

SUPERFÍCIE DE ENERGIA POTENCIAL PARA O SISTEMA MOLECULAR O_3 (1A_1)

Mariana de Almeida Nery Coutinho¹
Maikel Yusat Ballester Furones²

RESUMO

O Oxigênio molecular é um dos principais componentes da atmosfera terrestre. Assim, processos que envolvem colisões entre Oxigênio atômico e molecular são de interesse na físico-química atmosférica e da combustão. Tais colisões podem ser estudadas com ajuda de uma superfície de energia potencial para o sistema O_3 (1A_1). Com esse objetivo, a superfície de energia potencial do sistema O_3 (1A_1) será aqui estudada. A fim de fornecer uma representação para tal potencial, formas funcionais baseadas no método Double Many-Body Expansion (DMBE) foram propostas, proporcionando um correto ajuste para os pontos *ab initio*. Os cálculos relativos aos valores de energia foram realizados com o auxílio do programa GAMESS, valendo-se do nível de cálculo Multi-Reference Second-Order Moller-Plesset Perturbation Theory (MRMP2), juntamente com as bases aug-cc-pVXZ (X=D, T).

Palavras-chave: Superfície de energia potencial. Cálculos *ab initio*.

1. INTRODUÇÃO

Uma superfície de energia potencial, dentro da aproximação de Born-Oppenheimer, modelo no qual os elétrons ajustam suas posições instantaneamente para acompanhar qualquer movimento do núcleo (MURRELL *et al.*, 1984), é, em síntese, uma função que fornece a energia eletrônica em função das coordenadas nucleares.

Tal superfície pode ser obtida por meio do ajuste de uma função contínua a um conjunto de pontos *ab initio* e/ou dados experimentais, sendo o termo *ab initio* utilizado na descrição de métodos que procuram calcular as propriedades moleculares a partir do início, isto é, resolvendo a equação de Schrödinger sem utilizar nenhum dado experimental (STONE, 1996).

O presente trabalho irá apresentar a superfície de energia potencial do sistema O_3 (1A_1). Para a elaboração dessa superfície, foi necessário construir a curva de energia potencial para o sistema O_2

1 Bolsista do Programa BIC/UFJF.

2 Professor orientador do Instituto de Ciências Exatas – UFJF. Departamento de Física, Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Juiz de Fora, Cidade Universitária, Bairro Martelos, CEP 36036-330, Juiz de Fora, MG, Brasil. E-mail: maikel.ballester@uff.edu.br

($X^3\Sigma_g^-$). É importante ressaltar que, com intuito de melhorar os resultados para o último sistema citado, métodos de extrapolação de base tiveram que ser empregados para corrigir os valores de energia obtidos, que foram bastante influenciados pelas bases utilizadas.

Uma descrição das metodologias utilizadas, bem como dos resultados obtidos, será apresentada nas próximas seções.

2. METODOLOGIA

2.1. CÁLCULOS *AB INITIO*

Os cálculos *ab initio* para a obtenção dos valores de energia utilizados na elaboração das superfícies de energia potencial foram realizados com o auxílio do programa GAMESS (SCHMIDT, 1993), utilizando o nível de cálculo Multi-Reference Second-Order Moller-Plesset Perturbation Theory (MRMP2) com as bases aug-cc-pVXZ (X=D, T) (sistema O_3 (1A_1)) e aug-cc-pVXZ (X=D, T, Q) (sistema O_2 ($X^3\Sigma_g^-$)) (KENDALL *et al.*, 1992; DUNNING, 1989).

Foram calculados 87 pontos *ab initio* em cada uma das três bases para a curva de energia potencial do sistema O_2 ($X^3\Sigma_g^-$) e 352 pontos *ab initio* em cada uma das duas bases para a construção do termo que representa a interação de três corpos da superfície de energia potencial do sistema O_3 (1A_1).

2.2. EXTRAPOLAÇÃO DE BASE – COMPLETE BASIS SET (CBS)

A expansão de uma função desconhecida em um conjunto de funções conhecidas não é uma aproximação se o conjunto de funções utilizadas for completo. Contudo, para que isso ocorra, é necessária a utilização de um número infinito de funções, o que na prática não é possível. O truncamento da função desconhecida em um número finito de funções pode ocasionar certa imprecisão aos resultados, fato que varia de acordo com o número e tipo de funções utilizadas (BALLESTER, 2008).

Analisando os resultados obtidos para o sistema O_2 ($X^3\Sigma_g^-$), foi possível observar a grande influência das bases utilizadas para os valores de energia obtidos, conforme indicado na **Figura 1**, que mostra os pontos *ab initio* de energia calculados nas diferentes bases.

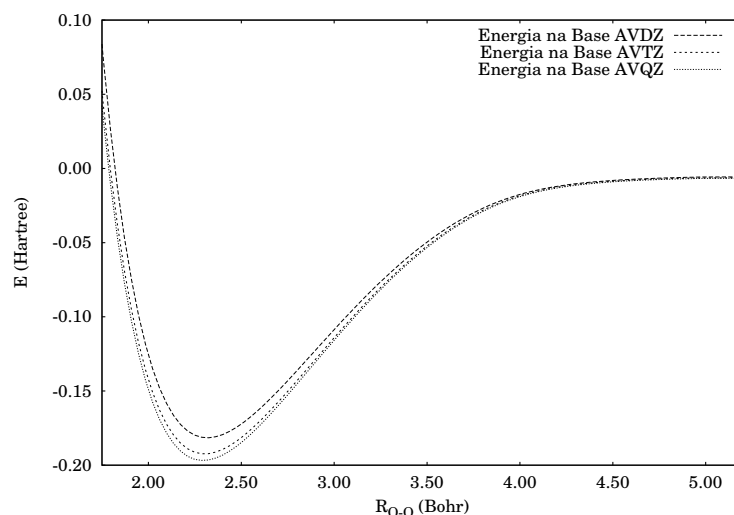


Fig. 1- Comparação das bases.

É possível destacar duas estratégias principais para a extrapolação de base:

- Extrapolação da energia total;
- Extrapolação da energia Hartree-Fock e da energia de correlação dinâmica.

EXTRAPOLAÇÃO DA ENERGIA TOTAL – MÉTODO 1

Esse método consiste na extrapolação da energia total calculada, isto é, na extrapolação da energia Hartree-Fock somada à energia de correlação dinâmica. Para a realização de tal extrapolação, foi utilizada a seguinte expressão (PETERSON et al., 1993):

$$E_{tot} = E_{\infty} + B \exp[-(X-1)] + C[-(X-1)^2]$$

onde X assume os valores 2, 3 ou 4 de acordo com a base utilizada, isto é, $X = 2$, se a base for aug-cc-pVDZ, $X = 3$, se a base for aug-cc-pVTZ e $X = 4$, se a base for aug-cc-pVQZ.

EXTRAPOLAÇÃO DA ENERGIA HARTREE-FOCK E DA ENERGIA DE CORRELAÇÃO DINÂMICA

Esse método busca realizar uma extrapolação separada das energias Hartree-Fock e de correlação dinâmica, de modo que, depois de somadas as duas energias extrapoladas, é possível obter a extrapolação para a energia total. Nesse contexto, duas expressões foram utilizadas:

Método 2 (KARTON & MARTIN, 2006; VARANDAS, 2007)

Energia Hartree - Fock:

$$E_X^{CAS}(R) = E_{\infty}^{CAS}(R) + B/X^{5,34}$$

Energia de Correlação Dinâmica

$$E_X^{dc} = E_{\infty}^{dc} + \frac{A_3}{(X+\alpha)^3} + \frac{A_5 + CA_3^{125}}{(X+\alpha)^5}$$

onde X assume valores conforme já explicado. Ainda é preciso destacar que, com o intuito de facilitar a utilização de tal método, foi realizada uma aproximação do expoente de A_3 , fazendo $1.25 \approx 1$.

Método 3 (FELLER, 1993; WOON & DUNNING, 1993; FELLER & PETERSON, 1998; HELGAKER, 1997)

Energia Hartree - Fock:

$$E_X^{HF} = E_{\infty}^{HF} + B \exp(-CX)$$

Energia de correlação dinâmica:

$$E_X^{cor} = E_{\infty}^{cor} + BX^3$$

onde X assume valores conforme explicação anterior.

COMPARAÇÃO GRÁFICA DOS MÉTODOS DE EXTRAPOLAÇÃO

Depois de realizadas as extrapolações utilizando os métodos anteriores, faz-se necessária uma comparação gráfica dos resultados. Nesse contexto, os gráficos a seguir (**Figura 2**) irão realizar tal comparação.

Comparando os resultados obtidos com dados presentes na literatura (RODRIGUES *et al.*, 2002) foi possível observar que a extrapolação obtida pelo Método 2 representou melhor o sistema na região de curto alcance, uma vez que o mínimo de energia se encontra mais próximo do resultado já existente. Assim, os valores de energia a serem utilizados nas próximas seções foram extrapolados com auxílio desse método.

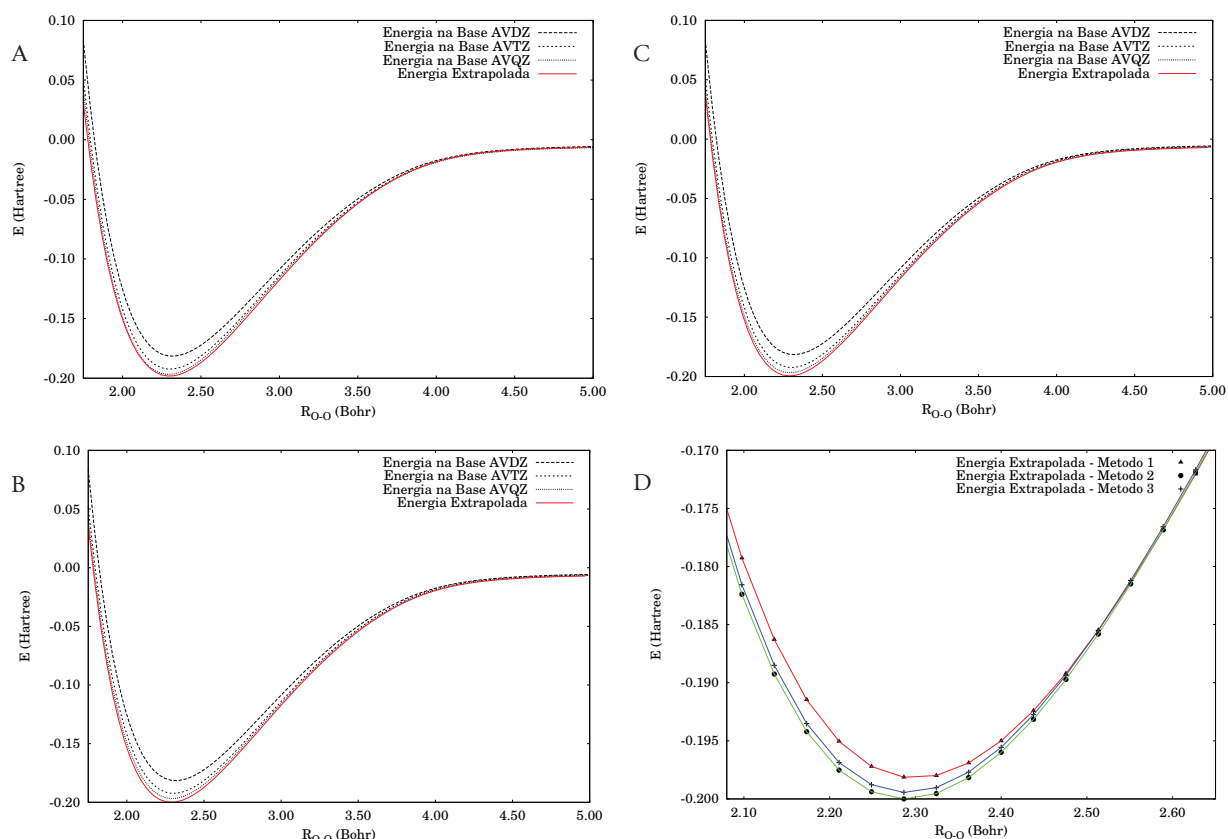


Fig. 2 - A- Extrapolação de energia com o Método 1. **B-** Extrapolação de energia com o Método 2. **C-** Extrapolação de energia com o Método 3. **D-** Comparação dos resultados obtidos com os Métodos 1, 2 e 3 na região de equilíbrio.

3. RESULTADOS

3.1. CURVA DE ENERGIA POTENCIAL PARA O SISTEMA $O_2 (X^3\Sigma_g^-)$

A construção da curva de energia potencial para o sistema $O_2 (X^3\Sigma_g^-)$ foi realizada por meio do ajuste de uma forma funcional adequada aos pontos ab initio calculados e posteriormente extrapolados. A forma funcional utilizada baseia-se no método Double Many-Body Expansion (DMBE), que será explicado com mais detalhes na seção 3.2. A necessidade de uma boa qualidade no ajuste dos pontos ab initio fez com que a expressão apresentada na sequência fosse utilizada.

Função Total

$$V = V_{dc} + V_{EHF}$$

O ajuste da forma funcional foi realizado com auxílio do programa GNUPLOT. É necessário ressaltar que n , na equação de longo alcance, assumiu os valores 6, 8, 10 e 12, e, na função de curto alcance, foi feito $n = 7$.

Os valores encontrados para os coeficientes da função que fornece a curva de energia potencial do sistema O_2 ($X^3\Sigma_g^-$) estão inseridos na **Tabela I**.

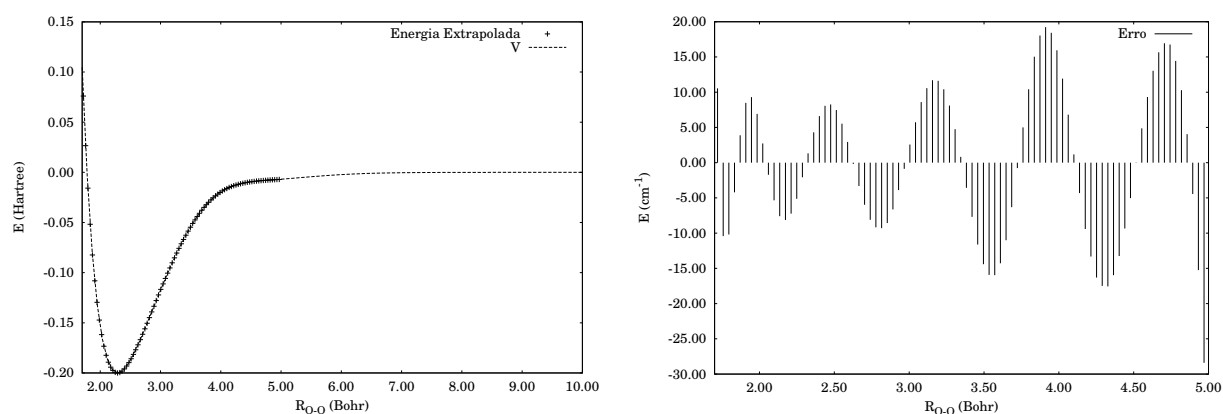


Fig. 3 - Curva de energia potencial para o sistema O_2 ($X^3\Sigma_g^-$) comparada com os pontos de energia extrapolados (gráfico à esquerda) e gráfico de erro entre a forma funcional ajustada e os valores de energia extrapolados (gráfico à direita).

3.2. SUPERFÍCIE DE ENERGIA POTENCIAL PARA O SISTEMA O_3 (1A_1)

Na construção da superfície de energia potencial para o sistema O_3 (1A_1) foi utilizado o método Double Many-Body Expansion (DMBE). Este, em resumo, consiste em descrever o potencial de interação de n corpos através da expressão:

$$V = \sum V_a + \sum V_{abc} + \dots + \sum V_{abc-n}$$

onde V_a representa a energia potencial de um único átomo, V_{ab} representa a interação de dois corpos, V_{abc} representa a interação de três corpos e V_{abc-n} representa a interação de n corpos.

Essa divisão da interação total é o que se denomina Many-Body Expansion (MBE). Após essa separação na descrição da interação total de n corpos, busca-se dividir a forma funcional em duas: uma representando a região de curto alcance e outra representando a região de longo alcance. Isso completa a metodologia do Many-Body Expansion, dando origem ao método Double Many-Body Expansion.

Para o sistema aqui estudado, no qual $n=3$, o termo que representa as interações de dois corpos foi obtido através da curva de energia potencial para o sistema O_2 ($X^3\Sigma_g^-$). Assim, para completar a construção da superfície de energia potencial para o sistema O_3 (1A_1), foi necessário apenas modelar o termo que representa a interação de três corpos.

A obtenção do termo que representa a interação de três corpos foi realizada por meio do ajuste de uma forma funcional aos valores de energia extrapolados. Para o sistema O_3 (1A_1), a forma funcional utilizada no ajuste do termo de dois corpos é a mesma utilizada na elaboração da curva de energia potencial do sistema O_2 ($X^3\Sigma_g^-$), uma vez que esse termo é a própria curva de energia potencial desse

sistema. Assim, para ajustar o termo que representa a interação de três corpos, foi utilizada a seguinte forma funcional:

$$V = P(R) T(R)$$

onde $P(R)$ é um polinômio em função das coordenadas R e $T(R)$ é uma função denominada “range function”, que garante que o termo de curto alcance de três corpos é exatamente zero na região de longo alcance. Para a função $P(R)$, foi escolhida a seguinte expressão utilizando coordenadas de simetria:

$$P(S_1, S_2, S_3) = a_0 + a_1 S_1 + a_2 S_1^2 + a_3 (S_2^2 + S_3^2) + a_4 S_1^3 + a_5 S_1 (S_2^2 + S_3^2) + \\ + a_6 (S_3^3 - 3 S_3 S_2^2) + a_7 S_1^4 + a_8 S_1^2 (S_2^2 + S_3^2) + a_9 S_1 (S_3^3 - 3 S_3 S_2^2) + a_{10} (S_2^2 + S_3^2)^2$$

e

$$T(R) = \exp[-\gamma r_1^2 + \gamma r_2^2 + \gamma r_3^2]$$

onde $S_1 = \frac{r_1 + r_2 + r_3}{\sqrt{3}}$, $S_2 = \frac{r_2 - r_3}{\sqrt{2}}$, $S_3 = \frac{2r_1 - r_2 - r_3}{\sqrt{6}}$ e $r_i = R_i - R_{ref}$, $i = 1, 2, 3$ são as três distâncias interatômicas relativas. É preciso acrescentar que o valor atribuído ao coeficiente γ foi 0,7 e o valor utilizado para $R_{ref} = 2.2932 \text{ Bohr}$.

O ajuste do termo de três corpos da superfície de energia potencial do sistema $O_3 (^1A_1)$ foi realizado sobre os valores de energia V_{ajuste} determinados da seguinte forma:

$$V_{ajuste} = [V^{(3)}(R_1, R_2, R_3) - E_{ref}]_{ab\text{ initio}} - \sum_{n=1}^3 V^{(2)}(R_n)$$

onde $V^{(3)}(R_1, R_2, R_3)$ é o valor ab initio de energia calculado para a configuração do sistema na qual as distâncias interatômicas são R_1, R_2, R_3 ; $\sum_{n=1}^3 V^{(2)}(R_n)$ é o valor assumido pela superfície de energia potencial do sistema $O_3 (^1A_1)$ quando esta contém apenas os termos de dois corpos; e $E_{ref} = -224.603 \text{ Hartree}$ é a energia de dissociação do sistema.

Os valores encontrados para a função que ajusta o termo de três corpos estão indicados na **Tabela II**.

Com o intuito de representar a superfície de energia potencial para o sistema $O_3 (^1A_1)$, foram elaborados dois gráficos de contorno. Tais gráficos serão apresentados na sequência.

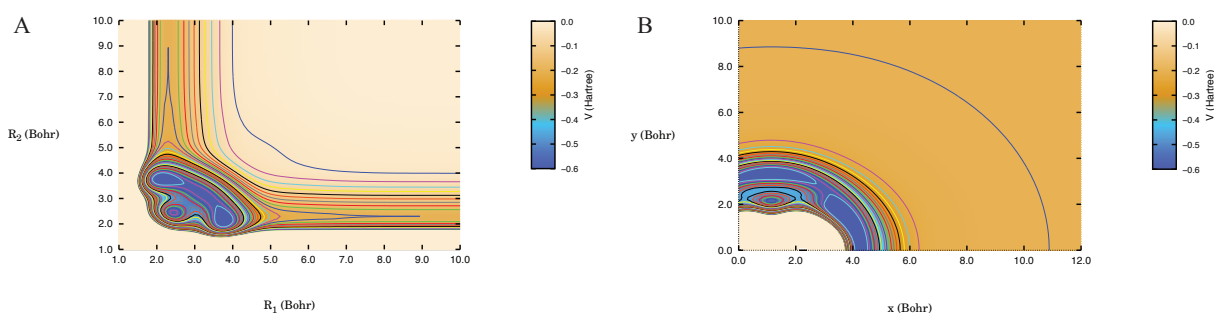


Fig. 4 - A - Contornos da superfície de energia potencial para configurações do sistema nas quais o ângulo α foi mantido fixo e igual a $\pi/3$ radianos e as distâncias R_1 e R_2 , dadas em Bohr, variam de 1 até 10. **B -** Contornos da superfície de energia potencial para configurações do sistema estudado nas quais uma distância interatômica entre dois átomos de Oxigênio é mantida fixa e igual a 2.2932 Bohr e o terceiro átomo teve suas posições variando no primeiro quadrante. O gráfico associa os valores de energia às coordenadas do terceiro átomo.

4. CONCLUSÃO

Com a utilização dos pontos *ab initio* obtidos com o Método 2 de extrapolação de base apresentado na seção 2.2, foi obtida a curva de energia potencial para o sistema $O_2 (X^3\Sigma_g^-)$ e, a partir dessa, a superfície de energia potencial do sistema $O_3 (^1A_1)$, cujo termo referente às interações de três corpos foi construído ajustando-se pontos também extrapolados com o método acima citado. Para que se possa avaliar a qualidade dos ajustes realizados, faz-se necessária a comparação de algumas propriedades que podem ser extraídas diretamente das superfícies encontradas com dados, principalmente experimentais, já existentes. Uma análise de algumas propriedades está inserida na **Tabela III**. Contudo, o principal meio de verificação da qualidade de uma superfície são os estudos de dinâmica realizados sobre ela. Tal importante passo será alvo de futuros estudos. Ainda, é importante acrescentar que a superfície de energia potencial do sistema $O_3 (^1A_1)$ foi obtida através do ajuste de pontos *ab initio* calculados para configurações próximas ao mínimo local existente para esse sistema, sem contemplar o mínimo global dessa estrutura. Um próximo passo que a ser realizado é a representação desse mínimo global.

APÊNDICE DE TABELAS

Tab. I - Coeficientes (em unidades atômicas) encontrados para a curva de energia potencial do sistema $O_2 (X^3\Sigma_g^-)$.

a_1	0.921473091222182	C_6	0.9685078817988
a_2	-0.741427362966936	C_8	0.995408043293381
a_3	1.60138495509237	C_{10}	0.999599100892957
a_4	-1.49964884060562	C_{12}	0.999979229249834
a_5	1.3362485694066	γ_0	0.453680622279274
a_6	-0.798753523634405	γ_1	5.82630914379119
a_7	0.196644022997513	γ_2	0.320365092473095
R_0	1.05295186966499	D	0.44746064267568

Tab. II - Coeficientes (em unidades atômicas) encontrados para o termo de três corpos da superfície de energia potencial do sistema $O_3 (^1A_1)$.

a_1	-0.55866093	a_6	-0.583069909
a_2	0.984086923	a_7	-0.336473758
a_3	0.800038065	a_8	-0.62199774
a_4	-0.369933217	a_9	0.866403338
a_5	-0.0319789427	a_{10}	-0.68745523
a_0	0.0703417891		

Tab. III - Análise de algumas propriedades extraídas das superfícies de energia potencial.

$O_2 (X^3\Sigma_g^-)$	<i>Distância de Equilíbrio (Bohr)</i>	<i>Frequência (cm⁻¹)</i>
<i>Dados Experimentais*</i>	2.2818829	1580.193
<i>Resultados Obtidos</i>	2.2890358	1566.022
$O_3 (^1A_1)$	<i>Distâncias Internucleares (Bohr)</i>	<i>Frequência (cm⁻¹)</i>
<i>Valores ab initio**</i>	2.7541	723.75
	2.7541	725.35
	2,7542	1000.49

Resultados Obtidos	3.2044	495.06
	3.2044	495.06
	3.2044	2207.86

* Disponível em: <http://webbook.nist.gov>. Acesso em: 27 dez. 2012.

** Valores calculados no nível de cálculo MRMP2 com a base aug-cc-pVTZ.

AGRADECIMENTOS

Ao Laboratório de Simulação Computacional do Departamento de Física da UFJF pelo suporte técnico. À FAPEMIG (CEX APQ 00895/11) e à Propesq UFJF pelo suporte financeiro.

POTENTIAL ENERGY SURFACE FOR O₃ (¹A₁) MOLECULAR SYSTEM

ABSTRACT

Studies related to combustion processes have large interest on both economic and environmental issues. With this motivation, becomes necessary to analyze in detail systems involving Oxygen, a major component of earth atmosphere. Thus, potential energy surfaces for the system O₃ (¹A₁) are here studied. To represent such potentials, functional forms based in Double Many-Body Expansion (DMBE) method are proposed to properly fit the *ab initio* energies. Molecular structure calculations were carried out in the frame of GAMESS package using Multi-Reference Second-Order Moller-Plesset Perturbation Theory (MRMP2) level of theory and Dunning basis sets, aug-cc-pVXZ (X=D, T).

Keywords: Potential energy surfaces. *Ab initio* calculations.

REFERÊNCIAS

MURRELL, J. N. *et al.* **Molecular potential energy functions**. 1. ed. Chichester: John Wiley & Sons, 1984.

STONE, A. J. **The Theory of Intermolecular Forces**. 1. ed. Oxford: Clarendon Press, 1996.

BALLESTER, M. Y. **A theoretical study on the HSO₂ molecular system**. 2008, 162p. Tese (Doutorado – Química Teórica), Universidade de Coimbra, Coimbra, 2008.

SCHMIDT, M. W. *et al.* General Atomic and Molecular Electronic Structure System. **Journal of Computational Chemistry**, v. 14, n.11, p. 1347-1363, 1993.

VARANDAS, A. J. C. *et al.* Direct fit of extended Hartree-Fock approximate correlation energy model to spectroscopic data. **Chemical Physics Letters**, v. 424, n. 4, p. 425-431, 2006.

KENDALL, R. *et al.* Electron affinities of the first-row atoms revisited: Systematic basis sets and wave functions. **The Journal of Chemical Physics**, v. 96, n. 9, p. 6796-6806, 1992.

DUNNING, T. H. Jr. Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. I. The atoms boron through neon and hydrogen. **The Journal of Chemical Physics**, v. 90, n. 2, p. 1007-1023, 1989.

FELLER, D. The use of systematic sequences of wave functions for estimating the complete basis set, full configuration interaction limit in water. **The Journal of Chemical Physics**, v. 98, n. 9, p. 7059-7071, 1993.

WOON, D. E.; DUNNING, T. H. Jr. Benchmark calculations with correlated molecular wave functions. I. Multireference configuration interaction calculations for the second row diatomic hydrides. **The Journal of Chemical Physics**, v. 99, n. 3, p. 1914-1929, 1993.

FELLER, D.; PETERSON, K. A. An examination of intrinsic errors in electronic structure methods using the Environmental Molecular Sciences Laboratory computational results database and the Gaussian-2 set. **The Journal of Chemical Physics**, v. 108, n. 1, p. 154-176, 1998.

HELGAKER, T. *et al.* Basis-set convergence of correlated calculations on water. **The Journal of Chemical Physics**, v. 106, n. 23, p. 9639-9646, 1997.

PETERSON, K. A. *et al.* Benchmark calculations with correlated molecular wave functions. IV. The classical barrier height of the $\text{H}+\text{H}_2\rightarrow\text{H}_2+\text{H}$ reaction. **The Journal of Chemical Physics**, v. 100, n. 10, p. 7410-7415, 1994.

KARTON, A.; MARTIN, J. M. L. Comment on: "Estimating the Hartree-Fock limit from finite basis set calculations" [Jensen F (2005) *Theor. Chem. Acc.* 113:267]. **Theoretical Chemistry Accounts**, v. 115, n. 4, p. 330-333, 2006.

VARANDAS, A. J. C. Extrapolating to the one-electron basis-set limit in electronic structure calculations. **The Journal of Chemical Physics**, v. 126, n. 24, p. 244105-244114, 2007.

RODRIGUES, S. P. J. *et al.* Single-Valued Double Many-Body Expansion Potential Energy Surface of Ground-State SO_2 . **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 106, n. 3, p. 556-562, 2002.