

Extrapolação das energias eletrônicas das moléculas diatômicas envolvendo o zinco e os gases nobres

Janaina de Sousa Oliveira¹, Alynne Vieira Gregorio², Rhuiago Mendes de Oliveira³

RESUMO:

O conhecimento da estrutura de complexos fracamente ligados entre átomos e moléculas pequenas é essencial para compreender e testar as teorias físicas. Uma grande quantidade de informações espectroscópicas e dinâmicas foi acumulada sobre as moléculas de van der Waals formadas com os átomos metálicos do grupo IIB nos estados fundamental e excitado e os átomos de gás nobre. Nesse projeto, as curvas de energia potencial dos sistemas moleculares formados pelo átomo de zinco com os gases raros foram obtidas em nível *Coupled Cluster* com excitações simples, duplas e as triplas incluídas via teoria de perturbação. Para tanto, usou-se dois conjuntos de funções de base, o aug-cc-pVQZ e o aug-cc-pV5Z. Todas as energias foram calculadas via simulações computacionais no pacote computacional *gaussian 09*. Com a finalidade de melhorar a curva de energia potencial, a distância internuclear de equilíbrio e a energia de dissociação de cada molécula usou-se extrapolação para o limite do conjunto de base completo - CBS. A distância de equilíbrio do sistema Zn-He encontrada via CBS se aproximou mais da distância experimental, enquanto que para os sistemas Zn-Ne e Zn-Kr o conjunto de base *aug-cc-pvqz* forneceu melhores resultados. Para os sistemas Zn-Ar e Zn-Xe a melhor descrição para o R_e foi encontrada para o conjunto de base *aug-cc-pv5z*. Para a energia de dissociação, os melhores resultados foram encontrados via CBS, exceto para o sistema Zn-Ne.

Palavras-Chaves: Curva de energia potencial, Distância internuclear de equilíbrio, Energia de dissociação.

¹ Discente de graduação em Licenciatura Plena em Química - Campus Bacabal - IFMA. Bolsista de iniciação científica da FAPEMA/IFMA. E-mail: ojanaina@acad.ifma.edu.br;

² Discente de graduação em Licenciatura Plena em Química - Campus Bacabal - IFMA. Voluntária de iniciação científica da FAPEMA/IFMA. E-mail: alynnev@acad.ifma.edu.br;

³ Professor Dr do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Maranhão - Campus Bacabal - IFMA. E-mail: prof.rhuiago.oliveira@acad.ifma.edu.br.

Financiamento: Esta pesquisa foi financiada pela Fundação de Amparo à Pesquisa e ao Desenvolvimento Científico e Tecnológico do Maranhão (FAPEMA).

INTRODUÇÃO

As propriedades espectroscópicas das moléculas de van der Waals (vdW) atraíram grande interesse de pesquisa nos últimos anos, os resultados foram investigados de formas teóricas e experimentais (WEI *et al.*, 2021). Os potenciais de interação obtidos com os estudos das moléculas de vdW são de grande importância para a interpretação do processo dinâmico, como a redistribuição colisional da radiação de ressonância, transferência de energia do estado de singleto para o tripleto por colisão induzida, alinhamento de orbital eletrônico ou reações químicas (LI *et al.*, 2023).

É bem conhecido que os átomos de metal, tais como o Zinco (Zn), Cádmiu (Cd) e Mercúrio (Zn), fracamente ligados com complexos de gás raro (RG = Hélio, Neônio, Argônio, Criptônio, Xenônio e Radônio) não estão presentes em condições comuns de laboratório. Portanto, a combinação de fonte de feixe supersônico de jato livre e espectroscopia a laser é uma excelente ferramenta para estudar a estrutura de energia dos complexos de VDW (Zn-He, Zn-Ne, Zn-Ar, Zn-Kr, Zn-Xe e Zn-Rn). Experimentos sobre os potenciais dos complexos Zn-RG foram estudados por alguns grupos de pesquisa, sendo relatadas algumas informações sobre estados singletos de baixa altitude. Há 20 anos, a maioria das investigações sobre as espécies de Zn-RG se dedicavam ao estudo do estado singleto.

O rápido desenvolvimento da tecnologia de computação nos permitiu realizar cálculos teóricos de alto nível das curvas de energia potencial (CEP), mas o cálculo teórico dos complexos Zn-RG continua sendo um desafio. Usando as recém-obtidas curvas de potencial *ab initio* de Zn-RG, Czuchaj e Krosnicki (2021) calcularam duas constantes espectroscópicas, a saber, distância internuclear de equilíbrio (R_e) e a energia de dissociação (D_e) para o estado eletrônico fundamental e os dois primeiros estados excitados, em seguida, resolveram a equação de Schrödinger para o movimento nuclear. Esses autores também estudaram a curva de energia potencial do estado fundamental das moléculas Zn-RG e calcularam o comprimento de ligação de equilíbrio (R_e), energia de dissociação (D_e) e frequência harmônica (ω_e) pelo método CCSD(T) (CZUCHAJ; KROŚNICKI, 2001).

Dessa forma, este trabalho objetivou obter as curvas de energia potencial dos

complexos Zn-He, Zn-Ne, Zn-Ar, Zn-Kr, Zn-Xe e Zn-Rn através de cálculos *ab initio*. Para tanto, usou-se os pseudopotenciais (CZUCHAJ; STOLL; PREUSS, 1987), para os átomos mais pesados, a saber, Zn, Kr, Xe e Rn. Esse método aproveita o fato de que os átomos de Zn e os gases nobres possuírem camada fechada, o que permite aproximar tal molécula diatômica para um sistema modelo de dois elétrons de valência. Assim, o custo computacional é reduzido e a acurácia do cálculo é relativamente mantida. Todas as energias eletrônicas calculadas neste trabalho, foram obtidas em nível CCSD(T) (MORGON; COUTINHO, 2007) (do inglês *coupled cluster* - com excitações simples, duplas e as triplas por perturbação) juntamente com os conjuntos de funções de base *aug-cc-pVQZ* e *aug-cc-pV5Z* (DUNNING JR). A fim de melhorar ainda mais a qualidade da CEP, R_e e D_e de cada molécula usou-se a extrapolação para o limite CBS (do inglês *Basis Set Extrapolation*) (PETERSSON et al., 1998).

METODOLOGIA DETALHADA

Para compreender os fenômenos relacionados com a estrutura eletrônica das moléculas aqui estudadas é necessário o estudo de alguns conceitos da física atômica e molecular. Sendo assim, o primeiro passo da pesquisa foi a montagem dos inputs de cada sistema molecular. Para tanto, visitou-se a plataforma *Basis Set Exchange* (PRITCHARD et al., 2019) para montar os inputs que foram rodados no pacote computacional *gaussian 09* (FRISCH et al., 2009). Neste trabalho, usou-se dois conjuntos de funções de base:

- Cálculo das energias eletrônicas *aug-cc-pVQZ* :

Para os átomos He, Ne e Ar foi utilizado o conjunto de funções *aug-cc-pVQZ* e para os átomos Kr, Xe, Rn e Zn foi usado o conjunto de funções *aug-cc-pVQZ-PP* (inclusão de pseudopotenciais, conforme mencionado antes). Foram determinados em média 120 pontos, com passo de 0,1 Å, próximo ao R_e o passo foi de 0,01 Å. O próximo passo foi tratar os *outputs*, ou seja, tabelar todas as energias SCF (do inglês *Self-Consistent-Field*) e CCSD(T).

- Cálculo das energias eletrônicas *aug-cc-pV5Z*:

Para os átomos He, Ne e Ar foi utilizada o conjunto de funções *aug-cc-pV5Z* e para os átomos Kr, Xe, Rn e Zn usou-se o conjunto de funções *aug-cc-pV5Z-PP* (inclusão de pseudopotenciais). Foram determinados em média 120 pontos, com passo de 0,1 Å, próximo ao R_e o passo foi de 0,01 Å. O próximo passo foi tratar os *outputs*, ou seja, tabelar

todas as energias SCF e CCSD(T).

Com o objetivo de obter as melhores energias possíveis para esses sistemas diatômicos, o passo seguinte foi aplicar o método de extrapolação para o limite do conjunto de base completo (CBS). Aplicou-se então a extrapolação de Parthiban e Martin (2001) para as energias SCF como mostra a equação (5), e a energia de correlação foi extrapolada via fórmula cúbica de Helgaker (1997), mostrada na equação (6).

$$E_X^{SCF} = E_{\infty}^{SCF} + A_{\infty}^{SCF} X^{-5} \quad (5)$$

$$E_X^{corr} = E_{\infty}^{corr} + A_{\infty}^{corr} X^{-3} \quad (6)$$

Nas equações 5 e 6, A é um coeficiente a ser determinado, X representa o conjunto de base utilizado no cálculo CCSD(T), E_{∞}^{SCF} e E_{∞}^{corr} são as energias limites da extrapolação. Logo a energia extrapolada será dada por:

$$E_{CBS} = E_{CBS}^{SCF} + E_{CBS}^{corr} \quad (7)$$

As E_{CBS} foram determinadas via programas inscritos na linguagem FORTRAN. Esse procedimento, forneceu as distâncias internucleares e energias eletrônicas, entre elas a distância internuclear de equilíbrio (R_e) e a energia de dissociação (D_e) de cada sistema.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Utilizamos o método *Coupled Cluster*, que está implementado no *Gaussian 09*, onde foram descritas as curvas de potenciais (CEP), energia de dissociação (D_e), distância intermolecular de equilíbrio de cada molécula (R_e), as curvas foram construídas utilizando as funções de base *aug-cc-pvqz* e *aug-cc-pv5z*. A fim de melhorar ainda mais CEP, R_e e D_e de cada molécula usou-se a extrapolação para o limite do conjunto de base completo (CBS) apresentada na tabela 1, sendo determinadas via programas inscritos na linguagem FORTRAN. As energias eletrônicas no estado fundamental foram calculadas para 120 valores diferentes de distâncias internucleares para cada um dos 6 sistemas moleculares Zn-He, Zn-Ne, Zn-Ar, Zn-Kr, Zn-Xe e Zn-Rn com o intervalo de 0,1 Å, próximo ao R_e o passo foi de 0,01 Å, para que a descrição do poço fosse a mais precisa possível. As Tabelas 1 e 2 apresentam, respectivamente, os valores da distância internuclear de equilíbrio e energias de dissociação para os sistemas propostos.

Tabela 1: Distância intermolecular de equilíbrio em (Å) para os sistemas.

Re (Å)	4z	5z	CBS	Teórico ⁴	Experimental
Zn-He	4.53	4.48	4.42	4.37	4.33 ⁵
Zn-Ne	4.24	4.17	4.10	4.12	4.30 ⁵
Zn-Ar	4.26	4.20	4.16	4.19	4.22 ⁵
Zn-Kr	4.29	4.24	4.20	4.26	4.36 ± 0.03 ⁶
Zn-Xe	4.42	4.37	4.32	4.37	4.38 ⁷
Zn-Rn	4.44	4.36	4.31	4.37	---

FONTE: Autores, 2025.

De modo geral, à medida que o conjunto de funções de base torna-se mais extenso, o valor encontrado para a distância de equilíbrio diminui e torna-se mais próximo aos valores experimentais (CZAJKOWSKI; KRAUSE; BOBKOWSKI, 1994). A tabela 1 mostra que, apesar do R_e diminuir com o aumento do conjunto de base, nem sempre o R_e encontrado pelo conjunto de base mais extenso está mais próximo da medida experimental. Para o sistema Zn-He a melhor concordância foi obtida para o CBS, enquanto que para os sistemas Zn-Ne e Zn-Kr o conjunto de base *aug-cc-pvqz* (4z) se aproximaram mais dos dados experimentais, superando os valores teóricos (LI *et al.*, 2023). Para os sistemas Zn-Ar e Zn-Xe a melhor descrição para o R_e foi encontrada para o conjunto de base *aug-cc-pv5z*. A Tabela 2 apresenta os valores para a energia de dissociação para os 6 sistemas trabalhados. Observa-se que à medida que o conjunto de funções de base aumenta, a energia de dissociação também aumenta. Dessa forma, as energias CBS são as que mais se aproximam dos valores experimentais, exceto para o sistema Zn-Ne, cuja melhor concordância é com o conjunto de base *aug-cc-pv5z*.

Analisando os dados das tabelas 1 e 2, verifica-se que apesar das distâncias de equilíbrio encontrados via CBS não serem as melhores, comparadas as distâncias

⁴LI, Lulu et al. Estudo *ab initio* sobre os estados singlete de Zn-RG (RG = He, Ne, Ar, Kr, Xe, moléculas de Rn). *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, v. 287, 2023. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1386142522012392>. Acesso em: 31 jul. 2025.

⁵CZAJKOWSKI, M.; KRAUSE, L.; BOBKOWSKI, R. D1(51P1)←X0+(51S0) spectra of CdNe and CdAr excited in crossed molecular and laser beams. *Physical Review A*, v. 49, p. 775-786, 1994.

⁶KOPERSKI, J. Study of diatomic van der Waals complexes in supersonic beams. *Physics Reports*, v. 369, p. 177-326, 2002.

⁷I. WALLACE, I.; RYTER, J.; BRECKENRIDGE, W. H. Excitation of Zn(4s4p³P¹) within the Zn*Xe van der Waals complex: effect of p-orbital alignment on the production of Zn(4s4p³Pj). *Journal of Physical Chemistry*, v. 95, p. 8060-8065, 1991.

encontradas via *aug-cc-pvqz* e *aug-cc-pv5z*, as energias de dissociação encontradas via CBS estão mais próximas dos dados experimentais, exceto para o sistema Zn-Ne. Esse fato é de fundamental importância, pois a acurácia da energia de dissociação é essencial (mais do que o R_e) para determinar as constantes espectroscópicas rovibracionais. A qualidade das CEP's encontradas neste trabalho serão melhor investigadas através das constantes, uma vez que será possível analisar a harmonicidade e anarmonicidade de cada curva.

Tabela 2: Energia de Dissociação (eV) para os sistemas.

De (eV)	4Z	5Z	CBS	Teórico ⁴	Experimental
Zn-He	0,0005	0,0008	0,0011	0,0016	0,0014 ⁵
Zn-Ne	0,0024	0,0028	0,0033	0,0038	0,0029 ⁵
Zn-Ar	0,0088	0,0098	0,0111	0,01	0,0119 ⁵
Zn-Kr	0,0124	0,0138	0,0153	0,0142	0,0152 ⁶
Zn-Xe	0,0162	0,0181	0,0202	0,019	0,0201 ± 0,0001 ⁷
Zn-Rn	0,0196	0,0220	0,0246	0,022	---

FONTE: Autores, 2025.

CONCLUSÃO

No presente trabalho determinou-se teoricamente as energias eletrônicas para o estado fundamental dos sistemas Zn-He, Zn-Ne, Zn-Ar, Zn-Kr, Zn-Xe e Zn-Rn para uma média de 100 distâncias internucleares que vão desde a região com maior interação até o ponto em que a curva tende a zero (região assintótica). Para tanto, utilizou-se dois conjuntos de base, *aug-cc-pvqz* e *aug-cc-pv5z*, em seguida essas energias foram expandidas para o limite *complete basis set* - CBS. Observou-se que a distância de equilíbrio (R_e) do sistema Zn-He encontrada via CBS se aproximou mais da distância experimental, enquanto que para os sistemas Zn-Ne e Zn-Kr o conjunto de base *aug-cc-pvqz* (4z) forneceu melhores resultados. Para os sistemas Zn-Ar e Zn-Xe a melhor descrição para o R_e foi encontrada para o conjunto de base *aug-cc-pv5z*. Para a energia de dissociação, os melhores resultados foram encontrados via CBS, exceto para o sistema Zn-Ne.

Os dados encontrados neste trabalho são o ponto de partida para estudar e calcular

a Transferência de Carga, Ligação Natural do Orbital, Dinâmica Nuclear, tempo de vida e Propriedades Termodinâmicas dessas moléculas.

Agradecimentos: Os autores agradecem à FAPEMA pela bolsa concedida, e ao Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Maranhão - IFMA/*Campus* Bacabal pelo suporte e infraestrutura oferecido para o desenvolvimento desta pesquisa.

REFERÊNCIAS:

CZAJKOWSKI, M.; KRAUSE, L.; BOBKOWSKI, R. D1(51P1) \leftarrow X0+(51S0) spectra of CdNe and CdAr excited in crossed molecular and laser beams. **Physical Review A**, v. 49, p. 775-786, 1994.

CZUCHAJ, E.; KROŚNICKI, M. CCSD(T) calculation of the ground-state potential curves for the Zn–rare gas van der Waals molecules. **Chemical Physics Letters**, v. 335, n. 5-6, p. 440–448, 2001.

CZUCHAJ, E.; STOLL, H.; PREUSS, H. Pseudopotential SCF/CI calculations for the potential energies of the MHe and MNe (M= Mg, Cd, Zn) systems. **Journal of Physics B: Atomic and Molecular Physics**, v. 20, n. 7, p. 1487, 1987.

CZUCHAJ, E.; KROŚNICKI, M. Theoretical prediction of A3 0⁺ \leftarrow X1 0⁺ and B3 1 \leftarrow X1 0⁺ spectra of the Zn–rare gas van der Waals molecules. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 57, n. 12, p. 2463–2473, 2001.

DUNNING JR, T. H. Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations.

HELGAKER, T.; KLOPPER, W.; KOCH, H.; NOGA, J. Basis-set convergence of correlated calculations on water. **Journal of Chemical Physics**, v. 106, p. 9639–9646, 1997.

I.WALLACE, I.; RYTER, J.; BRECKENRIDGE, W. H. Excitation of Zn(4s4p¹P¹) within the Zn*Xe van der Waals complex: effect of p-orbital alignment on the production of Zn(4s4p³P_j). **Journal of Physical Chemistry**, v. 95, p. 8060-8065, 1991.

KOPERSKI, J. Study of diatomic van der Waals complexes in supersonic beams. **Physics Reports**, v. 369, p. 177-326, 2002.

LI, Lulu et al. Estudo ab initio sobre os estados singlete de Zn-RG (RG = He, Ne, Ar, Kr, Xe, moléculas de Rn). **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 287, 2023.

MORGON, Nelson H.; COUTINHO, Kaline Rabelo. Métodos de química teórica e modelagem molecular. 2007.

FRISCH, A. et al. Gaussian 09W Reference. Wallingford, USA, v. 470, 2009.

PARTHIBAN, S.; MARTIN, J. M. L. Assessment of W1 and W2 theories for the computation of electron affinities, ionization potentials, heats of formation, and proton affinities. **Journal of Chemical Physics**, v. 114, p. 6014–6029, 2001.

PETERSSON, G. A.; MALICK, D. K.; WILSON, W. G.; OCHTERSKI, J. W.; MONTGOMERY JR, J. A.; FRISCH, M. J. Calibration and comparison of the gaussian-2, complete basis set, and density functional methods for computational thermochemistry. **The Journal of Chemical Physics**, v. 109, p. 10570–10579, 1998.

PRITCHARD, Benjamin P.; ALTARAWY, Doaa; DIDIER, Brett; GIBSON, Tara D.; WINDUS, Theresa L. A new basis set exchange: an open, up-to-date resource for the molecular sciences community. **Journal of Chemical Information and Modeling**, v. 59, n. 11, p. 4814–4822, 2019.

WEI, L. M. et al. The ground state van der Waals potentials of Cd-RG systems. **Chemical Physics Letters**, v. 783, p. 139068, 2021.