

ESTUDO TEÓRICO DE ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO DE LÍQUIDOS MOLECULARES

Kaline Coutinho e Sylvio Canuto

Instituto de Física - Universidade de São Paulo - Cx. P. 20516 - 01452-990 - São Paulo - SP

A theoretical scheme for the study of the electronic absorption spectra of homogeneous molecular liquids is suggested. This combines a Monte Carlo computer simulation for the liquid structure and a Quantum Mechanical solution of the Schrodinger equation to obtain ground and excited states. This procedure is used to successfully describe the visible/ultra-violet spectrum of liquid benzene.

Keywords: Monte Carlo; absorption spectroscopy; liquid; benzene.

A distribuição de energia num sistema molecular pode ser obtida de forma eficiente através do estudo da espectroscopia molecular. Esta distribuição discreta dos níveis de energia do sistema é retratada incidindo energia de uma fonte externa. Genericamente esta energia é fornecida usando-se a radiação eletromagnética. É particular de sistemas moleculares que três diferentes zonas de energia podem ser usadas acessando-se diferentes tipos de movimentos. Nas regiões de micro-ondas e rádio-freqüência estuda-se a distribuição dos níveis de energia associados ao movimento rotacional das moléculas. Já na região do infravermelho atinge-se diferenças de energia associadas aos movimentos de vibração. Nestes dois casos os movimentos envolvidos se referem aos movimentos dos núcleos da molécula. A espectroscopia associada à quantização dos movimentos eletrônicos é feita na região do visível e ultra-violeta. Assim, os processos eletrônicos típicos de uma molécula ocorrem num intervalo de energia entre 2.0 eV e 7.0 eV, ou envolvendo radiações cujos comprimentos de onda variam entre 6000 Å e 1800 Å, aproximadamente. Para se estudar estados eletrônicos mais energéticos é necessária uma técnica particular chamada de ultra-violeta de vácuo. Isto ocorre porque o ar se torna opaco nesta região de comprimentos de onda. Este artigo se preocupa apenas com a espectroscopia molecular na região do visível e ultra-violeta.

O estudo teórico do espectro de absorção de sistemas moleculares em fase gasosa tem tido bastante sucesso, pois devido a baixa densidade desta fase, seu estudo pode ser reduzido ao estudo de uma única molécula. Na prática, uma proveitosa parceria entre teóricos e experimentais tem se desenvolvido, devido a necessidade de informações experimentais para a realização destes estudos teóricos de espectroscopia de absorção. Dentre estas, o conhecimento da estrutura, ou configuração molecular é vital.

O estudo da espectroscopia eletrônica de sistemas moleculares em fase líquida se torna mais difícil, pois por um lado não é mais factível representar o sistema com uma única molécula e por outro lado as moléculas estão em movimento e por isto não existe apenas uma configuração do sistema e sim várias configurações igualmente prováveis. Por estes motivos, para estudar a espectroscopia de absorção de sistemas moleculares em fase líquida, dois pontos fundamentais são considerados¹. Primeiro, um esquema eficiente para se estudar por métodos de mecânica quântica os estados excitados de um sistema formado por um número grande de moléculas. Segundo, é necessário obter configurações que caracterizam o sistema na fase líquida. Este segundo ponto é vital para o sucesso do estudo quântico dos níveis de energia e portanto, a descrição do espectro. Em linguagem técnica, os nossos estudos de espectroscopia de absorção são precedidos por simulações computacionais que caracterizam e determinam configurações do líquido.

Atualmente dois métodos de simulação computacional são amplamente utilizados: Dinâmica Molecular (DM) e Monte Carlo (MC)². A Dinâmica Molecular é a concretização da aproximação de Boltzmann para a Mecânica Estatística, onde as propriedades observáveis são obtidas através de medidas temporais sobre as trajetórias das moléculas. O método Monte Carlo é a concretização do formalismo de Gibbs, onde as propriedades observáveis são obtidas através de médias configuracionais em um ensemble. Estes dois métodos são equivalentes no estudo de propriedades independentes do tempo, devido a teoria ergódica de Ehrenfest³. Neste trabalho, utilizamos o método Monte Carlo na simulação de líquidos, onde as configurações são geradas e escolhidas aleatoriamente desde que satisfaçam a seguinte probabilidade: $p = e^{-\Delta H/kT}$ onde k é a constante de Boltzmann, T é a temperatura e ΔH a variação de energia entre uma configuração e sua subsequente. Ao longo da simulação, o número de moléculas (N), o volume (V) e a temperatura (T) são mantidos constantes (ensemble canônico). As moléculas são consideradas rígidas e o potencial de interação intermolecular U_{ab} é descrito pela soma de potenciais de Lennard-Jones com potenciais de Coulomb:

$$U_{ab} = \sum_i \sum_j 4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] + \frac{q_i q_j e^2}{4\pi \epsilon_0 r_{ij}} \quad (1)$$

onde a \sum_i é sobre os sítios interagentes da molécula a , \sum_j é sobre os sítios interagentes da molécula b , $\epsilon_{ij} = \sqrt{\epsilon_i \epsilon_j}$, $\sigma_{ij} = \sqrt{\sigma_i \sigma_j}$; q_i , ϵ_i e σ_i são parâmetros do sítio i que podem ser escolhidos através da otimização de algumas propriedades termodinâmicas do líquido ou através do cálculo de algumas propriedades atômicas como carga localizada e parâmetros de Van der Waals. É interessante observar que o termo coulombiano do potencial só é considerado efetivamente na simulação quando a molécula tem momento de dipolo permanente.

Para evitar os efeitos de superfícies na simulação computacional, utilizamos o método de imagens com condição de contorno periódica. Através deste método, cada molécula pode interagir com infinitas moléculas, entretanto devido aos limites computacionais e a desordem da fase líquida, restringimos a interação de uma molécula em um raio de corte r_c de tal forma a não permitir a interação de uma molécula com sua imagem. Os erros provocados pela existência de r_c são minorados, pois a correção de longo alcance do potencial de Lennard-Jones é incluída. Considerando o alto custo computacional, não incluímos esta correção para o potencial de Coulomb. Entretanto analisamos a relevância desta quantidade à medida que aumentamos o número de moléculas, N , usadas na simulação. Para fazer esta análise escolhemos o líquido de H_2O (água), pois cada molécula apresenta um momento

de dipolo permanente e por isto a correção de longo alcance do potencial de Coulomb é significativa. Simulamos sistemas com 27, 64, 125, 216 e 343 moléculas de H_2O , em cada uma utilizamos os mesmos parâmetros: temperatura $T = 25^\circ C$, densidade $\rho = 0.997 \text{ g/cm}^3$ e potencial SPC ("set point charge")⁴; e realizamos médias sobre 2000 passos MC, onde cada passo MC equivale a N configurações. Na tabela 1, mostramos como a energia por molécula varia com o tamanho do sistema. Considerando as aproximações utilizadas nas simulações, notamos que a correção devido ao r_c é desprezível para sistemas com mais de 125 moléculas. Na figura 1, mostramos como a função de correlação radial de pares entre os oxigênios, ($G_{oo}(r)$), também varia com o tamanho do sistema. Nesta figura, observamos que para sistemas pequenos, a $G_{oo}(r)$ diverge no r_c , o que caracteriza um comportamento anômalo nesta região. Só a partir de 216 moléculas que a $G_{oo}(r)$ apresenta um comportamento semelhante ao resultado experimental, obtido através da difração de raio-X⁵. Portanto concluímos que a introdução do r_c é uma boa aproximação, mesmo para sistemas polares, desde que o número N de molécula utilizado na simulação seja grande o suficiente para a correção de longo alcance da energia ser desprezível e a função de correlação não apresentar comportamentos anômalos.

Neste trabalho escolhemos o benzeno, C_6H_6 , como objeto de estudo. Na simulação computacional do benzeno líquido, desprezamos o termo Coulombiano do potencial, pois C_6H_6 é uma molécula apolar. Utilizamos como parâmetros: número de molécula $N = 125$, temperatura $T = 25^\circ C$, densidade $\rho = 0.874 \text{ g/cm}^3$ e o potencial de Lennard-Jones sugerido por Jorgensen e co-autores⁶, realizamos médias sobre 4000 passos MC. Na figura 2, mostramos a boa concordância da $G_{cc}(r)$ que calculamos, com a experimental, obtida através da difração de raio-X⁷, onde $G_{cc}(r)$ é a função de correlação radial de pares

Tabela 1. Valores da energia por molécula calculados em simulações MC para diferentes números de moléculas.

N	E/N (Kcal/mol)
27	-12.16 ± 0.09
64	-10.53 ± 0.07
125	-9.84 ± 0.05
216	-9.79 ± 0.03
343	-9.75 ± 0.03
Exp. ⁴	-9.92

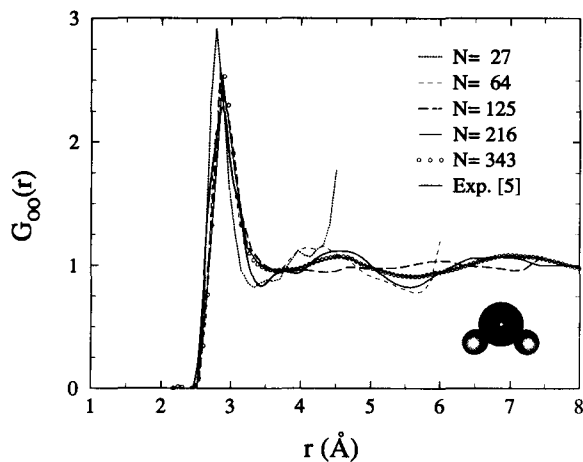


Figura 1. Função de correlação radial de pares entre os oxigênios, $G_{oo}(r)$, calculada na simulação Monte Carlo da água líquida no ensemble NVT para diferentes valores de N . Em todas, $T = 25^\circ C$, $\rho = 0.997 \text{ g/cm}^3$ e potencial é o SPC⁴.

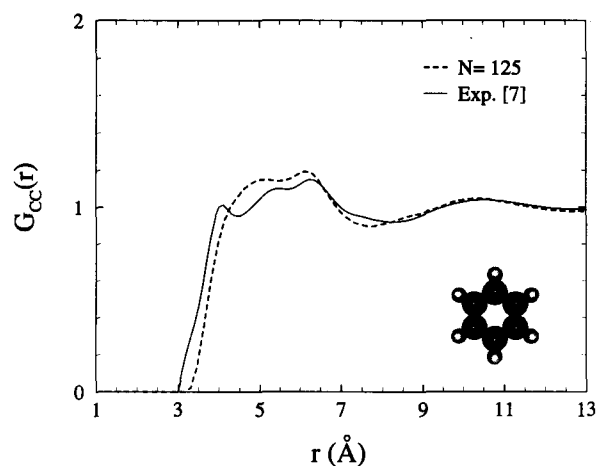


Figura 2. Função de correlação radial de pares entre os carbonos, $G_{cc}(r)$, calculada na simulação Monte Carlo do benzeno líquido no ensemble NVT, com $N = 125$, $T = 25^\circ C$, $\rho = 0.874 \text{ g/cm}^3$ e o potencial de Lennard-Jones⁶.

entre os carbonos das moléculas de benzeno. Nesta simulação, obtivemos $E/N = -7.43 \pm 0.01 \text{ Kcal/mol}$ que concorda com valor experimental de -7.50 Kcal/mol ⁸. Durante a simulação escolhemos aleatoriamente 10 configurações para realizar os cálculos quânticos, mas dentre elas só as 5 de mais baixas energias foram efetivamente utilizadas.

Uma vez obtida uma configuração molecular do líquido, é possível realizar os cálculos quânticos. Estes cálculos, que descrevemos em seguida, são repetidos para as várias configurações selecionadas na simulação Monte Carlo. Os cálculos quânticos são feitos para se obter a estrutura eletrônica do estado fundamental do líquido. Uma vez estas tenham sido obtidas os estados excitados são gerados e permitidos interagir com o estado fundamental através da diagonalização do hamiltoniano numa representação matricial. Tecnicamente, um cálculo auto-consistente (SCF) é feito no estado fundamental e as funções otimizadas de 1-elétron são usadas para obter as funções de onda dos estados excitados através de interação de configuração (CI). Este procedimento nos dá imediatamente as energias de excitação. Para se descrever as correspondentes intensidades das transições, as forças de oscilador são calculadas. O perfil da banda pode então ser obtido convoluindo lorentzianas com uma certa largura. Esta largura é controlada nos cálculos teóricos. Em geral uma largura em meia-altura de 1000 cm^{-1} é adequada para comparação com resultados experimentais na região do visível e ultra-violeta.

É claro que para sistemas grandes onde há um grande número de estados excitados num intervalo relativamente pequeno de energia, uma comparação de transições individuais, estado-por-estado, é inconveniente e em grande medida desnecessária⁹. Assim, os resultados teóricos são usados para se obter o perfil de cada banda e o resultado é comparado diretamente com o espectro experimental.

A figura 3 mostra o espectro de absorção calculado para o benzeno líquido. O benzeno é caracterizado por três bandas $\pi - \pi^*$ dando origem às bandas B_{2u} , B_{1u} e E_{1u} ¹⁰. As duas primeiras ocorrem em, aproximadamente, 38100 e 48600 cm^{-1} na fase gasosa e são proibidas por dipolo elétrico, mas aparecem no espectro com baixa intensidade, graças às interações vibrônicas com o estado permitido e intenso E_{1u} que ocorre em 55400 cm^{-1} na fase gasosa. Em fase gasosa estas três bandas são aqui calculadas em 37800 , 48800 e 55400 cm^{-1} , em excelente concordância com o resultado experimental. Na fase líquida, as três bandas são ainda notáveis e características, ocorrendo entretanto deslocamentos nas posições destas bandas¹¹. Além destes deslocamentos, muito bem descritos pelos cálculos

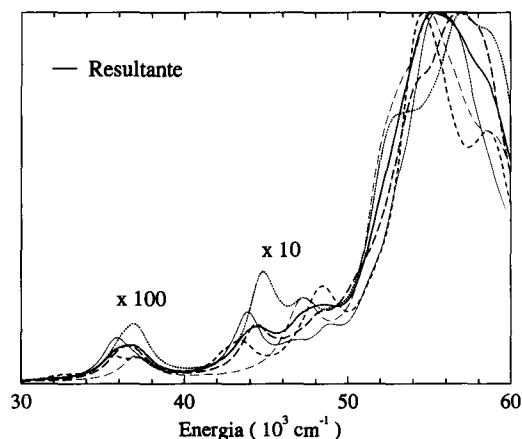


Figura 3. Espectros de absorção calculados para as 5 configurações moleculares do líquido de benzeno obtidas da simulação da figura 2. As intensidades da primeira e segunda banda do espectro estão multiplicadas por 100 e 10, respectivamente, para facilitar a visualização. $1 \text{ eV} = 8066 \text{ cm}^{-1}$.

teóricos, ocorrem variações de intensidades. Estas variações são decorrentes da desordem do sistema líquido. As bandas B_{2u} e B_{1u} são proibidas por dipolo elétrico devida à alta simetria pontual (D_{6h}) da molécula de benzeno isolada (fase gasosa). Na fase líquida, a desordem do sistema quebra a alta simetria e estas transições se tornam permitidas. As intensidades destas bandas na fase líquida são baixas, mas diferentes de zero.

Estes bons resultados obtidos para o espectro de absorção do benzeno líquido, em comparação com os conhecidos resultados

experimentais¹¹ indicam que este procedimento é promissor, unindo a Mecânica Estatística e a Mecânica Quântica na busca da compreensão da estrutura eletrônica de sistemas moleculares densos e desordenados.

AGRADECIMENTOS

Este trabalho tem suporte parcial do CNPq e FAPESP.

REFERÊNCIAS

1. Coutinho, K.; Canuto, S.; *J. Mol. Structure (Theochem)*, (1993), **287**, 99.
2. Allen, M. P.; Tildesley, D. P.; *Computer Simulation of Liquids*. Clarendon Press, (1987).
3. Ehrenfest, P.; Ehrenfest, T.; *The Conceptual Foundations of the Statistical Approach in Mechanics*. Trad. M. J. Moravcsik, Cornell U. P., (1959).
4. Jorgensen, W. L.; Chadrsekhar, J.; Madura, J. D.; *J. Chem. Phys.*, (1983), **79**, 926.
5. Narten, A. H.; *J. Chem. Phys.*, (1972), **56**, 5681.
6. Jorgensen, W. L.; Madura, J. D.; Swenson, C. J.; *J. Am. Chem. Soc.*, (1984), **106**, 6638.
7. Narten, A. H.; *J. Chem. Phys.*, (1977), **67**, 2102.
8. *Physical Constants of Hydrocarbons*; ASTM Technical Publication No. 109; American Society for Testing and Materials: Philadelphia, (1963).
9. Canuto, S., Zerner, M. C.; Diercksen, G. H. F.; *Astrophys. J.*, (1991), **377**, 150.
10. Philis, J., Bolovinos, A.; Andritsopoulos, G.; Pantos, E.; Tsekeris, P.; *J. Phys. B*, (1981), **14**, 3621.
11. Inagaki, T.; *J. Chem. Phys.*, (1962), **57**, 2526.

Publicação financiada pela FAPESP