoria, separadas de acordo com a simetria dos modos normais de vibração. Todos os cálculos foram realizados com a base cc-pVDZ. É apresentado também os respectivos dados experimentais. Os valores apresentados se encontram em cm^{-1} .

Frequências harmônicas				
Simetria	Exp. ^{1,2}	Hartree-Fock	MP2	B3LYP
a_1	3656,7	4113,8	3851,7	3751,3
a_1	1594,6	1775,8	1677,8	1658,9
b_1	3755,8	4212,1	3971,0	3852,7
Frequências anarmônicas				
Simetria	Exp. ^{1,2}	Hartree-Fock	MP2	B3LYP
a_1	3656,7	3944,9	3671,5	3572,8
a_1	1594,6	1715,3	1624,8	1600,7
b_1	3755,8	4035,9	3785,5	3666,4

Fonte 1: SHIMANOUCHI (1977). Fonte 2: HUBER (2013).

Com isso, no nível de teoria MP2/cc-p-VDZ produziu valores teóricos mais próximos dos respectivos experimentais. Nota-se que a mudança de método foi mais eficiente, pois a estrutura de equilíbrio foi mais bem determinada, uma vez que neste nível de teoria a correlação eletrônica é adicionada. Isto é, adiciona-se o termo resultante da interação elétron-elétron, o que não acontece na aproximação anterior.

Observa-se que a tabela 2 também apresenta o representante da Teoria do Funcional Densidade (B3LYP), onde se constatou a mesma melhora discutida anteriormente. Isto porque, a teoria introduz a noção de que a energia total de um sistema é um único funcional da densidade eletrônica, onde todas as interações são incluídas, como a correlação eletrônica (ALCÁCER, 2007). Apresentado a melhora discutida anteriormente, onde há a adição do termo resultante da interação elétron-elétron.

CONCLUSÃO

As equações envolvidas na VPT2 se baseiam apenas nos campos de força quadráticos, cúbicos e quárticos semi-diagonais, justificando o baixo custo computacional, uma vez que o mesmo está essencialmente associados à otimização da geometria molecular e cálculo do campo de força. Neste contexto, o tratamento anarmônico melhora a concordância das frequências vibracionais com os valores experimentais. Observa-se que o método HF é o menos exato tanto em abordagens harmônicas quanto em anarmônicas, pois o mesmo é um modelo de partículas independentes. Isto é, em sistemas reais há interação entre as partículas (elétrons). Nota-se que os valores teóricos aproximam-se mais dos experimentais para ambas as moléculas quando se utiliza o método MP2, ressaltando a importância da correlação eletrônica nos cálculos de estrutura

eletrônica. Conclui-se também que os métodos de estrutura eletrônica são um fator importante no estudo das vibrações moleculares, pois os mesmos descrevem a energia potencial da molécula, além da geometria de equilíbrio, os quais apresentam grande influência nos resultados finais.

Tabela 2 – Frequências vibracionais harmônicas e anarmônicas calculadas para a molécula de amônia em diversos níveis de teoria, separadas de acordo com a simetria dos modos normais de vibração. Todos os cálculos foram realizados com a base cc-pVDZ. É apresentado também os respectivos dados experimentais. Os valores apresentados se encontram em cm^{-1} .

Frequências harmônicas				
Simetria	Exp. ¹	Hartree-Fock	MP2	B3LYP
a_1	3337,0	3673,9	3485,9	3417,0
a_1	950,0	1197,3	1161,0	1122,9
e	3444,0	3794,1	3628,7	3590,5
e	1627,0	1797,9	1687,8	1665,3
Frequências anarmônicas				
Simetria	Exp. ¹	Hartree-Fock	MP2	B3LYP
a_1	3337,0	3596,2	3368,8	3317,1
a_1	950,0	1116,4	1098,1	1051,9
e	3444,0	3638,8	3457,6	3353,6
e	1627,0	1769,2	1652,6	1652,6

Fonte 1: SHIMANOUCI (1977).

Using vibrational perturbation theory of second order to calculate anharmonic frequencies of infrared and Raman spectra

ABSTRACT

Infrared and Raman spectra can be simulated using harmonic approach to solve the vibrational Schrödinger Equation (ESV). However, the actual molecules are susceptible to anharmonic potentials. For this reason, Vibrational Second Order Perturbation Theory (VPT2) is a useful and reasonably effective tool, because this theory considers anharmonic effects and present theoretical results near the experimental results besides it presenting low computational cost. This work aims to correct the difference between theoretical and experimental bands of the H₂O and NH₃ molecules by anharmonic calculations level VPT2. With this in mind, the Gaussian quantum chemistry package, version 09, was chosen for an embodiment of the VPT2 calculations. The Cartesian coordinates was made with Molden program. The electronic equation was solved using *ab initio* and DFT methods without program, use a double-zeta base function, cc-pVDZ. It was verified that the method of solving electronic equation influences in the final result, because constants of forces vary with level of theory.

KEYWORDS: Anharmonic frequencies. *Ab initio*. Density Functional Theory. Normal coordinates.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Fundação Araucária pela bolsa de estudos fornecida neste período de pesquisa. Agradeço ao meu orientador Luciano Nassif Vidal, pelos ensinamentos, suporte, correções e incentivos. Agradeço ao Departamento de Física (DAFIS) da UTFPR, por permitir que os cálculos fossem realizados no Cluster.

REFERÊNCIAS

ALCÁCER, L. Introdução à química quântica computacional. **Lisboa: IST**, 2007.

FRISCH, M. J. E. A. et al. Gaussian 09, revision a. 02, gaussian. **Inc., Wallingford, CT**, v. 200, 2009.

HUBER, Klaus-Peter. **Molecular spectra and molecular structure: IV. Constants of diatomic molecules**. Springer Science & Business Media, 2013.

SCHAFTENAAR, Gijs; NOORDIK, Jan H. Molden: a pre-and post-processing program for molecular and electronic structures. **Journal of computer-aided molecular design**, v. 14, n. 2, p. 123-134, 2000.

SHIMANOUCHI, Takehiko. Tables of molecular vibrational frequencies. Consolidated volume II. **Journal of physical and chemical reference data**, v. 6, n. 3, p. 993-1102, 1977.

Recebido: 31 ago. 2017.

Aprovado: 02 out. 2017.

Como citar:

CARVALHO, J. R.; VIDAL, L. N. Uso da teoria de perturbação de segunda ordem no cálculo das frequências vibracionais anarmônicas dos espectros infravermelho e Raman. In: SEMINÁRIO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA E TECNOLÓGICA DA UTFPR, 22., 2017, Londrina. **Anais eletrônicos...** Londrina: UTFPR, 2017. Disponível em: <<https://eventos.utfpr.edu.br/sicite/sicite2017/index>>. Acesso em: XXX.

Correspondência:

Jhonatas Rodrigues de Carvalho

Rua Deputado Heitor Alencar Furtado, 5000 – Ecoville, Curitiba, Paraná, Brasil.

Direito autoral:

Este resumo expandido está licenciado sob os termos da Licença Creative Commons-Atribuição-Não Comercial 4.0 Internacional.

