

# Curvas de potencial para os estados sigma do dímero de neônio

Alexandre Martins Dias

*Universidade José do Rosário Vellano, UNIFENAS  
Caixa Postal 23, CEP 37130-000 Alfenas, MG. Brasil  
alexandre.dias@unifenas.br*

## Resumo

Recentemente, os sistemas fracamente ligados, conhecidos como sistemas van der Waals, têm atraído novos interesses. Eles estão presentes em plasmas de alta pressão, transição por interação coulômbica (ICD) e lasers. O conhecimento de boas curvas de potencial para estes sistemas é importante para estudos e aplicações destes fenômenos. Este estudo realiza cálculos ab initio do tipo Hartree-Fock Restrito (RHF) e Multi-configurações em Campo Auto-consistente (MCSCF) com correções de segunda ordem pela Teoria das Perturbações, para obter as curvas de potencial para o estado fundamental  $^1\Sigma_g^+$  e os estados excitados  $^1\Sigma_u^+$ ,  $^3\Sigma_g^+$  e  $^3\Sigma_u^+$  do dímero de neônio, resultantes da combinação de átomos de Ne nos estados  $^1S$ ,  $^1P$  e  $^3P$ . A energia de ligação, a distância de equilíbrio e diversas outras constantes espectroscópicas foram determinadas com boa concordância com outros resultados teóricos e experimentais. Palavras-chave: dímero de neônio, estados sigma, curvas de potencial.

## 1. Introdução

Recentemente (JAHNKE et alli, 2004; FEDOR et alli, 2003; CACHEIRO et alli, 2004), os sistemas fracamente ligados, como os gases raros, têm atraído muito interesse porque estão presentes em fenômenos novos como a transição por interação coulômbica (ICD). Neste fenômeno, inicialmente um elétron  $2s$  é removido de um átomo de Ne em uma amostra de  $Ne_2$ , por absorção de um fóton, produzindo um íon  $Ne_2^+(2s^{-1})$ . Em um momento seguinte, o sistema sofre uma transição onde um elétron  $2p$  ocupa a vaga deixada pelo elétron  $2s$ , em um estado intermediário que

dura alguns *femtosegundos*. A energia liberada neste processo não é suficiente para remover outro elétron  $2p$  do mesmo monômero, pois seus níveis sofrem relaxação, mas é suficiente para remover um outro elétron  $2p$  do monômero vizinho. Finalmente, temos dois íons que se interagem em uma "explosão coulômbica" que foi, recentemente, detectada experimentalmente (JAHNKE et alli, 2004). As curvas de potencial para o estado fundamental e para os estados excitados intermediário e final são importantes na determinação da energia do elétron ejetado no processo e da energia cinética de liberação (KER) dos íons resultantes.

Em outros processos envolvendo plasmas de alta pressão, moléculas de neônio em estados excitados também estão presentes. Propriedades espectroscópicas destes sistemas também são usadas na determinação de temperaturas de plasmas. Um trabalho de base para o conhecimento e aplicação destes fenômenos é a determinação de boas curvas de potencial para o estado fundamental e para estados excitados de moléculas e íons de gases raros de interesse. Assim, este trabalho realiza um cálculo *ab initio* para o estado fundamental  $^1\Sigma_g^+$  e para os estados excitados  $^3\Sigma_g^+$ ,  $^3\Sigma_u^+$  e  $^1\Sigma_u^+$  da molécula  $\text{Ne}_2$  para a obtenção destas curvas. O estado excitado  $^1\Sigma_u^+$  é formado por dois átomos de Ne na forma:  $\text{Ne}(^1S) + \text{Ne}^*(^1P)$  e os estados  $^3\Sigma_g^+$  e  $^3\Sigma_u^+$  se originam de dois átomos de Ne nos estados  $^1S$  e  $^3P$ . O estado fundamental do dímero de neônio foi estudado por diversos métodos, por muitos pesquisadores (AZIZ R.A.; SLAMAN, M. J., 1989; EGGENBERGER, R. et alli, 1994; GROCHOLA, G. et alli, 1998; CYBULSKI, S.M.; TOCZYLOWSKI, R. R., 1999), e dados sobre a curva de potencial deste estado estão extensivamente documentados na literatura. Para o estado excitado sigma *singleto*, alguns dados são conhecidos e documentados, mas para os estados sigma *tripletos*, poucos dados são encontrados na literatura. Assim, este trabalho contribui com vários resultados teóricos a respeito destes estados.

## 2. Relatório dos cálculos

Os cálculos dos estados estudados neste trabalho foram realizados usando as técnicas e métodos implementados no pacote de programas GAMESS (SCHMIDT, M.W. et alli, 1993; PC GAMESS, 2005).

Para encontrar uma determinada simetria, faz-se uma execução para o cálculo da energia do sistema, para um simples ponto escolhido.

Após encontrar a simetria desejada, é feito um cálculo para uma razoável rede de pontos a fim de determinar a curva de potencial e observar o comportamento assintótico da energia.

Especialmente para o cálculo do estado fundamental, foi usado o método RHF (Hartree-Fock Restrito) com correções de segunda ordem para o último orbital, pela teoria das perturbações de Moller-Plesset (MP2), com um conjunto de funções de base do tipo TZV (Triple zeta Valence), acrescido de 3 funções  $d$ , onde fatores de deslocamento de Pople (2,0; 1,5; 0,3) foram ajustados para tratar os efeitos de polarização. Estes fatores correspondem aos expoentes das funções de polarização do tipo  $p$  ou do tipo  $d$ , quando incluídas no conjunto de funções de base.

Para os estados excitados, foi feito um cálculo MCSCF (Multi-configurações em Campo Auto-consistente) associado ao método MCQDPT2 (Teoria de perturbações de segunda ordem em Multi-configurações Quase Degeneradas) com um conjunto de funções de base TZV, acrescido de duas funções  $d$ , onde os fatores de deslocamento de Pople (1,0; 0,5) foram ajustados para consideração dos efeitos de polarização. O comportamento destes sistemas fracamente ligados por forças de *van der Waals* apresenta um desvio das leis do gás ideal, e os efeitos de polarização são importantes na determinação de suas energias de ligação, que são muito pequenas.

O resultado obtido para o estado fundamental mostra que se pode obter resultados razoáveis com um conjunto de funções de base não muito extenso e uma escolha adequada de fatores de deslocamento de Pople para as funções de polarização inseridas no conjunto de funções de base.

A Tabela 1 resume os resultados dos cálculos e a Figura 1 mostra as curvas de potencial correspondentes. Para o estado fundamental, os melhores valores para a distância interatômica de equilíbrio e para a energia de ligação foram exaustivamente procurados.

O valor assintótico da energia do estado fundamental, obtido para uma separação interatômica de  $100,0 \text{ \AA}$ , corresponde a  $-257,09181 E_h$ , próximo do resultado conhecido como limite Hartree-Fock,  $-257,0941 E_h$  (CLEMENTI, E.; ROETTI, E., 1974). O valor da energia de ligação ( $D_e$ ), dado pela diferença entre o valor assintótico da energia e o mínimo de energia, está muito próximo do resultado experimental. A Tabela 2 resume duas propriedades características para esta curva, a distância interatômica de equilíbrio  $R_e$  e a energia de ligação  $D_e$ , e vários outros resultados teóricos e experimentais para comparação.

Tabela 1. Energias para os estados sigma do dímero de neônio

$R(\text{Å})$	${}^1\Sigma_g^+(E_b)^{(a)}$	$R(\text{Å})$	${}^3\Sigma_u^+(E_b)^{(a)}$	${}^1\Sigma_u^+(E_b)^{(a)}$	${}^1\Sigma_u^+(E_b)^{(a)}$
2,34	-257,0906409	1,00	-256,533427	-256,505529	-256,348781
2,46	-257,0912964	1,24	-256,561941	-256,540006	-256,561941
2,58	-257,0916427	1,48	-256,592271	-256,575059	-256,486673
2,70	-257,0918183	1,76	<b>-256,607440</b>	<b>-256,591896</b>	-256,514652
2,82	-257,0919012	1,80	-256,606984	-256,591576	-256,515477
2,94	-257,0919341	1,84	-256,605880	-256,590613	<b>-256,515650</b>
3,00	-257,0919394	1,96	-256,599023	-256,584259	-256,512825
3,06	<b>-257,0919399</b>	2,28	-256,565371	-256,552671	-256,491560
3,24	-257,0919243	2,44	-256,549344	-256,537654	-256,480818
3,42	-257,0918979	2,52	-256,543658	-256,532304	-256,476917
4,80	-257,0918710	2,60	-256,540000	-256,529000	-256,474000
4,92	-257,0918487	2,72	-256,540000	-256,529000	-256,474000
100,0	-257,0918086				

(a)  $E_h$  (hartree: unidade atômica de energia). Valores em negrito indicam os mínimos obtidos.

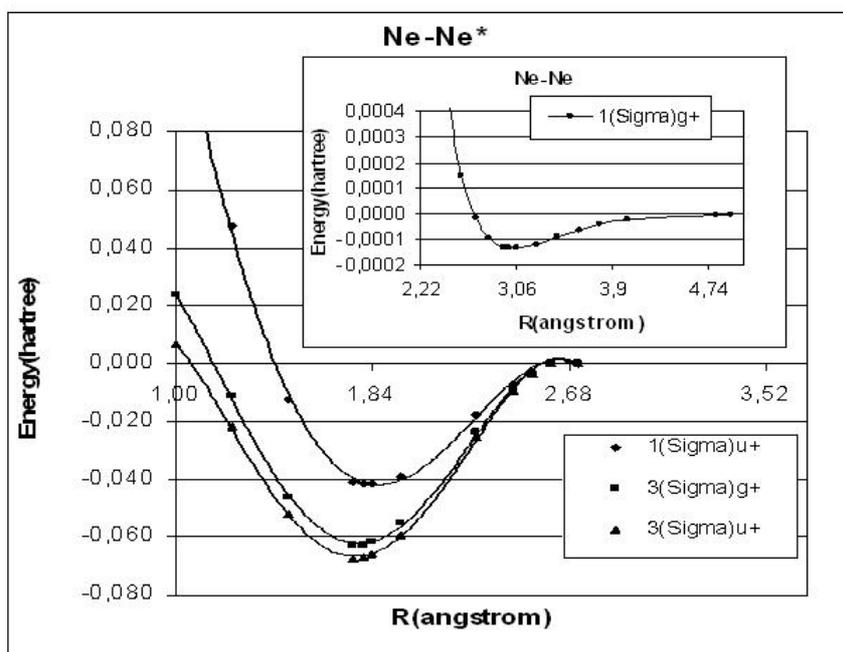


Figura 1. Curvas de potencial para os estados sigma do dímero de neônio

**Tabela 2.** Propriedades características da curva de potencial do estado

fundamental  $^1\Sigma_g^+$  do dímero Ne-Ne

Método / Ref.	$R_e$ (Å)	$D_e(\mu E_h)^{(a)}$
RHF+MP2, TZV(3d) / Este trab.	3,06	131,3
avtz +332 / (CYBULSKI, S.M. et alli,1999)	3,114	125,83
MP4 (SDTQ) / (GROCHOLA,G. et alli, 1998)	3,131	122,34
Pot. empírico / (AZIZ, R.A.; SLAMAN, M.J. 1989)	3,091	133,80
CCSD(T),av45z / (NASRABAD, A.E., 2003)	3,097	130,95
MP4(SDTQ),NE2 / (EGGENBERGER, R. et alli, 1994)	3,133	120,6
Experimental / (HUBER, K.P.; HERZBERG, G., 1979)	3,1	130,3
Experimental / (LE ROY et alli, 1974)	3,1	130,3

(a)  $\mu E_h$  (micro-hartree = 0,000001 hartree)

A Tabela 3 resume as propriedades características obtidas das curvas de potencial para os estados sigma excitados. As energias de ligação dos estados foram obtidas assumindo  $-256,474 E_h$ ,  $-256,529 E_h$  e  $-256,540 E_h$  como os valores assintóticos das energias totais dos estados  $^1\Sigma_u^+$ ,  $^3\Sigma_g^+$  e  $^3\Sigma_u^+$ , respectivamente, após a realização dos cálculos em uma rede de 44 pontos.

Como está descrito no Guia do Usuário do pacote GAMESS (PC GAMES, 2005), em cada iteração MCSCF, ocorre a transformação das integrais do orbital molecular corrente, a organização dessas integrais, a geração da matriz Hamiltoniana, a otimização dos coeficientes das interações de configurações pelo método de Davidson, a geração da matriz densidade de segunda ordem, e finalmente o melhoramento do orbital por diferentes métodos. Neste trabalho, utilizou-se o método FULLNR (Full Newton-Raphson) porque se obtém uma convergência da energia mais rápida com este algoritmo.

Sabe-se que o teorema de Koopman estendido não produz energias realísticas para os orbitais moleculares, mas produz bons valores para o FIP (Primeiro Potencial de Ionização) (MORRISON, R.C.; LIU, G., 1992). Então, a Tabela 4 resume estes resultados para os estados excitados.

**Tabela 3.** Propriedades características das curvas de potencial dos estados sigma excitados do dímero Ne-Ne\*

Estado	Método / Ref.	$R_e$ (Å)	$E_e(E_b)$	$D_e$ (eV)	$T_e$ (eV) <sup>(a)</sup>
$^1\Sigma_u^+$	MCQDPT2, TZV(2d) / Este trab.	1,84	-256,5156	1,13	15,68
	CI/(COHEN, J.S.; SCHNEIDER, B.,1974)	1,79	-	0,57	16,57
$^3\Sigma_g^+$	MCQDPT2, TZV(2d) / Este trab.	1,76	-256,5918	1,71	13,61
$^3\Sigma_u^+$	MCQDPT2, TZV(2d) / Este trab.	1,76	-256,6074	1,83	13,18

(a)  $T_e = E_e(\text{estado}) - E_e(\text{estado fundamental})$

**Tabela 4.** Energias orbitais pelo teorema de Koopman estendido. O valor positivo da energia do último orbital é o FIP do estado

Orbital mol.	$\epsilon_i(^1\Sigma_u^+)(E_b)^{(a)}$	$\epsilon_i(^3\Sigma_g^+)(E_b)^{(a)}$	$\epsilon_i(^3\Sigma_u^+)(E_b)^{(a)}$
$1\sigma_u^2$	-32,9087	-32,9167	-32,9297
$1\sigma_g^2$	-32,9087	-32,9167	-32,9297
$2\sigma_g^2$	-2,0119	-2,0158	-2,0237
$2\sigma_u^2$	-2,0096	-2,0150	-2,0206
$3\sigma_g^2$		-1,0379	
$3\sigma_u^2$	-0,9810		-1,0406
$1\pi_u^4$	-0,9468	-0,9514	-0,9591
$1\pi_g^4$	-0,9448	-0,9491	-0,9566
$3\sigma_u^1$		-0,7898	
$3\sigma_g^1$	-0,8163		-0,8153
$4\sigma_g^1$	0,3376	0,2118	0,2059

(a)  $E_b$  (hartree: unidade atômica de energia)

### 3. Comentários finais e conclusões

Conforme relatado por HUBER e HERZBERG (1979) e LINSTROM, P.J.; MALLARD, W.G. (2005), os estados  $^3\Sigma_g^+$  e  $^3\Sigma_u^+$  do dímero excitado  $\text{Ne}_2^*$ , ainda não foram observados experimentalmente, mas

espera-se que o estado  ${}^3\Sigma_u^+$  seja o de mais baixa energia. Isto mostra que não há dados suficientes e definitivos na literatura a respeito destes estados, justificando essa tentativa na realização destes cálculos para estes estados.

Os resultados obtidos neste trabalho mostram que o estado excitado  ${}^3\Sigma_u^+$  é o de mais baixa energia, de acordo com a expectativa experimental.

Os resultados obtidos para o estado fundamental são consideráveis: - a energia de ligação é próxima do valor experimental conhecido, com uma diferença de apenas  $1 \mu E_h$  (micro-hartree); - a distância interatômica de equilíbrio, difere do valor experimental por apenas  $0,04 \text{ \AA}$ ; - a constante espectroscópica  $T_e$ , ou energia eletrônica do estado excitado singleto, difere do resultado experimental por um valor menor que  $1 \text{ eV}$  (elétron-volt). Assim, os resultados obtidos são bastante razoáveis, exibindo a posição relativa da curva de potencial do estado excitado singleto aproximadamente correta, em relação à curva do estado fundamental.

Diversas outras constantes rotacionais e vibracionais podem ser também obtidas das curvas de potencial. Na Tabela 5, estão resumidas as constantes obtidas para todos os estados sigma após ajuste de uma parábola em torno da distância de equilíbrio obtida diretamente pelos cálculos RHF e MCQDPT2. Os valores de  $R_e$  diferem ligeiramente daqueles encontrados diretamente no cálculo SCF porque é natural que as curvas de potencial se desviem ligeiramente de uma parábola na região do mínimo. Para o estado fundamental, foram usados sete pontos em torno da distância de equilíbrio para o ajuste da parábola, enquanto que para os outros estados excitados, foram usados cinco pontos, com o mesmo objetivo.

Estes resultados podem ser confrontados com outros, experimentais e teóricos, para verificar a precisão destas curvas de potencial. Portanto, as curvas obtidas para os estados excitados também apresentam razoável precisão e podem ser usadas para outras aplicações como o estudo da energia cinética de liberação (KER), em transições ICD ou simulações de dinâmica molecular.

Alguns autores (STONE, A. J., 1997, p. 71) consideram importante que cálculos como estes devem conter as correções dos erros de superposição das funções de base, conhecidas como BSSE. Entretanto, estas correções são discutíveis (STONE, A. J., 1997, p. 71-72), especialmente quando não se pode decidir onde está o limite entre um conjunto de funções de base "pobre" e um conjunto de funções de base "bom" para um determinado sistema. Há casos clássicos relatados na literatura, como o da molécula  $N_2$  (SZABO, A; OSTLUND, N. S., 1982, p. 196), onde um cál-

culo *ab initio*, com precisão muito próxima ao limite Hartree-Fock, usando um extenso conjunto de funções de base, apresenta resultados irrealísticos, prevendo erradamente a ordem dos potenciais de ionização; enquanto um cálculo semi-empírico, com um pequeno conjunto de funções de base, prevê corretamente esta ordem. Este trabalho não inclui estas correções.

**Tabela 5.** Constantes espectroscópicas para os estados sigma do dímero de neônio

Estado	Potencial	$R_e$ (Å)	$K_e$ (dyn/cm)	$\tilde{V}_e$ (cm <sup>-1</sup> )	$\tilde{B}_e$ (cm <sup>-1</sup> )	$\tilde{D}_e$ (cm <sup>-1</sup> )
$1 \Sigma_g^+$	Este trabalho <sup>(a)</sup>	3,06	451,7	27,6	0,178	$2,88 \times 10^{-5}$
	NE2 <sup>(b)</sup>	3,133	-	27,0	-	-
	HFD-B <sup>(b)</sup>	3,090	-	28,4	-	-
	Experimental	3,1 <sup>(c)</sup>	-	28,2 <sup>(b)</sup>	0,17 <sup>(c)</sup>	-
$1 \Sigma_u^+$	Este trabalho <sup>(a)</sup>	1,83	162279,2	522,96	0,498	$1,79 \times 10^{-6}$
	CI <sup>(d)</sup>	1,79	164376,8	526,5	0,520	$2,03 \times 10^{-6}$
$3 \Sigma_g^+$	Este trabalho <sup>(a)</sup>	1,76	182160,8	554,07	0,538	$2,02 \times 10^{-6}$
$3 \Sigma_u^+$	Este trabalho <sup>(a)</sup>	1,75	181027,2	552,35	0,544	$2,12 \times 10^{-6}$

(a) Valores calculados após ajuste de parábola.  $\tilde{v}_e = v_e / c$ ,  $\tilde{B}_e = B_e / c$ ,  $\tilde{D}_e = \bar{D}_e / c$

(b) EGGENBERGER, R. et alli, 1994.

(c) HUBER, K.P.; HERZBERG, G., 1979; LINSTROM, P. J. ; MALLARD, W.G., 2005.

(d) Valores calculados com dados da referência: COHEN, J. S.; SCHNEIDER, B., 1974.

#### 4. Referências

- AZIZ, R.A.; SLAMAN, M. J., **The Ne-Ne interatomic potential revisited**, Chem. Phys., v. 130, p.187, 1989.
- CACHEIRO, J.L. et alli, **Coupled cluster calculations of the ground state potential and interaction induced electric properties of the mixed dimers of helium, neon and argon**, Mol. Phys., v. 102, p. 101, 2004.
- CLEMENTI, E. ; ROETTI, E., **At Data Nucl. Data Tables**, v. 14, p. 177, 1974.
- COHEN, J.S.; SCHNEIDER, B., **Ground and excited states of Ne<sub>2</sub> and Ne<sub>2</sub><sup>+</sup>. I- Potential curves with and without spin-orbit coupling**, J. Chem. Phys., v. 61, p. 3230, 1974.
- CYBULSKI, S.M.; TOCZYLOWSKI, R.R., **Ground state potential energy curves for He, Ne, Ar, He-Ne, He-Ar and Ne-Ar: A coupled study**, J. Chem. Phys., v. 111, p. 10520, 1999.
- EGGENBERGER, R. et alli, **A new ab initio potential for the neon dimer and its application in molecular dynamics simulations of the condensed phase**, Mol. Phys., v. 82, p. 689, 1994.
- FEDOR, J. et alli, **Probing Electronic States of Ne<sub>2</sub><sup>+</sup> and Ar<sub>2</sub><sup>+</sup> by Measuring Kinetic-Energy-Release Distributions**, Phys. Rev. Lett., v. 91, p. 133401-1, 2003.
- GROCHOLA, G.; S. RUSSO, S. e SNOOK, I., **An ab initio pair potential for Ne<sub>2</sub> and the equilibrium properties of neon**, Mol. Phys., v. 95, p. 471, 1998.
- HUBER, K.P.; HERZBERG, G., **Molecular Spectra and Molecular Structure: IV-Constant of Diatomic Molecules**, New York: Van Nostrand, 1979.
- JAHNKE, T. et alli, **Experimental Observation of Interatomic Coulombic Decay in Neon Dimers**, Phys. Rev. Lett., v. 93, p. 163401-1, 2004.
- LE ROY, R.J.; KLEIN, M.L.; McGEE, I.J., **On the dissociation energy and interaction potential of ground-state Ne<sub>2</sub>**, Mol. Phys., v. 28, p. 587, 1974.
- LINSTROM, P.J.; MALLARD, W.G. Eds., **NIST-Chemistry WebBook**, NIST Standard Reference Database Number 69, June 2005, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, 20899 (<http://webbook.nist.gov>).
- MORRISON, R.C.; LIU, G., **Extended Koopmans' theorem: Approximate ionization energies from MCSCF wave functions**, J. Comput. Chem., v. 13, p. 1004, 1992.
- NASRABAD, A.E., **Inaugural-Dissertation zur Erlangung Doktorgrades**, Koln: Universitat zu Koln, April, 2003.

PC GAMESS, <http://classic.chem.msu.su/gran/gamess/index.html> 2005.  
SCHMIDT, M.W.; BALDRIDGE, K.K.; BOATZ, J.A.; ELBERT, S.T.;  
GORDON, M. S.; JENSEN, J.H.; KOSEKI, S.; MATSUNAGA, N.;  
NGUYEN, K. A.; SU, S.J.; WINDUS, T.L.; DUPUIS, M.;  
MONTGOMERY, J.A., J. Comput. Chem., v. 14, p. 1347, 1993.  
STONE, A.J., **The theory of intermolecular forces**, New York: Claredon  
Press, 1997.  
SZABO, A.; OSTLUND, N.S., **Modern Quantum Chemistry:  
Introduction to Advanced Electronic Structure Theory**, New York:  
Macmillan Publishing Co. Inc., 1982.