

CONSTANTES ESPECTROSCÓPICAS ROVIBRACIONAIS DOS SISTEMAS FORMADOS PELO ÍON DE POTÁSSIO E OS GASES NOBRES

Albert Adolfo marques de oliveira ¹; Marcelo Eugenio de Castro Goncalves ²; Rhuiago Mendes de Oliveira³.

Resumo

As interações envolvendo cátions de metal alcalino de camada fechada e átomos de gás nobre neutro de camada fechada receberam uma grande quantidade de atenção ao longo dos anos. Estes sistemas são prototípicos ideais para estudar as interações fracas devido à ausência de complicações que surgem em sistemas de camada aberta. Cálculos em nível *coupled cluster* foram empregados para calcular as energias eletrônicas em uma ampla faixa de separações, conforme exigido pelos cálculos de propriedades de transporte para os sistemas formados pelo potássio e os gases nobres. Esse trabalho teve como objetivo ajustar essas energias eletrônicas para a função de potencial *Improved Lennard Jones* e determinar o parâmetro β específico de cada sistema molecular. Para realizar os ajustes, usou-se o método de Powell. Para verificar a qualidade das energias, as constantes espectroscópicas rovibracionais de cada sistema foram ajustadas com duas fórmulas distintas, a ILJ e a Rydberg de grau 10. Os dados encontrados neste trabalho sugerem que as energias eletrônicas desses sistemas precisam ser determinadas de forma mais acurada.

Palavras-chave: Energias eletrônicas. Ajustes. Dunham. parâmetro β .

Introdução

As características estruturais e a estabilidade de dímeros alcalinos solvatados em aglomerados de gases nobres são extensivamente estudadas de forma experimental e teórica (Ghanmi *et al.*, 2023; Perezet *al.*, 2014; Zillich; Whaley, 2007; Auböck *et al.*, 2007). Experimentalmente, Fuchs e Toennies (1986) avaliaram as seções de choque de espalhamento integral total para o dímero alcalino neutro Li_2 interagindo com os átomos de gás nobre He e Kr. An derlan *et al.*, (2012) apresentaram um espectro de massa de alta resolução dos complexos $\text{Na}^+\text{-He}_n$, $\text{K}^+\text{-He}_n$, $\text{Na}_2^+\text{-He}_n$ e $\text{K}_2\text{-He}_n$ formados por ionização

¹ Estudante do Curso de Técnico Integrado em Meio Ambiente do IFMA - Campus Bacabal; E-mail: albertadolfo@acad.ifma.edu.br

² Professor Esp. do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Maranhão - Campus Bacabal;; E-mail: marcelo.goncalves@ifma.edu.br

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

eletrônica de gotículas de hélio dopado. A comparação de seus resultados com os dados teóricos mostra duas anomalias distintas em $n = 2$ e $n = 6$. Em teoria, vários trabalhos foram feitos na literatura discutindo as colisões entre sistemas diatômicos e átomos de gases nobres. Através de cálculo quântico pós Hartree-Fock preciso, foram determinadas as superfícies de energia potencial e estabilidades dos dímeros alcalinos interagindo com os gases nobres $\text{Li}^+_2\text{-He}$, $\text{Na}_2\text{-He}$ e $\text{K}_2\text{-He}$ (Bodo *et al.*, 2006).

As interações de cátions de metal alcalino de camada fechada com átomos de gás nobre neutro de camada fechada receberam uma grande quantidade de atenção ao longo dos anos (Viehland *et al.*, 2004). Estes sistemas são prototípicos devido à ausência de complicações que surgem em sistemas de camada aberta. Claro, a precisão de *ab initio* métodos melhorou tremendamente nos anos desde as primeiras comparações entre potenciais derivados obtidos de estudos de feixe de íons (Budenholzer; Gislason; Jorgensen, 1983) e estudos de mobilidade iônica inicial (Gatland; Viehland; Mason, 2001).

Cálculos em nível CCSD(T) foram empregados para calcular as energias eletrônicas em uma ampla faixa de separações, conforme exigido pelos cálculos de propriedades de transporte para os sistemas $\text{K}^+\text{-Rg}$ (Rg - He, Ne, Ar, Kr, Xe e Rn) (Viehland *et al.*, 2004). Para o He, Ne e Ar, usou-se os conjuntos de base de Dunning aug-cc-pVQZ e aug-cc-pV5Z, sendo que também foi empregado a versão aumentada do conjunto de base quártuplo- ζ d-aug-cc-pV5Z para o hélio, pois o aumento duplo pode ajudar a descrever a hiperpolarizabilidade com mais precisão (Soldán; Lee; Wright, 2001). Para o Kr, Xe e Rn, os conjuntos de base foram o ECP28MWB (8s7p5d3 f 2g), ECP46MWB (6s6 p4d3 f 2g), ECP78MWB (10s9 p7d4 f 2g), respectivamente. Em cada caso, o número de elétrons do núcleo é representado pelo número, o M geralmente indica que o átomo neutro é usado na derivação do ECP (*Effective Core Potential*), WB implica o uso da abordagem quase-relativista descrita, o o conjunto de base de valência usado é indicado entre parênteses.

Para o potássio, foram empregados dois conjuntos de bases. O primeiro foi o conjunto de base de todos os elétrons (10s9p6d4 f 2g) (Lee; Wright, 2003). O segundo conjunto de base empregado para o potássio foi o conjunto de base ECP-2 (Lee *et al.*, 2003). Através dessa metodologia, as energias eletrônicas dos sistemas $\text{K}^+\text{-Rg}$ foram calculadas com certa precisão e mostraram que são capazes de reproduzir muitos dados de transporte precisos. Levando-se em conta essas energias eletrônicas, esse trabalho dedicou-se a ajustar essas energias para a função de potencial *Improved Lennard Jones*

– (ILJ) (Pirani, 2008), a fim de determinar o parâmetro β específico de cada molécula. Para verificar a qualidade da função ILJ na descrição desses sistemas moleculares também foram calculadas as constantes espectroscópicas rovibracionais, via método de Dunham (Dunham, 1932).

Metodologia

Nesse trabalho, as energias eletrônicas dos sistemas moleculares K^+He , K^+Ne , K^+Ar , K^+Kr , K^+Xe e K^+Rn obtidas em nível CCSD(T) (Viehland *et al.*, 2004), foram ajustadas para a função ILJ, dada por (Pirani, 2008):

$$V(R) = D_e \left[\frac{4}{n(R)-6} \left(\frac{R_e}{R} \right)^{n(R)} - n \frac{(R)}{n(R)-6} \left(\frac{R_e}{R} \right)^4 \right], \quad (1)$$

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

Na equação 1, D_e representa a energia de dissociação, R_e a distância de equilíbrio e β é um fator relacionado a dureza dos elementos envolvidos (K^+Rg). O parâmetro β foi ajustado via método de Powell (Powell, 1964), onde o desvio quadrático médio (dqm) é obtido via a seguinte equação:

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

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

Para verificar a qualidade das energias ajustadas bem como a eficiência da função ILJ na descrição desses sistemas (K^+Rg), calculou-se as constantes espectroscópicas rovibracionais via método de Dunham (Dunham, 1932). Nesse método é possível determinar uma expressão para a energia rovibracional em função das derivadas da forma analítica na distância internuclear de equilíbrio R_e através da teoria de perturbação:

$$V(R) = V(R_e) + \frac{1}{2!} \left(\frac{d^2V}{dR^2} \right)_{R_e} (R - R_e)^2 + \frac{1}{3!} \left(\frac{d^3V}{dR^3} \right)_{R_e} (R - R_e)^3 + \frac{1}{4!} \left(\frac{d^4V}{dR^4} \right)_{R_e} (R - R_e)^4 + C. \quad (3)$$

Relacionando as equações (1) e (3) com uma equação das energias rovibracionais (Oliveira *et al.*, 2021), é possível mostrar que:

$$\omega_e = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{d_2}{m}} \quad \alpha_e = -6B_e^2 \left(\omega_e^{-1} + \frac{R_e d_3}{3\omega_e d_2} \right) \quad \omega_e x_e = \frac{B_e R_e}{8d_2} \left\{ \frac{d_2}{R_e^2} \left[15 \left(1 + \frac{\alpha_e \omega_e}{6B_e^2} \right)^2 \right] - d_4 \right\} \quad (4)$$

sendo $\left(\frac{d^2V}{dR^2}\right)_{R_e} = d_2$, $\left(\frac{d^3V}{dR^3}\right)_{R_e} = d_3$ e $\left(\frac{d^4V}{dR^4}\right)_{R_e} = d_4$.

Tanto o método de Powell quanto o método de Dunham, foram executados em códigos computacionais inscritos na linguagem fortran.

Resultados e Discussão

As energias aqui ajustadas, foram obtidas em nível CCSD(T) para uma ampla faixa de separações, desde a região de forte interação até a dissociação da molécula (Viehland *et al.*, 2004). A tabela 1 apresenta a distância internuclear de equilíbrio e energia de dissociação de cada sistema molecular.

Tabela 1: Distância internuclear de equilíbrio (R_e) e energia de dissociação (D_e) de cada sistema molecular.

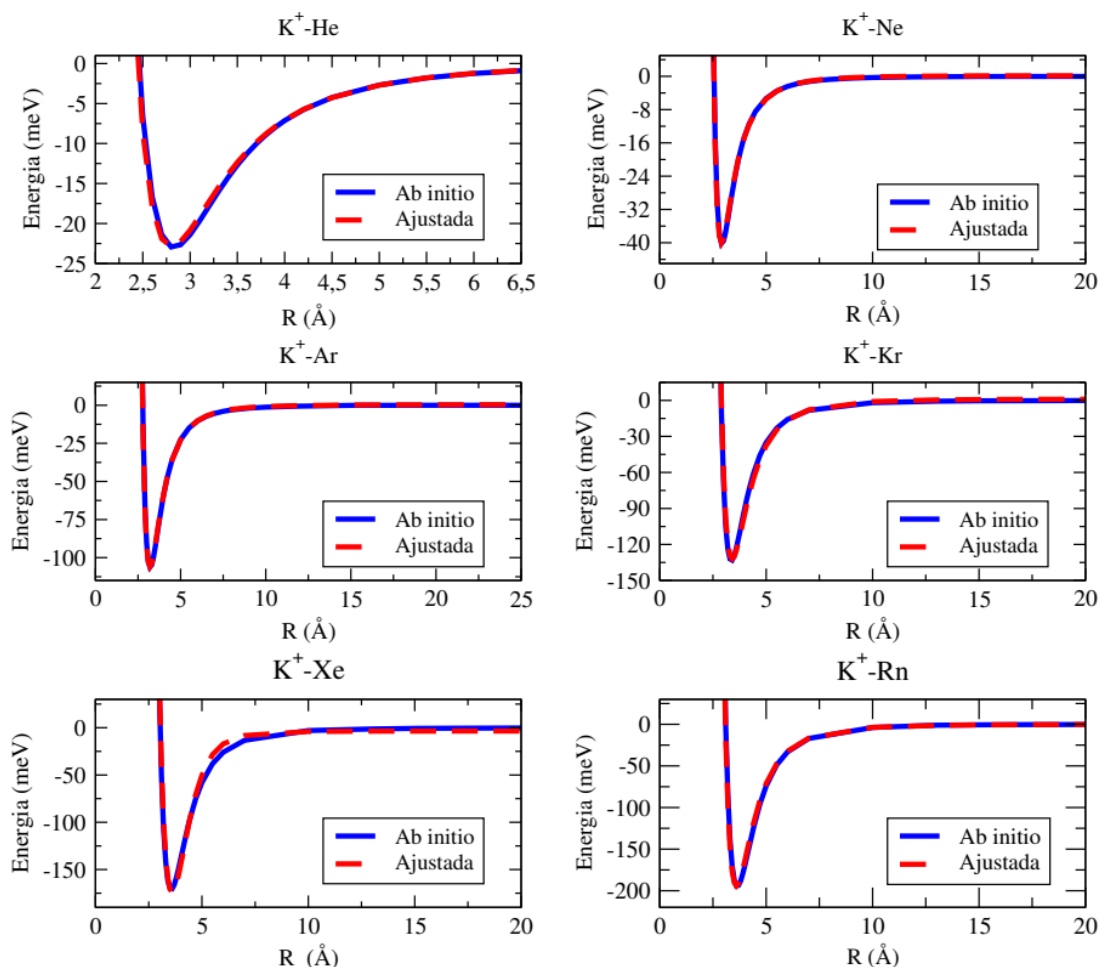
Sistemas	K ⁺ -He	K ⁺ -Ne	K ⁺ -Ar	K ⁺ -Kr	K ⁺ -Xe	K ⁺ -Rn
$R_e(\text{\AA})$	2,8	2,9	3,2	3,4	3,6	3,6
D_e (meV)	22,93	40,15	106,17	123,89	170356	194,05

De posse da distância internuclear de equilíbrio e energia de dissociação bem como das demais distâncias e energias, usou-se o método de Powell para ajustar essas energias *ab initio* para a função de potencial ILJ. Através desses ajustes determinou-se o parâmetro β específico de cada sistema molecular. A tabela 2 mostra o β para cada sistema e também o desvio quadrático médio (dqm) em hartree. Podemos observar que o dqm em cada ajuste foi relativamente pequeno, esse fato mostra que os dados foram bem ajustados. Esse fato pode ser visualizado melhor na figura 1.

Tabela 2: Parâmetro β e desvio quadrático médio (dqm) de cada sistema molecular em hartree.

Sistemas	K ⁺ -He	K ⁺ -Ne	K ⁺ -Ar	K ⁺ -Kr	K ⁺ -Xe	K ⁺ -Rn
β	6356	8021	6829	6,04	5,5	6,3
dqm	6.43 x10 ⁻⁰⁰⁶	1.35 x10 ⁻⁰⁰⁴	4.31 x10 ⁻⁰⁰⁴	6,99x10 ⁻⁰⁰⁴	9.55 x10 ⁻⁰⁰⁴	8.16 x10 ⁻⁰⁰⁴

Figura 1: Curva de energia potencial de cada sistema molecular ajustada para a função ILJ.



As constantes espectroscópicas rovibracionais determinadas via método Dunham para os sistemas moleculares estudados são apresentadas na tabela 4. Nessa tabela, tem-se os dados teóricos, os dados obtidos com a função ILJ e os dados obtidos com a função de Rydberg 10 (De Macedo *et al.*, 2023). Observa-se que as constantes obtidas com a função ILJ não estão próximas das constantes relatadas na literatura. Isso indica que a função ILJ não consegue descrever os sistemas aqui estudados ou as energias eletrônicas usadas precisam ser mais acuradas.

Uma vez que as constantes fornecidas pela função ILJ não concordam com as disponíveis na literatura, recorreu-se a função Rydberg de grau 10. Essa função é altamente ajustável e possui 10 coeficientes a serem ajustados. Nos ajustes realizados, o maior desvio quadrático médio encontrado foi para o sistema K^+ -Rn, que foi de $6,423 \times 10^{-5}$ hartree e o menor foi para o sistema K^+ -He, que foi de $6,433 \times 10^{-6}$ hartree. Comparado com os dqm's da função ILJ, os da função Rydberg são muito menores, ou seja, as curvas *ab initio* foram perfeitamente ajustadas. No entanto, mesmo as constantes

encontradas com a função Rydberg não estão em boa concordância com as constantes teóricas relatadas na literatura.

Tabela 4: Constantes espectroscópicas rovibracionais em cm^{-1} obtidas para cada sistema.

Sistema	Método	ω_e	ω_{exe}	ω_{eye}	α_e	γ_e
$\text{K}^+ - \text{He}$	ILJ	116.65	19.07	-5.62×10^{-2}	8.45×10^{-2}	-7.26×10^{-3}
	Ryd10	110.48	20.71			
	Teórico ⁴	101.4	15.5			
	Teórico ⁵	100.2	15.2			
$\text{K}^+ - \text{Ne}$	ILJ	83.87	5.94	2.27×10^{-2}	8.66×10^{-3}	-3.10×10^{-4}
	Ryd10	75.68	9.29			
	Teórico ⁵	69.0	4.50			
	Teórico ⁵	72.0	4.82			
$\text{K}^+ - \text{Ar}$	ILJ	96.28	2.84	3.71×10^{-4}	2.10×10^{-3}	-3.24×10^{-5}
	Ryd10	84.40	3.40			
	Teórico ⁵	80.6	2.36			
	Teórico ⁵	82.1	2.36			
$\text{K}^+ - \text{Kr}$	ILJ	81.15	1.67	-1.20×10^{-3}	1.0×10^{-3}	-1.11×10^{-5}
	Ryd10	68.09	-8			

⁴ Skallerud, H. R.; Elford, M. T.; Røeggen, I. The mobility of potassium ions in helium. **Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics**, v. 29, n. 10, p. 1925, 1996.

⁵ VIEHLAND, Larry A. et al. Spectroscopy of $\text{K}^+ \cdot \text{Rg}$ and transport coefficients of K^+ in Rg (Rg= He–Rn). **The Journal of chemical physics**, v. 121, n. 1, p. 341-351, 2004.

K ⁺ - Xe	Teórico ⁵	74.1	1.71			
	ILJ	82.25	1.22	-1.19 x 10 ⁻³	5.88 x 10 ⁻⁴	-4.79x 10 ⁻⁶
	Ryd10	69.56	0.57			
	Teórico ⁵	72.9	1.12			
	ILJ	88.26	1.28	-3.89 x 10 ⁻⁴	5.13 x 10 ⁻⁴	-3.94 x 10 ⁻⁶
	Ryd10	74.70	2.29			
K ⁺ - Rn	Teórico ⁵	71.0	0.93			

Conclusão

Neste trabalho foram ajustadas as energias eletrônicas K⁺- Rg (Rg - He, Ne, Ar, Kr, Xe e Rn) para várias configurações internucleares que vão desde a região de forte interação até a região assintótica (fraca interação). Essas energias foram ajustadas via método de Powell para a função ILJ e determinou-se um parâmetro β específico para cada sistema.

Através do método de Dunham, determinou-se as constantes espectroscópicas rovibracionais de cada sistema com duas fórmulas distintas, a ILJ e a Rydberg de grau 10. As constantes espectroscópicas aqui determinadas não estão próximas aos dados relatados na literatura. Levando em consideração a confiabilidade das funções e os métodos usados, conclui-se que as energias eletrônicas desses sistemas precisam ser determinadas de forma mais acurada, principalmente na região do fundo do poço de potencial.

Como perspectiva futura, pretende-se calcular as energias eletrônicas desses sistemas de forma mais precisa, além de expandi-las para o limite de base completa CBS (do inglês *complete basis set* - CBS).

Agradecimentos

Os autores agradecem à FAPEMA pela bolsa concedida e ao IFMA Campus Bacabal pelo suporte de infraestrutura oferecido para o desenvolvimento desta pesquisa.

Referências

An derlan, Lukas et al. Solvation of Na⁺, K⁺, and their dimers in helium. **Chemistry–A European Journal**, v. 18, n. 14, p. 4411-4418, 2012.

Auböck, Gerald et al. Triplet state excitation of alkali molecules on helium droplets: Experiments and theory. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 111, n. 31, p. 7404-7410, 2007.

Bodo, E. et al. Ionic dimers in He droplets: Interaction potentials for Li 2⁺–He, Na 2⁺–He, and K 2⁺–He and stability of the smaller clusters. **The Journal of chemical physics**, v. 124, n. 7, p. 074320, 2006.

Budenhöfner, F. E.; Gislason, Eric A.; Jorgensen, A. D. Comment on “Recent determinations of potassium ion–rare gas potentials”. **The Journal of Chemical Physics**, v. 78, n. 8, p. 5279-5280, 1983.

De Macedo, Luiz Guilherme Machado et al. Relativistic four-component MRCISD+ Q calculations of the six lowest valence states of molecular I 2-anion including Breit interactions. **Journal of Molecular Modeling**, v. 29, n. 7, p. 207, 2023.

Dunham, J. L. The energy levels of a rotating vibrator. **Physical Review**, [S.I.] v. 41, n. 6, p. 721, 1932.

Fuchs, M.; Toennies, J. Peter. Scattering of highly vibrationally excited Li₂ from He and Kr. **The Journal of chemical physics**, v. 85, n. 12, p. 7062-7076, 1986.

Gatland, I. R.; Viehland, L. A.; Mason, E. A. Tests of alkali ion-inert gas interaction potentials by gaseous ion mobility experiments. **The Journal of Chemical Physics**, v. 66, n. 2, p. 537-541, 1977.

Ghanmi, Chedli et al. Structure, energetics, and spectroscopy of the K₂⁺ (X²Σ⁺ g) interacting with the noble gas atoms Ar, Kr and Xe. **Journal of Molecular Graphics and Modelling**, v. 120, p. 108413, 2023.

Lee, Edmond PF et al. Structures and binding energies of K⁺· H₂O, K⁺· CO₂ and K⁺· N₂. **Chemical physics letters**, v. 373, n. 5-6, p. 599-605, 2003.

Lee, Edmond PF; Wright, Timothy G. Ionization energy of KOH and the dissociation energies of KOH and KOH⁺. **Molecular Physics**, v. 101, n. 3, p. 405-412, 2003.

Oliveira, Rhuigo Mendes et al. A Spectroscopic Validation of the Improved LennardJones Model. **Molecules**, v. 26, n. 13, p. 3906, 2021.

Perez de Tudela, Ricardo et al. Energetics and solvation structure of a dihalogen dopant (I₂) in 4He clusters. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 118, n. 33, p. 6492-6500, 2014.

Pirani, Fernando 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**, 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.

Soldán, Pavel; Lee, Edmond PF; Wright, Timothy G. Static dipole polarizabilities (α) and static second hyperpolarizabilities (γ) of the rare gas atoms (He–Rn). **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 3, n. 21, p. 4661-4666, 2001.

Skullerud, H. R.; Elford, M. T.; Røeggen, I. The mobility of potassium ions in helium. **Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics**, v. 29, n. 10, p. 1925, 1996.

VIEHLAND, Larry A. et al. Spectroscopy of K⁺· Rg and transport coefficients of K⁺ in Rg (Rg= He–Rn). **The Journal of chemical physics**, v. 121, n. 1, p. 341-351, 2004.

Zillich, Robert E.; Whaley, K. Birgitta. Solvation structure and rotational dynamics of LiH in 4He clusters. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 111, n. 31, p. 7489-7498, 2007.