

ESTUDO TEÓRICO DE 4-COMPONENTES DOS SISTEMAS MOLECULARES FORMADOS PELO OGANÉSSIO E OS METAIS DO GRUPO 12

Alyne Vieira Gregorio¹; Janaina de Sousa Oliveira²; Rhuiago Mendes de Oliveira³.

Resumo:

Os sistemas moleculares envolvendo gases nobres são extensivamente investigados sob o ponto de vista teórico e experimental, uma vez que são o teste de referência das interações de dispersão de London em moléculas mais complexas. Neste trabalho, investigou-se a interação entre o Oganéssio e os metais do grupo 12 (Zinco, Cádmiio e Mercúrio) por meio de cálculos teóricos de 4-componentes, com inclusão da interação de Gaunt. As energias eletrônicas foram obtidas pelo método MP2-srDFT e ajustadas à função analítica Improved Lennard-Jones (ILJ) via método de Powell, permitindo a construção das curvas de energia potencial. A partir destas, determinaram-se as constantes espectroscópicas rovibracionais pelos métodos de Dunham e DVR, além do parâmetro β específico de cada sistema. Obteve-se o parâmetro β específico de cada sistema e as constantes obtidas pelos métodos DVR e Dunham possuem boa concordância, o que demonstra a confiabilidade dos métodos, bem como dos resultados. Verificou-se ainda que a interação de Gaunt gera correções na energia de dissociação.

Palavras-chave:

Energias eletrônicas; Ajustes; Constantes espectroscópicas.

Financiamento:

Este projeto foi financiado pela Fundação de Amparo à Pesquisa e ao Desenvolvimento Científico e Tecnológico do Maranhão (FAPEMA).

¹ Estudante Alyne Vieira Gregorio do Curso de Licenciatura Plena em Química do IFMA Campus Bacabal; E-mail: gregorioalynne9@gmail.com

² Estudante Janaina de Sousa Oliveira do Curso de Licenciatura Plena em Química do IFMA Campus Bacabal; E-mail: ojanaina@acad.ifma.edu.br.

³ Professor Dr. Rhuiago Mendes de Oliveira do IFMA Campus Bacabal; E-mail: prof.rhuiago.oliveira@acad.ifma.edu.

Introdução:

A presença dos efeitos relativísticos em química são mais comuns do que se pode imaginar. Muitos fenômenos químicos só podem ser analisados e explicados através da teoria da relatividade. Tais efeitos podem ser definidos como os resultados obtidos de cálculos que consideram o valor da velocidade da luz finita, subtraindo-se os resultados de cálculos obtidos considerando-se a velocidade da luz sendo infinita. De outra forma, efeitos relativísticos são os resultados obtidos pela resolução da equação de Dirac, subtraindo-se os resultados encontrados pela equação de Schrödinger (DE MACEDO *et al.*, 2023; CHRISTIANSEN, 1985).

Com a descoberta de novos elementos da tabela periódica, surgiram-se pesquisas envolvendo química quântica relativística com o objetivo de descobrir as propriedades desses novos átomos super pesados. Entre eles encontra-se o elemento $Z=118$, o Oganéssio (OGANESSIAN *et al.*, 2006), Eliav e Kaldor investigaram esse elemento utilizando o Hamiltoniano Dirac-Coulomb-Breit e obtiveram afinidade eletrônica de 0,056 eV. No entanto, essa afinidade eletrônica, somente pode ser obtida com a inclusão dos efeitos relativísticos (ELIAV, 1996).

Estudar sistemas moleculares formados por átomos super pesados não é uma tarefa simples, pois isótopos dos elementos transactinídeos podem ser obtidos. Na prática o que se sabe de suas propriedades advém da teoria, principalmente cálculos *ab initio* (DE MACEDO *et al.*, 2023). Esses cálculos fornecem as propriedades químicas dos elementos mais pesados, uma vez que elas não podem ser previstas a partir de extrapolações das características conhecidas nos grupos ou nos períodos da Tabela Periódica (TÜRLER, 2013). Sendo assim, a química teórica relativística desempenha um papel extremamente relevante, sendo muitas vezes a única fonte de informação química e física confiável para descrever sistemas que envolvam os elementos de maior número atômico (TÜRLER, 2013).

Para átomos com alta carga nuclear, tais como o Oganéssio e os metais do grupo IIB, a velocidade dos elétrons mais internos é mais rápida, os quais atingem velocidades correspondentes a uma fração considerável da velocidade de luz. Dessa forma, a massa relativística dos elétrons, aumenta, fazendo com que os orbitais se contraíam e se estabilizem, podendo resultar com que outros orbitais mais externos expandem-se e se

desestabilizam. Por isso cálculos teóricos para elementos super pesados precisam incluir a relatividade para uma descrição correta das propriedades atômicas, físicas e químicas dos elementos mais pesados (PYYKKÖ, 2004). Para alguns casos específicos, faz-se necessário a inclusão dos efeitos de eletrodinâmica quântica (QED). Um exemplo desse efeito pode ser visto no potencial de ionização do Laurêncio, o qual somente concorda com o valor experimental de 4,96 eV quando incluídos os efeitos QED.

Dessa forma, este trabalho investigou a interação entre o Oganéssio e os metais do grupo IIB (Zinco, Cádmio e Mercúrio), com a inclusão dos efeitos QED em nível de interação de Gaunt.

Metodologia:

Todas as energias eletrônicas foram calculadas no programa DIRAC14 (DIRAC17 *et al.*, 2017) calculadas previamente, ver método usado em (DE MACEDO *et al.*, 2023). A relatividade foi tratada através do método de 4-componentes e a correlação eletrônica através do método MP2-srDFT (KULLIE e SAUE, 2012). Usou-se o MP2 para potenciais de longo e o DFT para potenciais de curto alcance. Esse é um método descrito por Ángyan para calcular a nível de quatro componentes, baseado no modelo Hamiltoniano de Dirac-Coulomb (ANGYAN *et al.*, 2005).

A etapa seguinte foi obter a forma analítica da curva de energia potencial de cada molécula. Essas curvas de energia foram ajustadas utilizando o modelo de potencial denominado “Improved Lennard-Jones” (PIRANI *et al.*, 2008), dado por:

$$V(R) = \epsilon \left[\frac{6}{n(R)-6} \left(\frac{R_e}{R} \right)^{n(R)} - n \frac{(R)}{n(R)-6} \left(\frac{R_e}{R} \right)^6 \right] \quad (1)$$

onde

$$n(R) = \beta + 4 \left(\frac{R}{R_e} \right)^2 \quad (2)$$

Nas equações acima ϵ é a energia de dissociação, R_e a distância de equilíbrio e β é um fator relacionado a dureza dos dois elementos que interagem. Para obter o parâmetro β característico de cada sistema molecular, usou-se o método de Powell (POWELL, 1964) para ajustar as energias eletrônicas. O desvio quadrático médio (dqm) foi obtido via equação:

$$dqm = \sqrt{\sum_{i=1}^N \frac{(E(i) - V(i))^2}{N(N-1)}} \quad (3)$$

onde $E(i)$ são as energias eletrônicas, $V(i)$ são as energias obtidas através do ajuste da função ILJ e N é o número de energias eletrônicas ajustadas.

Conhecida a função analítica que descreve a interação de cada sistema molecular, resolveu-se a equação de Schrödinger nuclear para determinar as constantes espectroscópicas rovibracionais. Para tanto, usou-se o método da Representação da Variável Discreta - DVR (NETO e COSTA, 1998) e o método de Dunham (DUNHAM, 1932). Neste trabalho, todos os métodos foram implementados na linguagem fortran.

Resultados e Discussão:

As energias eletrônicas obtidas para os sistemas Og-Zn, Og-Cd e Og-Hg foram ajustadas à forma analítica Improved Lennard-Jones (ILJ) por meio do método de Powell, o que permitiu descrever a interação entre o Oganéssio e os metais do grupo 12. Os ajustes constituem um passo importante para a determinação das constantes espectroscópicas rovibracionais pelos métodos de Dunham e DVR.

Com as curvas devidamente ajustadas, tornou-se possível extrair parâmetros fundamentais como a distância internuclear de equilíbrio (R_e), a energia de dissociação (ϵ) e o desvio quadrático médio específico (dqm). A inclusão do termo de interação de Gaunt resulta em pequenas variações. Esses valores foram posteriormente utilizados para determinar o parâmetro β que está relacionado com a rigidez da ligação, para cada sistema. Na Tabela 1 temos as propriedades derivadas das curvas de energia ajustadas.

Tabela 1: Parâmetros derivados das curvas de energia potencial ajustadas com e sem inclusão da interação de Gaunt.

Sistemas	R_e (Å)	ϵ (eV)	β (hartree)	dqm(hartree)
Zn-Og	3,9	$1,835 \times 10^{-3}$	4,512	$1,893 \times 10^{-5}$
Zn-Og+Gaunt	3,9	$1,618 \times 10^{-3}$	5,635	$4,135 \times 10^{-5}$
Cd-Og	3,9	$2,846 \times 10^{-3}$	3,903	$2,885 \times 10^{-5}$
Cd-Og+Gaunt	3,9	$2,615 \times 10^{-3}$	4,541	$2,179 \times 10^{-5}$
Hg-Og	3,7	$3,909 \times 10^{-3}$	4,911	$8,235 \times 10^{-5}$

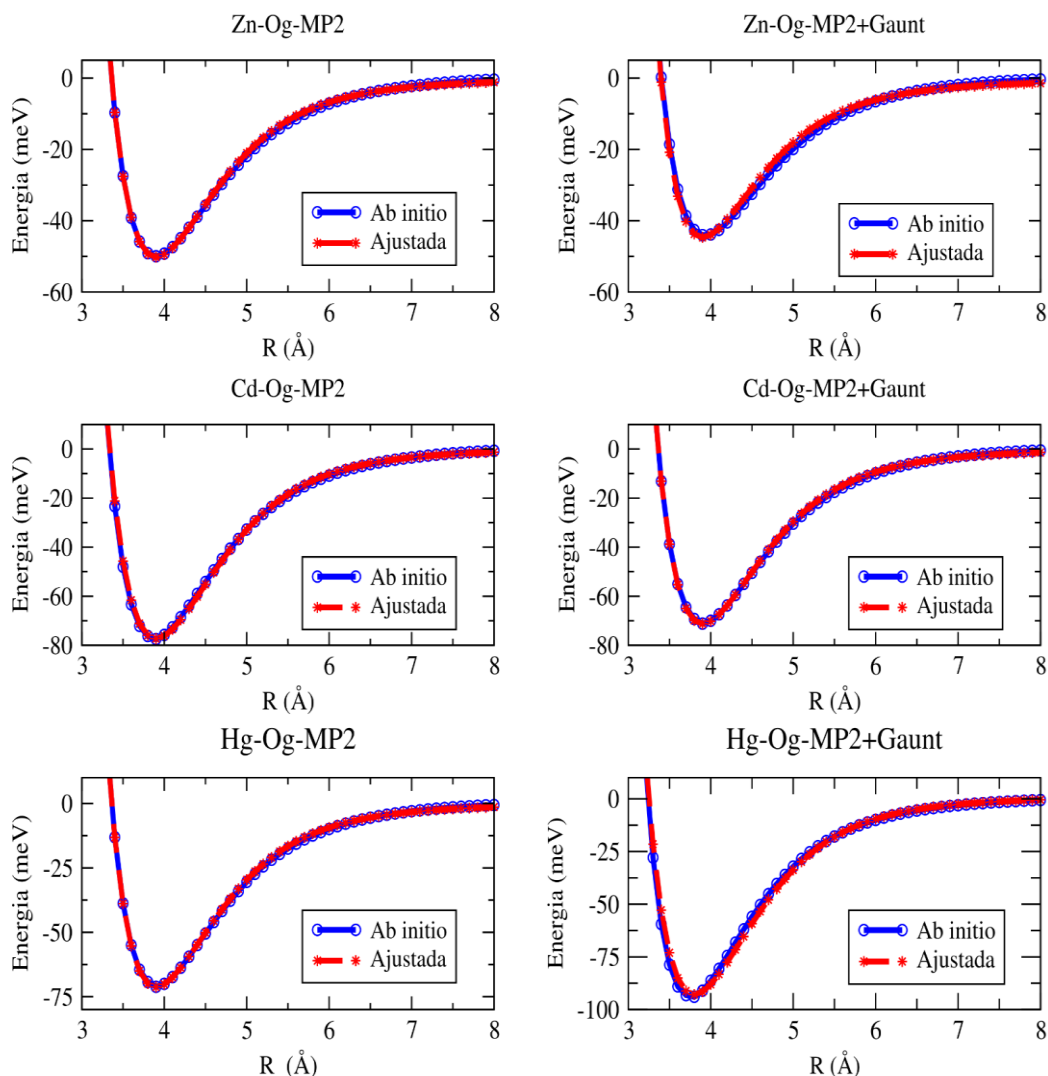
Hg-Og+Gaunt	3,8	$3,451 \times 10^{-3}$	3,794	$7,918 \times 10^{-5}$
-------------	-----	------------------------	-------	------------------------

Fonte: Autores (2025)

A partir dos resultados, observa-se que a inclusão dos efeitos de eletrodinâmica quântica (QED) reduz o valor da energia de dissociação (ϵ) em todos os sistemas. Este comportamento pode ser atribuído ao fato de que as interações entre os elétrons deixarem de ser consideradas instantâneas devido ao efeito de retardamento introduzido pela QED. O sistema Hg-Og demonstrou possuir a maior energia de dissociação (ϵ), evidenciando ser o complexo mais estável entre os três compostos. Nota-se que os valores de β variam de 3,7 a 5,6, refletindo que a rigidez dos sistemas são semelhantes. Os valores de R_e permaneceram próximos de 3,9 Å, reduzindo levemente para Og-Hg (3,7-3,8 Å). O dqm apresentou valores baixos para todos os sistemas, confirmando a qualidade dos ajustes realizados .

A superfície de energia potencial (CEP) é fundamental para a descrição quântica de processos dinâmicos. Uma CEP deve reproduzir com precisão os estados do sistema diatômico tanto na região de equilíbrio quanto na dissociação. As CEPs obtidas para os sistemas formados por Og-Zn, Og-Cd e Og-Hg foram ajustadas à forma Improved Lennard-Jones (ILJ) e comparadas com os cálculos *ab initio* realizados, com e sem inclusão da interação de Gaunt (Figura 1).

Figura 1: Curvas de energia potencial ajustadas ao modelo ILJ.



Fonte: Autores (2025)

A Figura 1 permite comparar visualmente os valores obtidos com os pontos calculados *ab initio* pelo método MP2-srDFT com e sem a inclusão da interação de Gaunt e verificar a qualidade do ajuste realizado. Para todos os sistemas, observa-se que as curvas ajustadas apresentam concordância com os pontos calculados *ab initio* evidenciada pelos baixos valores de desvio quadrático médio (dqm) presentes na Tabela 1.

As constantes espectroscópicas rovibracionais (ω_e , $\omega_e x_e$, $\omega_e y_e$, α_e e γ_e) foram determinadas através da combinação das soluções da equação de Schrodinger nuclear obtidas via método DVR e pelo método de Dunham, que consiste na expansão analítica em série de potências. Os resultados dos cálculos estão presentes na Tabela 2.

Tabela 2: Constantes espectroscópicas rovibracionais (cm^{-1}) obtidas pelos métodos de Dunham e DVR com e sem inclusão da interação de Gaunt.

Sistema	Método	ω_e	$\omega_e\chi_e$	$\omega_e\gamma_e$	α_e	γ_e
Zn-Og MP2	Dunham	5,598	$5,043 \times 10^{-1}$	$-6,092 \times 10^{-3}$	$1,794 \times 10^{-3}$	$-9,326 \times 10^{-5}$
	DVR	5,598	$5,026 \times 10^{-1}$	$-7,587 \times 10^{-3}$	$1,661 \times 10^{-3}$	$-1,862 \times 10^{-4}$
Zn-Og .Gaunt	Dunham	5,593	$6,018 \times 10^{-1}$	$-3,691 \times 10^{-3}$	$2,019 \times 10^{-4}$	$-1,177 \times 10^{-4}$
	DVR	5,620	$6,223 \times 10^{-1}$	$1,033 \times 10^{-3}$	$1,844 \times 10^{-4}$	$-2,393 \times 10^{-4}$
Cd-Og MP2	Dunham	5,447	$2,975 \times 10^{-1}$	$-3,079 \times 10^{-3}$	$7,411 \times 10^{-4}$	$-2,461 \times 10^{-5}$
	DVR	5,443	$2,938 \times 10^{-1}$	$-4,347 \times 10^{-3}$	$7,226 \times 10^{-4}$	$-3,814 \times 10^{-5}$
Cd-Og .Gaunt	Dunham	5,428	$3,330 \times 10^{-1}$	$-2,697 \times 10^{-3}$	$8,030 \times 10^{-4}$	$-2,839 \times 10^{-5}$
	DVR	5,425	$3,303 \times 10^{-1}$	$-3,677 \times 10^{-3}$	$7,806 \times 10^{-4}$	$-4,460 \times 10^{-5}$
Hg-Og MP2	Dunham	5,901	$2,681 \times 10^{-1}$	$-1,267 \times 10^{-3}$	$4,418 \times 10^{-4}$	$-1,130 \times 10^{-5}$
	DVR	5,900	$2,671 \times 10^{-1}$	$-1,603 \times 10^{-3}$	$4,363 \times 10^{-4}$	$-1,541 \times 10^{-5}$
Hg-Og .Gaunt	Dunham	5,049	$2,094 \times 10^{-1}$	$-1,744 \times 10^{-3}$	$4,070 \times 10^{-4}$	$-1,038 \times 10^{-5}$
	DVR	5,047	$2,077 \times 10^{-1}$	$-2,308 \times 10^{-3}$	$4,015 \times 10^{-4}$	$-1,446 \times 10^{-5}$

Fonte: Autores (2025)

Observa-se que independentemente do método (Dunham ou DVR) há uma relação consistente entre os valores obtidos, o que valida a aplicação de ambos para a obtenção das constantes. A inclusão do termo de interação de Gaunt gerou alterações simples nos parâmetros espectroscópicos, apesar de sutil, tende a reduzir os valores da frequência vibracional harmônica (ω_e) para os sistemas Cd-Og e Hg-Og com e sem a interação de Gaunt. Essa tendência é consistente com a variação observada na energia de dissociação (ϵ) (Tabela 1). Para Zn-Og, esse fato não ocorreu, pois a constante ω_e encontrada via DVR + Gaunt é levemente maior ($0,002 \text{ cm}^{-1}$), o que é aceitável levando-se em conta as aproximações do método.

Conclusão:

Neste trabalho, as constantes espectroscópicas das moléculas Og-Zn, Og-Cd e Og-Hg foram determinadas a partir de curvas de energia potencial ajustadas ao modelo Improved Lennard-Jones (ILJ), com metodologia relativística de 4-componentes com

inclusão dos efeitos de eletrodinâmica quântica em nível de interação de Gaunt através do método MP2-srDFT.

As curvas ajustadas mostram excelente concordância com os cálculos *ab initio*, confirmada pelos baixos desvios quadráticos médios. Foi obtido o parâmetro β específico de cada sistema molecular, variando de 3,7 a 5,6, refletindo que a rigidez dos sistemas são semelhantes. Os resultados obtidos pelos métodos DVR e Dunham para as constantes espectroscópicas rovibracionais apresentam boa concordância, o que demonstra a confiabilidade de ambos os métodos. Por fim, foi avaliada a importância da interação de Gaunt, onde, a comparação entre cálculos com e sem Gaunt evidencia que a inclusão deste termo gera correções significativas. Assim, a metodologia adotada demonstrou-se adequada para a descrição precisa dos sistemas, fornecendo parâmetros consistentes para estudos teóricos futuros.

Agradecimentos:

Agradeço à FAPEMA pela bolsa concedida, ao IFMA Campus Bacabal pelo suporte de infraestrutura e às pessoas que contribuíram cientificamente para o desenvolvimento desta pesquisa. Sem o apoio financeiro, estrutural e científico de todos, este trabalho não teria sido possível.

Referências:

DE MACEDO, Luiz Guilherme Machado *et al.* The van der Waals interactions in systems involving superheavy elements: the case of oganesson ($Z= 118$). *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 25, n. 1, p. 633-645, 2023.

CHRISTIANSEN, Phillip A.; ERMLER, Walter C.; PITZER, Kenneth S. Relativistic effects in chemical systems. *Annual Review of Physical Chemistry*, v. 36, n. 1, p. 407-432, 1985.

OGANESSIAN, Y. T.; UTYONKOV, V. K.; LOBANOV, Y. V.; et al. Synthesis of the isotopes of elements 118 and 116 in the Cf²⁴⁹ and Cm²⁴⁵+Ca⁴⁸ fusion reactions. *Physical Review C - Nuclear Physics*, v. 74, n. 4, 2006.

ELIAV, E.; KALDOR, U.; ISHIKAWA, Y.; PYYKKÖ, P. Element 118 : The First Rare Gas with an Electron Affinity. *Physical Review Letters*, v. 77, p. 1–3, 1996.

TÜRLER, A.; PERSHINA, V. Advances in the production and chemistry of the heaviest elements. *Chemical Reviews*, v. 113, n. 2, p. 1237–1312, 2013.

PYYKKÖ, P.; Theoretical chemistry of gold. *Angewandte Chemie - International Edition*, v. 43, n. 34, p. 4412–4456, 2004.

PYYKKÖ, P. A suggested periodic table up to $Z \leq 172$, based on Dirac–Fock calculations on atoms and ions. *Physical chemistry chemical physics : PCCP*, v. 13, n. 1, p. 161–8, 2011.

PITZER, K. S. Relativistic effects on Chemical Properties. *Accounts of Chemical Research*, v. 12, n. 8, p. 271–276, 1979.

CLAVAGUÉRA, C.; DOGNON, J. P.; PYYKKÖ, P. Calculated lanthanide contractions for molecular trihalides and fully hydrated ions: The contributions from relativity and 4f-shell hybridization. *Chemical Physics Letters*, v. 429, n. 1–3, p. 8–12, 2006.

SZABO, A.; OSTLUND, N. S. *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*. Dover Publications, Inc.: New York, 1989.

DIRAC, P.A.M. The Quantum Theory of the Electron. *Proceedings of the Royal Society of London, Series A*, v. 117, n. 778, p. 610, 1928.

PYYKKÖ, P. The physics behind chemistry and the periodic table. *Chemical Reviews*, v. 112, n. 1, p. 371–384, 2012b.

DIRAC, P.A.M. The Quantum Theory of the Electron (Part II). *Proceedings of the Royal Society of London, Series A*, v. 118, n. 779, p. 351, 1928.

ANDERSEN, C. D.; NEDDERMEYER, S. Cloud Chamber Observations of Cosmic Rays at 4300 Meters Elevation and Near Sea-Level. *Physical Review*, v.50, p. 263, 1936

DIRAC17, a relativistic ab initio electronic structure program, Release DIRAC17 (2017), written by L. Visscher, H. J. A. Jensen, R. Bast, T. Saue, with contributions from V. Bakken, K. G. Dyall, S. Dubillard, U. Ekström, E. Eliav, T. Enevoldsen, E. Faßhauer, T. Fleig, O. Fossgaard, A. S. P. Gomes, E. D. Hedegård, T. Helgaker, J. Henriksson, M. Iliaš, Ch. R. Jacob, S. Knecht, S. Komorovský, O. Kullie, J. K. Lærdahl, C. V. Larsen, Y. S. Lee, H. S. Nataraj, M. K. Nayak, P. Norman, G. Olejniczak, J. Olsen, J. M. H. Olsen,

Y. C. Park, J. K. Pedersen, M. Pernpointner, R. di Remigio, K. Ruud, P. Sałek, B. Schimmelpfennig, A. Shee, J. Sikkema, A. J. Thorvaldsen, J. Thyssen, J. van Stralen, S. Villaume, O. Visser, T. Winther, S. Yamamoto. <http://www.diracprogram.org>.

KULLIE, O. A.; SAUE T. Range-separated density functional theory: A 4-component relativistic study of the rare gas dimers He₂, Ne₂, Ar₂, Kr₂, Xe₂, Rn₂ and Uuo₂. *Chemical Physics*, v.395, p. 54–62, 2012.

ANGYAN, J. G.; GERBER, I. C.; SAVIN, A.; TOULOUSE. Van der Waals forces in density functional theory: Perturbational long-range electron-interaction corrections. *Physical Review A*, v.72 p. 12510-12518, 2005.

PIRANI, F. et al. Beyond the Lennard-Jones model: a simple and accurate potential function probed by high resolution scattering data useful for molecular dynamics simulations. *Physical Chemistry Chemical Physics*, [S.I.], [S.I.] v. 10, n. 36, p. 5489-5503, 2008.

POWELL, M. J. D. An efficient method for finding the minimum of a function of several variables without calculating derivatives. *The computer journal*, [S.I.] v. 7, n. 2, p. 155-162, 1964.

NETO J. J. S.; COSTA L. S. Numerical generation of optimized discrete variable representations. *Brazilian Journal Physics*, v.28, p.1-11, 1998.

DUNHAM, J. L. The energy levels of a rotating vibrator. *Physical Review*, v. 41, n. 6, p. 721, 1932.