

Avaliação da convergência das intensidades do espectro infravermelho da água em fase gasosa com relação ao número de funções de base

Basis set dependence of infrared absorption intensities and wavenumbers of gaseous water.

RESUMO

Clara Carolina de Almeida
1claracarolina@gmail.com
Universidade Federal do Paraná,
Curitiba, Paraná, Brasil
Luciano Nassif Vidal
lnvidal@utfpr.edu.br
Universidade Tecnológica Federal
do Paraná, Curitiba, Paraná, Brasil

O espectro de absorção na região do infravermelho de água pura em fase gasosa foi modelado através de métodos mecânico-quânticos baseados em função de onda dentro da aproximação harmônica da energia potencial molecular. Com o objetivo de avaliar a convergência das energias e intensidades das transições fundamentais desta molécula frente ao número de funções de base, diversos métodos de estrutura eletrônica *ab initio* foram utilizados (HF, MP2, CCSD, CC3) em combinação com as funções de base polarizadas de valência da família *correlation-consistent*: cc-pVXZ e aug-cc-pVXZ, com X=D,T,Q e 5. Os resultados obtidos mostram que as intensidades das transições fundamentais são mais dependentes da extensão das funções de base do que as respectivas energias destas transições. Além disso, não foi possível prever com grande acurácia o espectro desta molécula, possivelmente devido à necessidade de uma melhor descrição da superfície de energia potencial desta molécula, que, neste trabalho, é modelada dentro da aproximação harmônica.

PALAVRAS-CHAVE: Espectroscopia vibracional. Estrutura eletrônica *ab initio*. Convergência de funções de base.

Recebido: 19 ago. 2019.

Aprovado: 01 out. 2019.

Direito autoral: Este trabalho está licenciado sob os termos da Licença Creative Commons-Atribuição 4.0 Internacional.



ABSTRACT

In the present study, the infrared absorption spectrum of gaseous water was modeled through quantum-mechanics wave-function-based electronic structure methods. In order to assess the basis set convergence of the energies and intensities of fundamental vibrational transitions, the following *ab initio* electronic structure methods were employed: HF, MP2, CCSD and CC3. Those methods were combined with the correlation-consistent basis set cc-pVXZ and aug-cc-pVXZ, with X=D,T,Q and 5. The analysis of computed infrared spectra at several levels has shown that the intensities are more sensitive to the size of the basis set than the corresponding transition wavenumber. Furthermore, even at the highest levels, there still remains a substantial difference between theoretical and experimental data, thus indicating that one needs to go beyond the harmonic approximation to further improve both intensities and energies of the infrared spectrum of water.

KEYWORDS: Vibrational spectroscopy. *Ab initio* electronic structure. Basis set convergence.

INTRODUÇÃO

Espectroscopia é uma área do conhecimento científico que compreende o estudo da interação da radiação eletromagnética com o meio material. A espectroscopia de absorção na região do infravermelho, em particular, fornece informações acerca dos movimentos de rotação e vibração do sistema que está interagindo com a radiação infravermelha. Dentro das aproximações de Born-Oppenheimer e harmônica da energia potencial, a contribuição molecular para a absorvidade molar de uma transição puramente vibracional é dada através da variação do vetor momento dipolar elétrico (\mathbf{p}) com relação a uma coordenada normal de vibração (Q_k), conforme é mostrado a seguir:

$$A_k = \frac{N_a \pi}{3c^2} \left| \frac{\partial \mathbf{p}}{\partial Q_k} \right|^2 \quad (1)$$

Sendo A_k a absorvidade molar integrada associada a k -ésima transição vibracional fundamental. As constantes N_a e c são o número de Avogadro e a velocidade da luz no vácuo, respectivamente. Através da análise do espectro de absorção no infravermelho, particularmente das energias onde são observadas as transições (posições das bandas), é possível determinar a geometria molecular (distâncias e ângulos das ligações químicas, além da simetria molecular) e também o campo de força molecular, expresso por um conjunto de constantes de força quadráticas, dentro da aproximação harmônica.

Devido ao grande desenvolvimento tecnológico dos computadores, ocorrido durante as últimas décadas, bem como dos algoritmos de química quântica, nos dias atuais pode-se realizar um cálculo quântico do espectro infravermelho de sistemas moleculares ou periódicos, isolados ou com efeito do ambiente (*e.g.* solvente) para sistemas contendo dezenas ou até mesmo centenas de átomos, dependendo do nível de acurácia desejado para o espectro simulado. Em geral, quando as intensidades das transições infravermelhas são calculadas dentro da aproximação harmônica utilizando métodos de estrutura eletrônica correlacionada de alto nível, como o QCISD, CCSD ou CCSD(T), e funções de base extensas, como as cc-pVTZ ou aug-cc-pVTZ, a concordância entre os resultados teóricos e experimentais é bastante satisfatória (DA SILVA et al., 2010, GALABOV et al., 2002, THOMAS et al., 1998). No que tange a convergência das intensidades infravermelhas harmônicas com relação ao número de funções de base, alguns sistemas como etano, eteno e acetileno apresentam resultados que são pouco dependentes do tamanho da base. Por exemplo, a soma das intensidades das transições fundamentais da molécula de etano, que possui 9 modos ativos no infravermelho, sendo seis deles duplamente degenerados, é igual a 207,5 km.mol⁻¹, ao nível CCSD(T)/cc-pVDZ, onde o número total de funções de base contraídas e primitivas são 58 e 94, respectivamente. Quando esta soma é obtida ao nível CCSD(T)/cc-pVQZ, cujo número de funções de base contraídas e primitivas agora é igual a 290 e 328, respectivamente, a soma das intensidades é 189,3 km.mol⁻¹, correspondendo a uma diferença de cerca de 10% apenas. Observe que um aumento de quase cinco vezes no número de funções contraídas resultou em apenas 10% de diferença na soma das intensidades. Já no caso da molécula de água, as intensidades somadas nível CCSD(T)/cc-pVDZ e CCSD(T)/cc-pVQZ são iguais a 80,7 km.mol⁻¹ e 126,6 km.mol⁻¹, respectivamente, o que corresponde a uma diferença de cerca de 36%. O aumento relativo no

número de funções primitivas neste caso também é de aproximadamente cinco vezes. Essa grande sensibilidade da molécula de água com relação ao número de funções de base também é observada quando outros modelos de correlação eletrônica são considerados, como, por exemplo, o QCISD.(SILVA,2010) Buscando uma melhor compreensão da natureza da grande dependência das intensidades infravermelhas da molécula de água com o número de funções de base, realizou-se um estudo de convergência das intensidades empregando as funções *correlation-consistent* do tipo cc-pVXZ e aug-cc-pVXZ, com X=D,T,Q,5, e também avaliou-se a convergência das intensidades com relação ao método de correlação eletrônica, onde foram avaliadas as intensidades obtidas dentro da hierarquia *Coupled-Cluster* dada por: CCS, CCSD, CCSD(T) e CC3, compreendendo excitações simples, duplas e triplas.

METODOLOGIA

Devido ao elevado custo computacional (tempo de processamento, recursos de memória RAM e espaço de armazenamento em disco) dos métodos de correlação eletrônica da família *Coupled-Cluster*, optou-se por estudar o espectro infravermelho da molécula de água, que, além de ser simétrica, possui poucos elétrons, o que permite que funções de base bastante extensas sejam usadas. Os cálculos foram executados em duas etapas: (i) Otimização de geometria, i.e., determinação dos valores da distância hidrogênio-oxigênio (r_{OH}) e do ângulo H-O-H (α_{HOH}) associados a menor energia molecular total e (ii) Cálculo das derivadas geométricas (em relação a posição dos núcleos) da energia total e do momento dipolar elétrico, necessário para determinar as energias e as intensidades das transições no espectro infravermelho. Todas as derivadas foram obtidas analiticamente, dentro da seguinte hierarquia de métodos, ordenados de forma crescente em sofisticação no tratamento da correlação eletrônica: Hartree-Fock (HF), Teoria de Perturbação de Segunda Ordem de Møller-Plesset (MP2) e *Coupled-Cluster*, dada por CCS, CCSD, CCSD(T), CC3. As bases utilizadas foram as *correlation consistent* (cc-pVXZ X=D,T,Q,5) e aumentadas com funções difusas (aug-cc-pVXZ). Os cálculos foram todos realizados com programa de estrutura eletrônica *ab initio* CFOUR (STANTON *et al*,2010).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A molécula de água, por ser formada por três núcleos, possui 9 graus de liberdade nucleares, que costumam ser separados em movimentos de translação, rotação e vibração. Desses, 3 estão associados à translação nas direções x, y e z, e outros 3 estão relacionados às rotações em torno dos eixos principais de inércia da molécula. Os 3 restantes estão relacionados à movimentos vibracionais, que são aqueles movimentos em que o centro de massa permanece imóvel e o momento angular total permanece constante durante as vibrações. Por pertencer ao grupo pontual C_{2v} , as vibrações da água relacionadas aos movimentos de estiramento simétrico dos hidrogênios e de deformação angular, estão associadas à representação irreduzível tipo "a₁", pois elas não alteram a simetria molecular. A outra vibração, correspondendo ao estiramento

assimétrico dos hidrogênios, pertence à representação irreduzível “ b_2 ”. Os números de onda harmônicos e as respectivas absorvidades molares integradas das transições fundamentais associadas aos três modos normais de vibração da água são listados na Tabela 1. Eles foram obtidos ao nível não correlacionado Hartree-Fock (HF) e também através de métodos pós-Hartree-Fock de correlação eletrônica, dados pela Teoria de Perturbação de Segunda Ordem (MP2), e também dentro de uma hierarquia de excitações simples, duplas e triplas da Teoria *Coupled-Cluster*, representada pelos métodos CCSD, CCSD(T) e CC3. A convergência destas propriedades com relação ao número de funções de base foi avaliada através da família *correlation-consistent* através das bases cc-pVXZ, com X=D, T, Q ou 5, sendo X conhecido como *número cardinal*, que representa o número de funções de base que são utilizadas para representar cada orbital atômico de valência. Por exemplo, a base cc-pVDZ para o átomo de carbono utilizada duas funções de base contraídas para representar o orbital 2s deste átomo, já a base cc-pV5Z utiliza 5 funções, possibilitando uma representação mais precisa deste orbital. O efeito da adição de funções difusas, utilizadas para representar a região assintótica da densidade eletrônica, sobre os números de onda e intensidades, foi avaliado através dos conjuntos aug-cc-pVXZ, sendo agora X=D ou T. Iniciando a análise pelos resultados HF/cc-pVXZ, vemos na Tabela 1 que os números de onda das transições convergem mais rapidamente, com relação à elevação no número de funções de base, do que as respectivas intensidades. Por exemplo, o estiramento assimétrico (ν_3) tem o número de onda igual a 3985 cm^{-1} quando o número cardinal X=Q e 4231 cm^{-1} para X=5, o que representa uma diferença de 6%. As respectivas intensidades são $90,75\text{ km.mol}^{-1}$ e $69,94\text{ km.mol}^{-1}$, constituindo uma diferença de 23%. Quando o espectro infravermelho é calculado utilizando um método de estrutura eletrônica correlacionado como o CC3, por exemplo, as diferenças percentuais para o número de onda e a intensidade do modo ν_3 nos níveis CC3/cc-pVTZ e CC3/cc-pVQZ, que correspondem aos resultados mais precisos deste trabalho, são iguais a 1% e 22%, respectivamente, indicando que a convergência dos números de onda também é mais rápida que aquela das intensidades, quando métodos correlacionados são usados. No que diz respeito à comparação com valores experimentais, vemos que os números de onda obtidos com métodos correlacionados concordam melhor com os valores experimentais do que os respectivos resultados HF, que trata a interação inter-eletrônica de forma média. Contudo, mesmo resultados CC3/cc-pVQZ ainda diferem significativamente dos dados experimentais devido ao uso da aproximação harmônica para descrever o campo de força molecular. No que tange as intensidades, curiosamente os resultados CC3 com a base cc-pVTZ concordam melhor com os valores experimentais do que aqueles computados com a base cc-pVQZ, talvez por um cancelamento de erros devido ao uso da aproximação harmônica. Outro resultado nesse sentido vem da adição de funções difusas, que não tem um efeito muito marcante nos números de onda, mas afetam bastante as intensidades, principalmente do estiramento assimétrico, onde há uma tendência de elevação da intensidade, ficando os resultados aug-cc-pVXZ mais distantes do valor experimental.

Tabela 1 – Números de onda harmônicos (ω_k , em cm^{-1}) e as respectivas intensidades (A_k , em km.mol^{-1}) das transições fundamentais da molécula de água em fase gasosa.

	$v_1(a_1)$ $\omega_1 \setminus A_1$	$v_2(a_2)$ $\omega_2 \setminus A_2$	$v_3(b_2)$ $\omega_3 \setminus A_3$
HF/cc-pVDZ	4114 \ 21,18	1776 \ 80,70	4212 \ 60,48
HF/cc-pVTZ	4127 \ 14,57	1753 \ 90,30	4227 \ 75,24
HF/cc-pVQZ	4130 \ 15,06	1751 \ 93,68	3985 \ 69,94
HF/cc-pV5Z	4131 \ 15,71	1748 \ 95,14	4231 \ 90,75
MP2/cc-pVDZ	3855 \ 6,640	1679 \ 57,13	3974 \ 33,28
MP2/cc-pVTZ	3871 \ 5963	1650 \ 65,20	3992 \ 56,55
MP2/cc-pVQZ	3863 \ 6,824	1646 \ 70,00	3985 \ 69,94
MP2/cc-pV5Z	3856 \ 7,758	1638 \ 72,67	3983 \ 78,46
CCSD/cc-pVDZ	3846 \ 4,443	1696 \ 56,15	3950 \ 22,63
CCSD/cc-pVTZ	3876 \ 4,481	1678 \ 66,10	3979 \ 43,32
CCSD/cc-pVQZ	3885 \ 5,468	1671 \ 71,40	3989 \ 55,03
CCSD/cc-pV5Z	3883 \ 6,172	1666 \ 73,92	3989 \ 61,26
CCSD(T)/cc-pVDZ	3822 \ 3,191	1690 \ 53,87	3928 \ 19,28
CCSD(T)/cc-pVTZ	3841 \ 3,214	1669 \ 62,99	3946 \ 39,02
CC3/cc-pVDZ	3821 \ 3,159	1689 \ 53,81	3927 \ 19,30
CC3/cc-pVTZ	3838 \ 3,108	1663 \ 62,61	3943 \ 38,69
CC3/cc-pVQZ	3882 \ 3,984	1619 \ 67,47	3998 \ 49,63
CC3/aug-cc-pVDZ	3783 \ 1,788	1636 \ 65,10	3901 \ 46,36
CC3/aug-cc-pVTZ	3786 \ 2,877	1625 \ 69,92	3902 \ 54,20
Exp.(CEPONKUS;UVDAL; NELANDER, 2008)	3656,65 \ 2,18	1594,59 \ 63,8	3755,79 \ 48,1

Fonte: Autoria própria.

CONCLUSÃO

O estudo teórico do espectro de absorção na região do infravermelho da molécula de água, por meio de métodos correlacionados baseados em função de onda, mostrou que as intensidades das transições fundamentais são mais dependentes da extensão das funções de base que as respectivas energias destas transições. Além disso, não foi possível prever com grande acurácia o espectro desta molécula, possivelmente devido à necessidade de uma melhor descrição da superfície de energia potencial desta molécula, que, neste trabalho, é modelada dentro da aproximação harmônica.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao centro de processamento de alto desempenho do DAFIS/UTFPR-Curitiba pelos recursos computacionais disponibilizados. Também agradecemos à UTFPR pela infraestrutura física e virtual disponibilizada para execução deste projeto de pesquisa. CCA agradece à Fundação Araucária pela bolsa de estudos concedida.

REFERÊNCIAS

- [1]DA SILVA, J. V. *et al.* Coupled Cluster and Configuration Interaction Quantum Calculations of Infrared Fundamental Intensities. **International Journal of Quantum Chemistry**, v. 110, p. 2029–2036, 21 abr. 2010.
- [2]GALABOV, B. *et al.* High level *ab initio* quantum mechanical predictions of infrared intensities. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 106, n. 5, p. 819-832, 15 jan. 2002
- [3]THOMAS, J. R. *et al.* A systematic theoretical study of the harmonic vibrational frequencies for polyatomic molecules: The single, double, and perturbative triple excitation coupled-cluster [CCSD(T)] method. **The Journal of Chemical Physics**, v. 98, n. 2, p.1336–1344, 31 ago. 1998
- [4]STANTON, J.F. *et al.* CFOUR: a quantum chemical program package. Versão1.0. [S. l.], 2010. Disponível em: <http://www.cfour.de>. Acesso em: 18 jan. 2019.
- [5]CEPONKUS, J.; UVDAL, P.; NELANDER, B. Far-Infrared Band Strengths in the Water Dimer: Experiments and Calculations. **The Journal of Chemical Physics A**, v.112,p.3921-3926, 19 mar. 2008