

Cálculo das Constantes Espectroscópicas e Espectro Rovibracional da Molécula de Cl₂ em Diferentes Estados Eletrônicos

Daniel F. S. Machado, Thiago O. Lopes, Alan R. Baggio, Valter H. C. Silva & Heibbe C. B. de Oliveira

Neste trabalho, apresentaram-se resultados de cálculos das energias e constantes espectroscópicas rovibracionais do sistema molecular Cl₂ em diferentes estados eletrônicos. Foram realizados cálculos de 20 estados eletrônicos, utilizando as funções de Rydberg e Bond Order generalizadas como formas analíticas para ajustar as curvas de energia potencial, geradas a partir das energias eletrônicas. Com essas formas analíticas, as energias rovibracionais e as constantes espectroscópicas foram determinadas, combinando as energias obtidas via solução da Equação de Schrödinger Nuclear com uma equação espectroscópica e via método de Dunham. As constantes espectroscópicas obtidas estão em excelente acordo com os dados experimentais disponíveis para alguns estados eletrônicos.

Palavras-chave: *constantes espectroscópicas; Cl₂; equação de Schrödinger nuclear.*

In this work we present results of calculations of the rovibrational energies and spectroscopic constants from the Cl₂ molecular system in different electronic states. We have calculated 20 electronic states of this diatomic system employing Rydberg as well as generalized Bond Order functions as analytical forms to fit the potential energy curves generated from the electronic energies. With the analytical forms, the rovibrational energies and spectroscopic constants were calculated combining the solutions of the Nuclear Schrödinger Equation with a spectroscopic equation and through Dunham method. The calculated spectroscopic constants are in excellent agreement with available experimental data for some electronic states.

Keywords: *spectroscopic constants; Cl₂; Schrödinger's nuclear equation.*

Introdução

As propriedades espectroscópicas desempenham um papel importantíssimo nos mais diversos ramos da ciência. Por meio dessas propriedades, podemos obter informações fundamentais para o entendimento do mundo microscópico em nível molecular, como geometria, energias e dinâmica. A molécula de C_{12} é uma das principais moléculas diatômicas em que cálculos quânticos de estrutura eletrônica *ab initio* foram reportados na literatura.^{1,2} Em nível teórico, obter estas propriedades espectroscópicas exige resolver a Equação de Schrödinger do sistema molecular, ou melhor, estudar o comportamento dos núcleos e dos elétrons em uma molécula, simultaneamente. Isso só é possível, se utiliza a aproximação de Born-Oppenheimer, que permite separar a equação de Schrödinger em uma parte eletrônica e outra nuclear.

A solução da Equação de Schrödinger, eletrônica para diversas configurações nucleares, foi realizada por Macedo e de Jong,³ os quais determinaram um conjunto de 46 energias eletrônicas em diferentes distâncias internucleares para o estado fundamental e 22 estados excitados do sistema molecular C_{12} , usando cálculos relativísticos de quatro componentes. As curvas de energia potencial (CEP), geradas a partir destas energias eletrônicas, foram ajustadas, utilizando duas funções analíticas Bond Order generalizada (qBO) e Rydberg de grau 10. De posse destas CEPs, empregaram-se duas metodologias para a descrição das propriedades dinâmicas e espectroscópicas: a primeira combina as soluções da equação de Schrödinger nuclear, obtidas via método da Representação da Variável Discreta (DVR)⁴ com uma expressão analítica (ver Equação (4)). A segunda metodologia trata-se do método de Dunham⁵.

Metodologia

Neste trabalho, foram empregadas duas formas analíticas para ajustar as energias eletrônicas relativísticas de dois conjuntos de estados eletrônicos: o primeiro conjunto consiste nos estados mais baixos, incluindo o estado fundamental ($X:(1)0_g^+, A:(1)2_u, A:(1)1_u, B:(1)0_u^-$ e $B:(1)0_u^+$), em que existem resultados experimentais. Para este conjunto de estados eletrônicos, as energias eletrônicas foram ajustadas por meio da função qBO dada por

$$V^{qBO}([\alpha], q, \rho, \beta) = \sum_{j=1}^{10} \alpha_j \left(\exp_q(-\beta\rho) \right)^j, \quad (1)$$

em que $\exp_q(-\beta\rho) = [1 - (1-q)\beta\rho]^{1/(1-q)}$ é denominada de função q-Exponencial, a qual é uma generalização da função exponencial convencional⁶. Nesta função, $\rho = R - R_e$, e R_e é o raio de equilíbrio. O conjunto $[\alpha]$, q e β são parâmetros ajustáveis. Os parâmetros foram otimizados, usando métodos híbridos como o método de otimização global Generalized Simulated Annealing (GSA)⁷, Gradiente Simplex, Levenberg-Marquardt e Powell. Para o segundo conjunto de estados eletrônicos ($B'':(2)1_u, (1)2_g, a:(1)1_g, a':(2)0_g^+, (1)0_g^-, (2)1_g, (3)1_u, (3)0_g^+, (3)1_g, (2)2_g, (4)0_g^+, (3)0_u^-, (1)3_u, b':(2)2_u, C:(5)1_u$ e $(4)0_u^-$), as energias eletrônicas foram ajustadas, usando a função Rydberg Generalizada de grau 10 dada por

$$V_{ryd}([c], \rho) = -D_e \left(1 + \sum_{j=1}^{10} c_j \rho^j \right) \exp(-|c_1| \rho), \quad (2)$$

em que D_e é a energia de dissociação da molécula no raio de equilíbrio e $[c]$ são parâmetros ajustáveis. Os parâmetros desta forma analítica foram otimizados, utilizando o método de Powell. As constantes espectroscópicas foram obtidas, usando duas abordagens, que serão apresentadas a seguir. Os dois métodos requerem um conjunto de energias em função da distância e uma função analítica para representar o potencial.

Constantes Espectroscópicas via Soluções da Equação de Schrödinger Nuclear

A energia rovibracional de um determinado nível (v, J) deve considerar todas as contribuições vibracionais (harmônicas e anarmônicas) e rotacionais (rígida e não rígida). Aqui, v é o número quântico vibracional e J é o número quântico rotacional. Podemos expressar esta energia rovibracional como uma dupla expansão em torno de $(v + 1/2)$ e $(J + 1/2)$ ⁵:

$$E_{v,J} = \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 \omega_e - \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 \omega_e x_e + \left(v + \frac{1}{2}\right)^3 \omega_e y_e + \dots \quad (3)$$

$$+ \left[B_v - \alpha_e \left(v + \frac{1}{2}\right) + \gamma_e \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 + \dots \right] J(J+1) + \dots$$

Os coeficientes desta expansão são as constantes espectroscópicas rovibracionais de um sistema diatômico. $B_v = h/8\pi^2 c I_v$, sendo h a constante de Planck, c é a velocidade da luz e I_v é o momento de inércia. Na primeira abordagem, as constantes espectroscópicas são avaliadas, combinando as energias rovibracionais $E_{v,J}$, obtidas via solução da equação de Schrödinger nuclear (ESN) e a equação (3). Neste trabalho, as soluções da parte nuclear da equação de Schrödinger são obtidas, empregando o método da Representação da Variável Discreta (DVR).^{4,8} Destas combinações, surgem expressões bem definidas para as constantes espectroscópicas, como seguem:

$$\omega_e = \frac{1}{24} [14(E_{1,0} - E_{0,0}) - 93(E_{2,0} - E_{0,0}) + 23(E_{3,0} - E_{1,0})]$$

$$\omega_e x_e = \frac{1}{4} [13(E_{1,0} - E_{0,0}) - 11(E_{2,0} - E_{0,0}) + 3(E_{3,0} - E_{1,0})]$$

$$\omega_e y_e = \frac{1}{6} [3(E_{1,0} - E_{0,0}) - 3(E_{2,0} - E_{0,0}) + 3(E_{3,0} - E_{1,0})] \quad (4)$$

$$\alpha_e = \frac{1}{8} [-12(E_{1,1} - E_{0,1}) + 4(E_{2,1} - E_{0,1}) + 4\omega_e - 23y_e]$$

$$\gamma_e = \frac{1}{8} [-2(E_{1,1} - E_{0,1}) + (E_{2,1} - E_{0,1}) + 2\omega_e x_e - 9\omega_e y_e].$$

O MÉTODO DE DUNHAM

A segunda abordagem, adotada no cálculo das propriedades espectroscópicas, foi feita por meio do método de Dunham.⁹ De acordo com este método, as derivadas do potencial (forma analítica) podem ser obtidas dos coeficientes da expansão dada pela equação (3). Dessa forma, temos expressões simples para as constantes espectroscópicas, em termos de derivadas do potencial na distância de equilíbrio.¹⁰

Resultados e Discussões

Apresentaremos, nesta sessão, as propriedades dinâmicas, obtidas neste trabalho, para alguns dos estados eletrônicos estudados. Todas as propriedades calculadas, em ambas as metodologias, empregaram dois diferentes valores experimentais de massa reduzida: 17,73u (³⁵Cl)¹¹ e 17,48492u (³⁷Cl)¹². As constantes espectroscópicas, obtidas

para os estados eletrônicos com resultados experimentais ($A':(1)2_u^-$, $A:(1)1_u$, $B':(1)0_u^-$ e $B:(1)0_u^+$) estão em excelente concordância. Um resultado importante é que o método de Dunham e a equação (4) geraram resultados similares, mostrando a validade de ambas as metodologias. Em alguns estados eletrônicos, o método de Dunham é até superior ao método que utiliza a solução da ESN. A acurácia de nossos cálculos é muito evidente, especialmente, quando foi tomado como exemplo o estado eletrônico fundamental $X:(1)0_g^+$, em que a diferença entre os resultados para ω_e e $\omega_e x_e$ foi de 0,00cm⁻¹, quando comparados com a referência¹¹. É importante enfatizar que, embora as energias eletrônicas *ab initio*, utilizadas neste trabalho e na referência 3, sejam as mesmas, nossos resultados estão em melhor concordância com os resultados experimentais disponíveis na literatura. Embora os desvios sejam muito pequenos, utilizar funções analíticas baseadas em polinômios de grau elevado não garante que se tenha um pequeno erro χ^2 durante o procedimento de ajuste. Para verificar a precisão da função analítica para todas as regiões das CEPs calculadas, o ajuste ponto a ponto foi avaliado, pois, o espectro rovibracional é sensível à região de forte interação ($R < R_c$), mínimo de energia ($R \approx R_c$) e dissociação do sistema diatômico ($R > R_c$). Para os 16 estados eletrônicos excitados restantes não se têm dados experimentais disponíveis na literatura. Porém, baseado no sucesso da metodologia adotada para os estados eletrônicos, vastamente estudados, tanto teórico, quanto experimentalmente também devem apresentar a mesma precisão para as constantes espectroscópicas e as energias rovibracionais e, além disso, algumas constantes espectroscópicas como $\omega_e y_e$, α_e e γ_e estão sendo apresentadas pela primeira vez. Os estados eletrônicos, que pertencem ao segundo conjunto descrito na introdução, são fracamente ligados quando comparados com os cinco mais baixos estados eletrônicos ($X:(1)0_g^+$, $A':(1)2_u^-$, $A:(1)1_u$, $B':(1)0_u^-$ e $B:(1)0_u^+$). Como exemplo, a energia de dissociação D_e , isto é, a energia no raio de equilíbrio, no oitavo estado eletrônico ($a:(1)1_g$) é da ordem de aproximadamente 100 vezes menor em comparação ao estado fundamental ($X:(1)0_g^+$), respectivamente 0,092240765 e 0,001102479 hartree. Por este motivo, a função analítica qBO não conseguiu caracterizar as CEPs em todos os pontos e foi preciso encontrar uma nova função analítica para atingir este objetivo. A função de Rydberg Generalizada foi a melhor escolha, pois esta permite fixar D_e na equação (2) para obter

um melhor ajuste. Para estes estados, os ajustes obedeceram ao critério de que em cada ponto da CEP, o valor ajustado deve diferir no máximo até o erro químico aceitável (abaixo de 1 kcal/mol ~ 0,0016 hartree). Na Figura 1, são apresentados as CEPs *ab initio* e ajustada para três estados eletrônicos A':(1)2_u, B^{''}:(2)1_u e a:(1)1_g, respectivamente. Para não proliferar a quantidade de figuras, apenas estas três CEPs serão mostradas na Figura 1.

Nas Tabelas 1 e 2 são apresentados os parâmetros de ajuste para alguns estados eletrônicos, usando a função qBO de grau 10 e Rydberg generalizada de grau 10. Os demais estados não serão apresentados por economia de espaço, mas podem ser encontrados na referência¹³. Nas Tabelas

4 e 5 são apresentados as constantes espectroscópicas vibracionais dos estados eletrônicos X:(1)0_g⁺, A':(1)2_u, B^{''}:(2)1_u e a:(1)1_g obtidos, usando o método DVR e Dunham, respectivamente. Os valores sem colchetes foram calculados, usando a massa reduzida da referência¹¹ e em colchetes da referência¹².

Tabela 1. Parâmetros otimizados da CEP qBO para o sistema Cl2 nos estados eletrônicos X:(1)0_g⁺ e A':(1)2_u.

[α _j] (hartree)	X: (1)0 _g ⁺	A': (1)2 _u
α ₁	0,00552	0,01473
α ₂	-0,33159	-0,11016
α ₃	0,26640	0,25978
α ₄	-0,01584	-0,08206
α ₅	-0,00948	-0,43750
α ₆	-0,01311	0,34131
α ₇	-0,00207	0,15918
α ₈	0,00634	-0,24486
α ₉	0,00448	0,11278
α ₁₀	-0,00288	-0,02753
β (bohr ⁻¹)	0,65289	0,31148
R _e (bohr)	3,73800	4,63821
q	0,80933	2,07271
χ ²	1,19 × 10 ⁻⁵	1,12 × 10 ⁻⁵

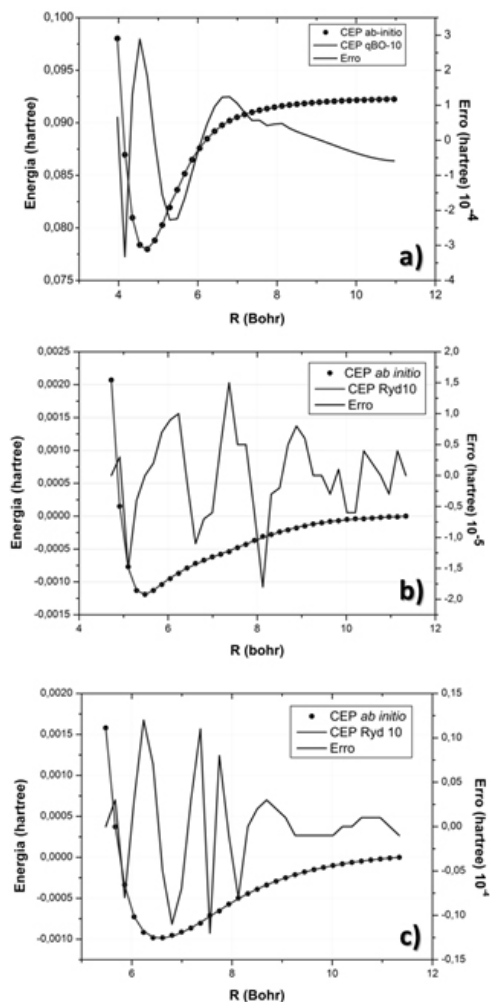


Figura 1. Ajuste da CEP dos estados eletrônicos a) A^{''}:(1)2_u, b) B^{''}:(2)1_u e c) a:(1)1_g da molécula de Cl2.

Na Tabela 3, são apresentados o espectro puramente vibracional (J=0) e rovibracional (J=1) para os estados eletrônicos X:(1)0_g⁺, A':(1)2_u, B^{''}:(2)1_u e a:(1)1_g. Observa-se que as energias rovibracionais, se comparadas aos valores obtidos no estado fundamental (X:(1)0_g⁺), são da ordem de 102 à 103cm⁻¹ menores e como o poço de potencial (D_e) é menos profundo da ordem de 102 a 103 hartree menor, estes resultados já eram esperados.

Tabela 2. Parâmetros otimizados da CEP Rydberg generalizada para o sistema Cl₂ nos estados eletrônicos B^{''}:(2)1_u e a:(1)1_g.

$[c_j]$ (bohr ⁻¹)	B ^{''} :(2)1 _u	a:(1)1 _g
c_1	1,77174	1,15757
c_2	-0,15153	0,77253
c_3	0,96879	0,34234
c_4	0,28181	-0,07263
c_5	-0,32572	-0,00713
c_6	0,19313	0,04613
c_7	-0,00204	-0,01098
c_8	-0,00209	-0,00003
c_9	0,006788	0,00028
c_{10}	-0,00063	-0,00001
R_e (bohr)	5,44430	6,57058
D_e (hartree)	0,00110	0,00110
χ^2	$1,32 \times 10^{-9}$	$7,21 \times 10^{-9}$

Cabe destacar que o espaçamento entre os níveis vibracionais vão diminuindo com o aumento de v até o contínuo para valores muito altos de v , devido à anarmonicidade das CEPs, conforme as energias aproximam-se cada vez mais da dissociação do Cl₂. Além disso, é perceptível que a diferença entre as energias rovibracionais (J=1) e vibracionais (J=0) é pequena, da ordem de 100 cm⁻¹, e deve-se à contribuição rotacional do movimento da molécula. Esta pequena diferença é esperada, pois os movimentos de rotação estão na faixa de micro-ondas e as vibrações no infravermelho.

Conclusões

Neste trabalho, foram calculadas as propriedades dinâmicas do sistema diatômico Cl₂ no estado

fundamental e em 20 estados eletrônicos excitados. As frequências vibracionais fundamentais (ω_e), constante anarmônica ($\omega_e x_e$) e constante rotacional (B_e) estão em excelente acordo com os dados experimentais disponíveis na literatura para estado fundamental (X:(1)0_g⁺) e para os quatro primeiros estados excitados (A[']:(1)2_u⁺, A:(1)1_u⁺, B[']:(1)0_u⁻ e B:(1)0_u⁺). Isso sugere que as outras constantes espectroscópicas $\omega_e y_e$, α_e e γ_e também apresentam acurácia semelhante.

Para os 16 estados eletrônicos excitados restantes, dados experimentais não estão disponíveis, mas novamente, o sucesso da metodologia adotada para os estados eletrônicos vastamente estudados, tanto teórico, quanto experimentalmente também deve apresentar a mesma precisão para as constantes espectroscópicas e as energias rovibracionais. Além disso, algumas constantes espectroscópicas como $\omega_e y_e$, α_e e γ_e estão sendo apresentadas pela primeira vez.

Tabela 3. Espectro vibracional e rovibracional da molécula Cl₂ (em cm⁻¹) dos estados eletrônicos X:(1)0_g⁺, A[']:(1)2_u⁺, B^{''}:(2)1_u e a:(1)1_g.

v	J	X:(1)0 _g ⁺	A ['] :(1)2 _u ⁺	B ^{''} :(2)1 _u	a:(1)1 _g
0	0	279,50 [281,41]	125,77 [126,62]	35,38 [36,61]	19,83 [19,97]
	1	834,26 [839,94]	369,73 [372,18]	89,69 [90,17]	57,16 [57,54]
	2	1383,53 [1392,89]	602,72 [606,62]	27,73 [128,32]	91,96 [92,54]
	3	1927,23 [1940,21]	824,83 [830,02]	58,27 [158,97]	23,32 [124,04]
	4	2465,31 [2481,81]	1036,12 [1042,47]	85,44 [186,25]	50,62 [151,41]
	5	2997,68 [3017,64]	1236,67 [1244,02]	109,97 [210,87]	73,68 [174,48]
1	0	279,99 [281,91]	126,08 [126,94]	35,59 [35,83]	19,98 [20,12]
	1	834,74 [840,43]	370,03 [372,49]	89,87 [90,36]	57,31 [57,69]
	2	1384,01 [1393,38]	603,02 [606,92]	27,91 [128,90]	92,10 [92,68]
	3	1927,71 [1940,69]	825,15 [830,32]	58,42 [159,13]	23,45 [124,17]
	4	2465,78 [2482,29]	1036,41 [1042,76]	85,58 [186,40]	50,74 [151,53]
	5	2998,15 [3018,12]	1236,96 [1244,31]	110,11 [211,00]	73,78 [174,59]

As CEPs, ajustadas pelas funções analíticas qBO e Rydberg, no presente trabalho, reproduzem com ótima precisão os potenciais para cada estado eletrônico estudado. Isso pode ser notado, quando se observa que

muitas constantes espectroscópicas calculadas, seja pelo método DVR, solucionando o conjunto de equações espectroscópicas Eq. (4), seja pelo método de Dunham, são próximas entre si. Estas CEPs bem precisas são de fundamental importância para diversos estudos, incluindo colisões atômicas, previsão de estruturas de clusters e reatividade química.

Tabela 4. Constantes espectroscópicas rovibracionais (em cm⁻¹) dos estados eletrônicos X:(1)0_g⁺, A⁺:(1)2_u, B⁺:(2)1_u e a:(1)1_g calculados

Estado		ω_e	$\omega_e x_e$	$\omega_e y_e$	$\alpha_e \times 10^{-3}$	$-\gamma_e \times 10^{-6}$
X:(1)0 _g ⁺	Este trabalho	560,19 [564,03]	2,70 [2,73]	-1,20 [-1,10]	1,61 [1,64]	1,91 [2,02]
	Exp. [12]	564,9	2,72		1,7	
	Exp. [14]	563	2,86			
	Teór. [3]	549,7	2,78			
A ⁺ :(1)2 _u	Este trabalho	254,99 [256,74]	5,53 [5,61]	1,21 [1,24]	2,69 [2,74]	3,77 [3,87]
	Exp. [15]	258	5,46			
	Teór. [3]	244	4,21			
B ⁺ :(2)1 _u	Este trabalho	78,97 [79,46]	14,50 [14,87]	1,46 [1,48]	13,16 [13,27]	49,61 [53,16]
	Teór. [3]					
a:(1)1 _g	Este trabalho	38,98 [39,25]	0,58 [0,59]	-0,15 [-0,15]	4,02 [4,10]	46,30 [49,39]
	Teór. [3]	42	2,23			

Tabela 5. Constantes espectroscópicas rovibracionais (em cm⁻¹) dos estados eletrônicos X:(1)0_g⁺, A⁺:(1)2_u, B⁺:(2)1_u e a:(1)1_g calculados via método de Dunham.

Estado		ω_e	$\omega_e x_e$	B_e	$\alpha_e \times 10^{-3}$
X:(1)0 _g ⁺	Este trabalho	559,71 [563,55]	2,70 [2,74]	0,243 [0,246]	1,613 [1,646]
	Exp. [11]	564,9	2,72	0,244	1,7
	Exp. [14]			0,244	
	Teór. [3]	563	2,86	0,244	
A ⁺ :(1)2 _u	Este trabalho	258,00 [259,77]	5,46 [5,53]	0,158 [0,160]	2,647 [2,702]
	Exp. [15]	258	5,46	0,163	
	Teór. [3]	244	4,21	0,158	
B ⁺ :(2)1 _u	Este trabalho	78,97 [79,46]	14,50 [14,87]	1,46 [1,48]	13,16 [13,27]
	Teór. [3]	84	9,06		
a:(1)1 _g	Este trabalho	38,98 [39,25]	0,58 [0,59]	-0,15 [-0,15]	4,02 [4,10]
	Teór. [3]	42	2,23	0,080	

Referências

1. Peyerimhoff, S. D.; Buenker, R. J. Chem. Phys. 57, 279, **1981**.
2. Tuckett, R. P.; Peyerimhoff, S. D. Chem. Phys. 83, 203, **1984**.
3. Macedo, L. G. M.; de Jong, W. A. J. Chem. Phys. 128, 041101, **2008**.
4. Whitnell, R.M.; Light, J. C. J. Chem. Phys. 89(6), 3674, **1988**.
5. Murrel, J. N.; Carter, S.; Farantos, S. C.; Huxley, P.; Varandas, A.J.C. Molecular Potential Energy Functions, John Wiley and Sons. **1984**.
6. Borges, E. P. J. Phys. a-Math. Gen. 31(23), 5281-5288, **1998**.
7. Mundim, K. C.; Delavy, V. C. T. Processos Químicos- SENAI. Ano 2 no4, 09-23, **2008**.
8. Neto, J. J. S. Brazil J. Phys. 28(1), 1-11, **1998**.
9. Dunham, J. L.; Phys. Rev. 41, 721, **1932**.
10. Martins, J. S.; Martins, J. B. L.; Silva, G. M.; Gargano, R. Processos Químicos-SENAI. Ano 6 no11, 39-45, **2012**.
11. RADZIG, A. A.; SMIRNOV, B. M.; Reference Data on Atoms, Molecules and Ions. Springer-Verlag, Moscow, **1980**.
12. Herzberg, G. Molecular Spectra and Molecular Structure I. Spectra of Diatomic Molecules. Van Norstrand Reinhold Company, **1950**.
13. Machado, D. F. S. Cálculo das Energias e constantes Espectroscópicas Rovibracionais da Molécula Cl₂ no seus Estados Eletrônicos Fundamental e Excitados. Dissertação de Mestrado, UnB **2013**.
14. NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database N.69 (2010) National Institute of Standards and Technology. <http://webbook.nist.gov>. Acessado em 28 de Março de **2014**.
15. Tellinghuisen, P. C.; Guo, B. C.; Chakraborty, D. K.; Tellinghuisen, J. The D⁺-J⁺ Transition in Cl₂. J. Mol. Spectrosc. 128(1):268-277, **1988**.

Daniel F. S. Machado¹,
 Thiago O. Lopes¹, Alan R.
 Baggio¹, Valter H. C. Silva² &
 Heibbe C. B. de Oliveira^{1*}

¹ Instituto de Química, Universidade de Brasília, CP 04478, Brasília, DF, CEP 70904-970, Brasil

² Grupo de Química Teórica e Estrutural de Anápolis, Ciências Exatas e Tecnológicas. Universidade Estadual de Goiás, CP 459, CEP 75001-970 Anápolis, GO, Brasil.

*E-mail: heibbe@unb.br