

# Estudo computacional das ligações de dois centros e três elétrons dos dímeros $\text{He}_2^+$ , $\text{Ne}_2^+$ e $\text{Ar}_2^+$ .

Nayara Cristina Perez de Albuquerque (IC), Sérgio Emanuel Galembeck (PQ)\*. \*segalemb@usp.br

Departamento de Química, FFCLRP, Universidade de São Paulo, 14040-901, Ribeirão Preto - SP.

Palavras Chave: radicais, gases nobres, ligação química.

## Introdução

As ligações de dois centros e três elétrons vêm sendo estudadas desde os primórdios da química quântica, pela sua natureza singular, já que possuem dois elétrons em um orbital ligante e um elétron em um orbital molecular antiligante. Os dímeros de gases nobres com carga positiva são um bom exemplo dessas interações. Este tipo de interação possui aplicações na química de materiais, na química atmosférica e na biomedicina, pois os dímeros de metionina oxidados estão envolvidos na formação de placas que surgem nos portadores do mal de Alzheimer.

Apesar do grande interesse desse tipo de interação, mesmo a ligação química dos compostos mais simples, os dímeros de gases nobres, ainda não foi estudada. Esse é um dos objetivos desse trabalho, além da determinação do melhor modelo computacional que reproduza as geometrias, as frequências vibracionais e energias de dissociação experimentais dos  $\text{He}_2^+$ ,  $\text{Ne}_2^+$  e  $\text{Ar}_2^+$ .

## Resultados e Discussão

Foram testados vários métodos computacionais, HF, DFT ou pós-HF com diferentes funções de base. Os melhores resultados foram obtidos pelo método CCSD(T) e extrapolação das funções aug-cc-pVXZ, X=T e Q a base infinita, (tabela I).

**Tabela I.** Melhores resultados obtidos para o  $\text{He}_2^+$ ,  $\text{Ne}_2^+$  e  $\text{Ar}_2^+$ .

	Método	Base	r/(Å)	$\omega$ /( $\text{cm}^{-1}$ )	$E_{\text{diss}}$ (kcal/mol)
$\text{He}_2^+$	Experimental <sup>†</sup>	-----	1,081	1698,5	56,9
	CCSD(T)	pVTZ	1,083	1690,6	53,1
	CCSD(T)	pVQZ	1,081	1696,1	53,3
	CCSD(T)	pVinfZ*	-----	-----	57,1
$\text{Ne}_2^+$	Experimental <sup>†</sup>	-----	1,750	598,5	31,4
	CCSD(T)	pVDZ	1,734	592,9	32,7
	CCSD(T)	pVTZ	1,718	587,9	32,5
	CCSD(T)	pVinfZ*	-----	-----	32,2
$\text{Ar}_2^+$	Experimental <sup>†</sup>	-----	2,420	304,0	29,3
	CCSD(T)	pVDZ	2,480	285,0	28,2
	CCSD(T)	pVTZ	2,423	299,9	31,0
	CCSD(T)	pVinfZ*	-----	-----	31,3

\*Extrapolação a uma base infinita considerando-se os dois resultados que foram obtidos com as duas maiores bases.

31ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química

A análise da função de onda foi realizada pelos métodos NBO e AIM com o modelo BHHLYP/6-311++G(3df, 3pd), já que a função de onda não é definida para métodos pós-Hartree-Fock.

O método NBO indica que o elétron desemparelhado,  $\beta$ , participa da ligação química, ao passo que os elétrons com spin  $\alpha$  se comportam como elétrons isolados e se deslocalizam para orbitais de alta energia do átomo vizinho, ou orbitais de Rydberg, como estes são denominados nesse método.

O método AIM indica a existência de um ponto crítico de ligação (BCP) entre os átomos dos dímeros estudados. Pela observação das somatórias das energias cinética e potencial, conclui-se que  $\text{He}_2^+$  e  $\text{Ar}_2^+$  formam ligação covalente e  $\text{Ne}_2^+$  faz uma interação de camada fechada. Da relação  $-G/V$ , observamos que a covalência da ligação segue a ordem  $\text{He}_2^+ < \text{Ar}_2^+ < \text{Ne}_2^+$ . A localização dos elétrons na bacia do átomo aumenta percentualmente com o aumento do período (tabela II).

**Tabela II.** Propriedades das moléculas obtidas pelo método AIM. Energias dadas em Hartree.

	$\text{He}_2^+$	$\text{Ne}_2^+$	$\text{Ar}_2^+$
Localização (%)	91.97	98.71	99.10
$G_{(r)}$	0.1523	0.1212	0.0372
$V_{(r)}$	-0.1912	-0.0928	-0.0384
$H_{(r)}$	-0.0389	0.0284	-0.0012
$-G_{(r)}/V_{(r)}$	0.7966	1.3056	0.9677

## Conclusões

A energia de dissociação dos dímeros de gases nobres diminui com o aumento do número atômico ( $\text{He}_2^+ > \text{Ne}_2^+ > \text{Ar}_2^+$ ). No entanto, a ordem da ligação não segue esta periodicidade. Sendo o  $\text{He}_2^+$  a molécula que se liga com maior caráter covalente, o  $\text{Ne}_2^+$  que faz uma ligação não covalente, e o  $\text{Ar}_2^+$  possui uma ligação intermediária nesta classificação.

Pela análise do NBO, o spin  $\beta$  é o responsável pela ligação e os elétrons do spin  $\alpha$  se deslocalizam para orbitais de Rydberg do outro átomo.

## Agradecimentos

FAPESP, CNPq, CAPES/PROAP.

<sup>1</sup> Braïda, B.; Hiberty, P. C.; Savin, A., *J. Phys. Chem.* **1998**, *102*, 7872-7877.