

ESTUDO ELETRÔNICO-ESTRUTURAL DO EFEITO ISOTÓPICO EM CRISTAIS DE LiH e LiD

Magno P. de Farias¹, Luis H. C. Portela¹, Lauren Z. Menges¹ e Daví A. C. Ferreira^{1*}

¹ *Laboratório de Dinâmica e Reatividade Molecular (LDRM), Instituto de Química (IQ), Universidade de Brasília (UnB), Campus Universitário Darcy Ribeiro, Brasília-DF, Brasil. *dacf@unb.br*

Palavras-Chave: Efeito Isotópico, QTAIM, Carga Nuclear Efetiva.

Introdução

Em química, a aplicação de isótopos é comum na análise de eventos dinâmicos com o objetivo de se verificar etapas determinantes de reações. Em geral, acredita-se que, em função da massa apresentada pelo isótopo, a cinética da clivagem da ligação envolvida em tal etapa determinante pode ser alterada (MAO; CAMPBELL, 2020). Assim, assume-se que para isótopos mais massivos, a clivagem será lenta, enquanto para isótopos mais leves, a clivagem será mais rápida (MAO; CAMPBELL, 2020). Este efeito é conhecido como efeito isotópico cinético. No entanto, desvios deste comportamento são observados (MAITRA; CHANDRASEKHAR, 1997). Diante disto, a investigação de outros fatores que podem afetar o comportamento químico dos isótopos deve ser revisitada. A revisão dinâmica de eventos envolvendo dinâmica isotópica pode ser exaustiva. Porém, o comportamento químico de isótopos pode ser evidenciado através das estruturas cristalinas destas espécies (JASWAL; WOLFRAM; SHARMA, 1974; STARITZKY; WALKER, 1956; YAKIMOVICH; BIRYUKOVA, 2012). Neste contexto, a investigação de estruturas cristalinas de hidretos de lítio pode fornecer pistas do perfil químico dos isótopos deutério e monotério. De acordo com estudos publicados por Zintl, Staritzky e Jaswal (JASWAL; WOLFRAM; SHARMA, 1974; STARITZKY; WALKER, 1956; ZINTL, E.; HARDER, 1935), as estruturas dos sistemas LiH e LiD apresentam leves diferenças estruturais. Porém, a sutil diferença evidencia diferenças de comportamentos nucleares dos átomos de D e H presentes nestes cristais. Em nosso estudo apresentamos resultados que indicam que os efeitos nucleares podem afetar como topologicamente a densidade eletrônica é distribuída nas ligações químicas a depender da carga nuclear do isótopo presente no cristal.

Material e Métodos

A primeira etapa do estudo foi a análise dos dados estruturais disponibilizados por Zintl (ZINTL, E.; HARDER, 1935), onde parâmetros de distância entre os átomos de lítio (Li) e hidrogênio (H), bem como Li e deutério (D), foram analisados. Em seguida, dados de raio iônico e carga nuclear efetiva para o Li⁺ disponibilizados por Clementi e Slater (CLEMENTI; RAIMONDI, 1963; SLATER, 1930) foram utilizados para a obtenção das cargas nucleares efetivas e dos raios para H⁻ e D⁻. Os parâmetros de spin nuclear foram obtidos do EasySpin (STOLL; SCHWEIGER, 2006). Com todos os dados de nucleares e com as respectivas cargas nucleares efetivas, foi possível realizar os cálculos de estrutura eletrônica. Primeiramente, foram realizados cálculos de frequência para conjuntos diatômicos LiH e LiD (conservando os comprimentos de ligação cristalograficamente observadas) utilizando a aproximação MP2(Full)/aug-cc-pVQZ (FRISCH, MICHAEL J; HEAD-GORDON; POPLE, 1990; HEAD-GORDON; HEAD-GORDON, 1994; WOON; DUNNING, 1993). Utilizando esta mesma aproximação, foi possível analisar os orbitais naturais de ligação, NBO (FOSTER;

WEINHOLD, 1980; REED, A E; WEINSTOCK; WEINHOLD, 1985; REED, ALAN E.; CURTISS; WEINHOLD, 1988), úteis para investigar a ionicidade dos pares analisados. Com este cálculo de frequência também foi possível determinar as constantes de força das ligações. Para a obtenção da função de onda eletrônica de um quadrado de cargas (LiH)₂ e (LiD)₂, foi utilizada a aproximação DLPNO-CCSD/def2-TZVP/C (HELLWEG *et al.*, 2007; HELLWEG; RAPPOPORT, 2015; LIAKOS *et al.*, 2015; LIAKOS; NEESE, 2015); com a função de onda foi possível explorar topologicamente estes sistemas. Para a realização dos cálculos de frequência e NBO foi utilizado o pacote Gaussian 09 (FRISCH, M. J. *et al.*, 2013). A obtenção da função de onda foi possível através do pacote Orca 5.0 (NEESE, 2022). A análise topológica, baseada na Teoria Quântica de Átomos em Moléculas (BADER, 1991), foi feita através do programa Multiwfn (LU; CHEN, 2012).

Resultados e Discussão

Em uma primeira etapa, realizamos reduzimos o ambiente de análise do cristal, de modo que as formas analisadas foram as dispostas na **Figura 1**.

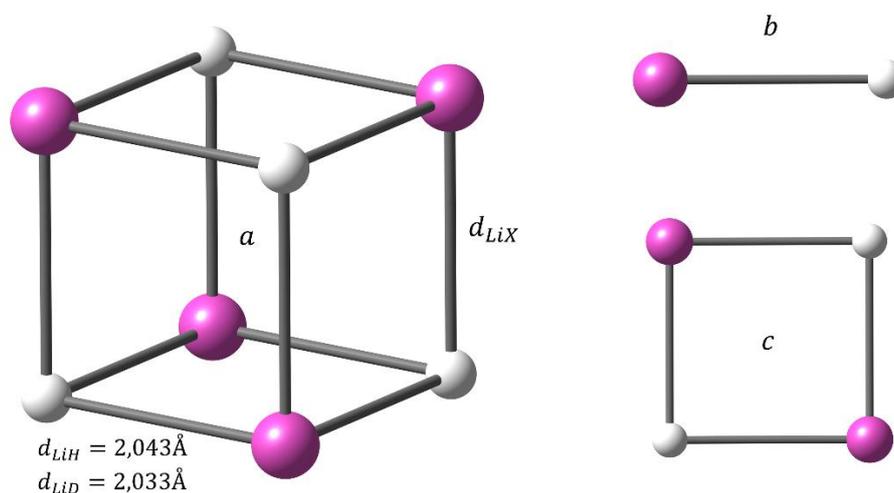


Figura 1 Representação geral para a estrutura cristalográfica do LiH e LiD: o recorte **b** foi utilizado para a determinação de populações, natureza da ligação e parâmetros vibracionais, enquanto o recorte **c** foi utilizado para exploração topológica.

O raio iônico do Li⁺ é $r_{Li^+} = 0,76 \text{ \AA}$. Assim, $r_{H^-} = 1,282 \text{ \AA}$ e $r_{D^-} = 1,273 \text{ \AA}$. Sabendo que a carga nuclear efetiva do Li⁺ é $Z_{Li^+}^{ef} = 2,69$, é possível determinar as cargas nucleares efetivas para D⁻ e H⁻, pela aplicação da **Equação 1**:

$$Z_{X^-}^{ef} = Z_{Li^+}^{ef} \left(\frac{r_{Li^+}}{r_{X^-}} \right) \text{ eq.1,}$$

onde X⁻ = H⁻, D⁻.

Assim, percebemos que $Z_{H^-}^{ef} = 1,59$ e $Z_{D^-}^{ef} = 1,61$. Estes parâmetros de cargas, juntamente com os spins nucleares, foram introduzidos nos arquivos de entrada para os cálculos de frequência, NBO e topologia (⁷Li, spin=3; H, spin=1 e D, spin=2). Analisando as constantes de força, k_{Li-X} , para as ligações Li-H e Li-D ($k_{LiH} = 21,21 \text{ N.m}^{-1}$ e $k_{LiD} = 26,54 \text{ N.m}^{-1}$) notamos que há uma maior rigidez na ligação Li-D. Realizando uma análise NBO para estes

pares de carga, notamos que a ligação Li-H apresenta 79,73% de caráter iônico, contra 79,77% de caráter iônico da ligação Li-D. Estes valores revelam pouca variação sobre a natureza da ligação. No entanto, não é desprezível.

Numa tentativa de investigar melhor os efeitos que as cargas nucleares exercem sobre a estrutura eletrônica dos sistemas, realizamos uma investigação topológica, considerando o arranjo da **Figura 1c**. Como resultado, encontramos as propriedades apresentadas na **Tabela 1**, e no mapa de gradiente de densidade eletrônica (**Figura 2**)

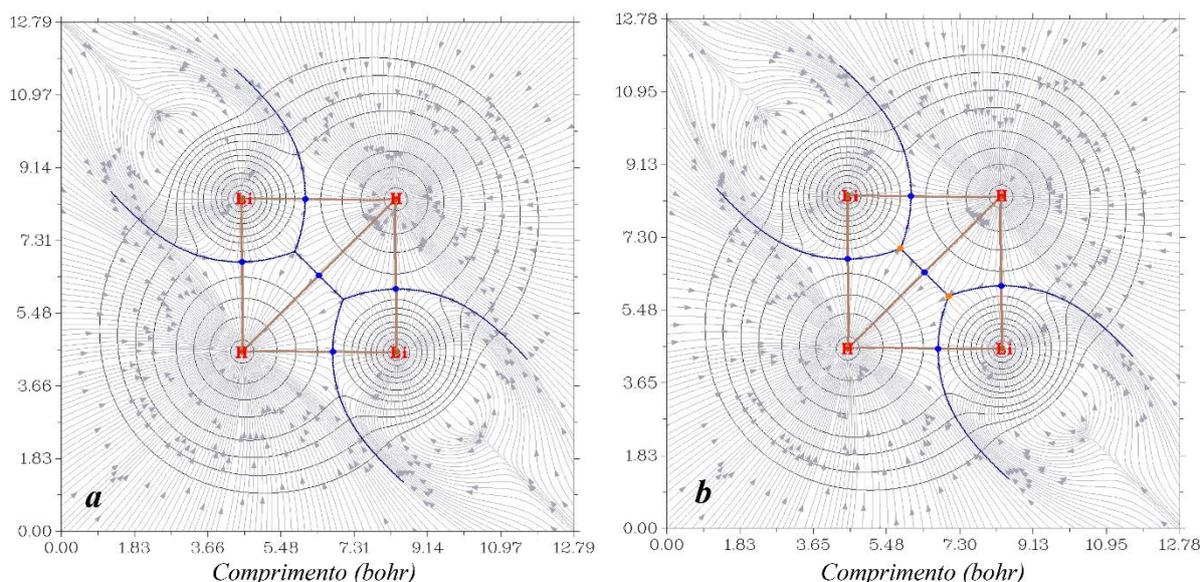


Figura 2 Gradiente de densidade eletrônica, com pontos críticos e caminhos de ligação evidenciados, para LiH (a) e LiD (b).

Tabela 1 Dados topológicos para LiH e LiD, através de seus pontos críticos, em unidade atômica (a.u.): ρ é a densidade eletrônica, $\nabla^2\rho$ é a laplaciana de densidade eletrônica, ε é a elipticidade e H_{cp} é a densidade total de energia.

Ligação	ρ	$\nabla^2\rho$	ε	H_{cp}	H_{cp}/ρ
<i>Li-H</i>	0,015078	0,058338	0,130869	0,001957	0,129792
<i>Li-D</i>	0,015332	0,059531	0,130478	0,001983	0,129337
<i>H-H</i>	0,010641	0,012413	0,563383	-0,000213	-0,020017
<i>D-D</i>	0,010798	0,012691	0,549413	-0,000224	-0,020745

Como é possível notar, há similaridade entre as propriedades topológicas dos sistemas LiD e LiH. Assim como observado via NBO, as ligações LiD e LiH mostraram-se similares em ionicidade. Porém, no sistema LiH, os átomos de hidrogênio estão menos fortemente ligados entre si. Ao investigar as diferenças energéticas HOMO-LUMO (ΔE), notamos que $\Delta E_{LiH} = 8,1071 eV$ e $\Delta E_{LiD} = 8,1271 eV$. Já as energias de ionização locais (EI) do deutério e hidrogênio nos sistemas estudados foram $EI_H = 8,3153 eV$ e $EI_D = 8,3354 eV$. Com estes últimos dados, fica evidente que o deutério exerce maior atração sobre os elétrons da ligação, tornando o LiD levemente mais iônico que seu análogo LiH.

Conclusões

Em nosso estudo evidenciamos que o efeito isotópico vai além de um simples efeito de massa, visto que os isótopos podem interferir sobre a disposição topológica de uma molécula. Uma simples análise estrutural já proporcionou esta confirmação, cujos cálculos de estrutura eletrônica apenas corroboraram tais observações. Notadamente, o efeito isotópico exercido sobre os cristais de LiX foi de natureza eletrônica, de modo que o LiD foi verificado para ser levemente mais iônico que LiH.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao ProIC/DGP/UnB e FAPDF pelo suporte. D.A.C.F. agradece ao PET-Química/UnB/SESu/MEC pela bolsa de tutor.

Referências

- BADER, R. F. W. A quantum theory of molecular structure and Its applications. *Chem. Rev.*, QTAIM, v. 91, p. 893–928, 1991.
- CLEMENTI, E.; RAIMONDI, D. L. Atomic Screening Constants from SCF Functions. *The Journal of Chemical Physics*, v. 38, n. 11, p. 2686–2689, 1 jun. 1963.
- FOSTER, J. P.; WEINHOLD, F. Natural hybrid orbitals. *Journal of the American Chemical Society*, v. 102, n. 24, p. 7211–7218, 1 nov. 1980.
- FRISCH, M. J. *et al.* *Gaussian 09*. Wallingford CT: Gaussian, Inc., 2013
- FRISCH, MICHAEL J; HEAD-GORDON, M.; POPLE, J. A. A direct MP2 gradient method. *Chemical Physics Letters*, v. 166, n. 3, p. 275–280, 1990.
- HEAD-GORDON, M.; HEAD-GORDON, T. Analytic MP2 frequencies without fifth-order storage. Theory and application to bifurcated hydrogen bonds in the water hexamer. *Chemical Physics Letters*, v. 220, n. 1, p. 122–128, 1994.
- HELLWEG, A. *et al.* Optimized accurate auxiliary basis sets for RI-MP2 and RI-CC2 calculations for the atoms Rb to Rn. *Theoretical Chemistry Accounts*, v. 117, n. 4, p. 587–597, 2007.
- HELLWEG, A.; RAPPOPORT, D. Development of new auxiliary basis functions of the Karlsruhe segmented contracted basis sets including diffuse basis functions (def2-SVPD, def2-TZVPPD, and def2-QVPPD) for RI-MP2 and RI-CC calculations. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 17, n. 2, p. 1010–1017, 2015.
- JASWAL, S. S.; WOLFRAM, G.; SHARMA, T. P. Two-phonon Raman spectra of LiH and LiD crystals. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, v. 35, n. 4, p. 571–579, 1974.
- LIAKOS, D. G. *et al.* Exploring the Accuracy Limits of Local Pair Natural Orbital Coupled-Cluster Theory. *Journal of Chemical Theory and Computation*, v. 11, n. 4, p. 1525–1539, 14 abr. 2015.
- LIAKOS, D. G.; NEESE, F. Is It Possible To Obtain Coupled Cluster Quality Energies at near Density Functional Theory Cost? Domain-Based Local Pair Natural Orbital Coupled Cluster vs Modern Density Functional Theory. *Journal of Chemical Theory and Computation*, v. 11, n. 9, p. 4054–4063, 8 set. 2015.
- LU, T.; CHEN, F. Multiwfn: A multifunctional wavefunction analyzer. *Journal of Computational Chemistry*, v. 33, n. 5, p. 580–592, 2012.
- MAITRA, U.; CHANDRASEKHAR, J. Use of isotopes for studying reaction mechanisms. *Resonance*, v. 2, n. 8, p. 18–25, 1997.
- MAO, Z.; CAMPBELL, C. T. Kinetic Isotope Effects: Interpretation and Prediction Using Degrees of Rate Control. *ACS Catalysis*, v. 10, n. 7, p. 4181–4192, 3 abr. 2020.
- NEESE, F. Software update: The ORCA program system—Version 5.0. *WIREs Computational Molecular Science*, v. 12, n. 5, p. e1606, 1 set. 2022.



REED, A E; WEINSTOCK, R. B.; WEINHOLD, F. Natural-population analysis. *J. Chem. Phys.*, NBO-1, v. 83, p. 735–746, 1985.

REED, ALAN E.; CURTISS, L. A.; WEINHOLD, F. Intermolecular interactions from a natural bond orbital, donor-acceptor viewpoint. *Chemical Reviews*, v. 88, n. 6, p. 899–926, 1 set. 1988.

SLATER, J. C. Atomic Shielding Constants. *Physical Review*, v. 36, n. 1, p. 57–64, 1 jul. 1930.

STARITZKY, E.; WALKER, D. I. Crystallographic Data. 124. Lithium Hydride, LiH; 125. Lithium Deuteride, LiD. *Analytical Chemistry*, v. 28, n. 6, p. 1055, 1 jun. 1956.

STOLL, S.; SCHWEIGER, A. EasySpin, a comprehensive software package for spectral simulation and analysis in EPR. *Journal of Magnetic Resonance*, v. 178, n. 1, p. 42–55, 2006.

WOON, D. E.; DUNNING, T. H. Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. III. The atoms aluminum through argon. *The Journal of Chemical Physics*, v. 98, n. 2, p. 1358–1371, 15 jan. 1993.

YAKIMOVICH, K. A.; BIRYUKOVA, T. Thermodynamic Properties of Li-LiH (LiD, LiT) Systems. The Phase Diagram. *Open Journal of Physical Chemistry*, v. 2, p. 141–146, 2012.

ZINTL, E.; HARDER, A. Z. Phys. Chem. v. 28B, p. 478, 1935.