

Estudio de la superficie diabática correspondiente a los estados excitados del dímero N₂He

M. Llanos y R. López-Planes

Departamento de Física, Universidad de Oriente,

Apartado 245, Cumaná 6101-Venezuela

e-mail: ralopez@sucre.udo.edu.ve

A. Hernández y M. Salazar

Departamento de Química, Universidad Simón Bolívar,

Apartado 89000, Caracas 1080A-Venezuela

Recibido el 24 de noviembre de 2003; aceptado el 30 de abril de 2004

Las superficies potencial son calculadas para el dímero N₂-He, bajo la aproximación de la supermolécula en la estructura del rotor rígido y utilizando la teoría de perturbación Møller-Plesset hasta cuarto orden (MPPT4). La superficie diabática N₂(A¹Π_g)-He(¹S) resultante, posee una distancia de equilibrio R_e=6.10 u.a. para una profundidad del pozo D_e = 36.25 cm⁻¹.

Descriptores: *ab initio*; supermolécula; dímeros.

The potential energy surface of N₂-He dimer is calculated by supermolecule approximation with Møller-Plesset Perturbation Theory of fourth level (MPPT4), up model rigid rotor. We have obtain of the diabatic surface N₂(A¹Π_g)-He(¹S) of distance of equilibrium R_e= 6.10 u.a., their interaction of potential give the deep of well D_e = 36.25 cm⁻¹.

Keywords: *ab initio*; supermolecule; dimer.

PACS: 31.15Ar; 31.25Jf; 31.50Gh

1. Introducción

Los estudios *ab initio* realizados en complejos de tipo van der Waals han dado valiosa información sobre las fuerzas intermoleculares que se encuentran involucradas[1-3]. Estos estudios conjuntamente con investigaciones experimentales, en el área de microscopía de alta resolución, han permitido la obtención de superficies de potencial confiables y aplicables a un cierto rango de complejos utilizados como prototipos. Sin embargo, aun con el desarrollo de nuevas teorías *ab initio* y mejores arreglos de base, los cálculos teóricos tienen una alta exigencia computacional.

En la presente contribución, los cálculos de las superficies de los estados A' y A'' para el dímero vdW N₂-He se realizaron utilizando el método MPPT(4) bajo el modelo del rotor rígido y la aproximación de la supermolécula, para configuraciones de la geometría con valores de **R** (distancia entre el átomo de He y el centro de masa del N₂) en un intervalo 5,00 u.a. > **R** > 40,00 u.a. y el ángulo polar de orientación $\gamma=90^\circ$, por ser ésta la más estable. A partir de los resultados obtenidos se calculó la superficie diabática del estado excitado singulete N₂(A¹Π_g)-He(¹S) para el dímero N₂-He.

2. Marco teórico

La obtención de superficies de potencial confiables requiere al menos de tres superficies de potencial, que describan las interacciones entre la molécula de N₂ y el átomo de He. El método de la supermolécula utilizado en este trabajo trata a la energía de interacción (IE) como la diferencia de energía del dímero AB y los monómeros A y B:

$$\Delta E^{(n)} = E_{AB}^{(n)} - E_A^{(n)} - E_B^{(n)},$$

donde n representa el nivel de teoría. Las energías se calculan dentro del marco de las teorías Hartree-Fock para campos autoconsistentes (HF-SCF) y la teoría de perturbación de muchos cuerpos de Møller-Plesset (MPPT) hasta cuarto orden, de forma que la energía total aproximada está dada por

$$E = E^{HF-SCF} + E^{MPPT},$$

donde la energía de correlación está dividida en contribuciones de los diferentes órdenes para MPPT, y la energía de interacción se define como

$$\begin{aligned} IE(\mathbf{R}) = & E(N_2 \cdots He; \mathbf{R}) - E(N_2 \cdots X; \mathbf{R}) \\ & - E(X \cdots He; \mathbf{R}). \end{aligned}$$

En este punto se hace necesario aplicar el método del contrapeso de Boys and Bernardy [4], para la corrección del error de superposición de la base (BSSE) de las energías de interacción para cada configuración de **R**. De este modo, la energía de interacción puede ser expresada de la siguiente manera:

$$\begin{aligned} IE^{MPPT(4)} = & IE^{HF-SCF} + IE^{MPPT2} + IE^{MPPT3} \\ & + IE^{MPPT4}. \end{aligned}$$

Los cálculos de los valores de energías para los estados N₂(A')-He(¹S) y N₂(A'')-He(¹S) se realizaron fijando el valor de $\gamma=90^\circ$ y variando los valores de **R**. Las superficies calculadas dentro de la aproximación Born-Oppenheimer, requieren la aplicación del método de ajuste desarrollado por

TABLA I. Valores de las superficies de potencial correspondientes a los estados excitados \mathbf{A}' , \mathbf{A}'' y $\mathbf{N}_2(\mathbf{a}^1\Pi_g)\text{-He}^1\mathbf{S}$, para $\gamma = 90^\circ$ fijo y valores de distancia 5,00 u.a. > $\mathbf{R} > 40,00$ u.a.

Distancia (a.u.)	Energías de Interacción		(1 Pi Paralelo + 1 Pi Perpendicular) / 2	
	E=E(N2He)-E(N2-X) - E(He-X)			
	1 Pi Perpendicular	1 Pi Paralelo		
Eng. de Int. (cm-1)	Eng. de Int. (cm-1)	Eng. de Int. (cm-1)	Eng. de Int. (cm-1)	
5,00	129,8643042	50,63325162	90,24877792	
5,10	89,80982472	22,10129362	55,95555917	
5,20	58,6002522	0,658429798	29,629341	
5,30	34,52366918	-15,18778072	9,667944231	
5,40	16,08763478	-26,68835456	-5,300359889	
5,49	-	-34,06276832	-17,03138416	
5,60	-8,208424842	-40,14227014	-24,17534749	
5,70	-15,75841988	-43,43441914	-29,59641951	
5,79	-	-45,05854598	-22,52927299	
5,90	-24,71306516	-45,69502812	-35,20404664	
6,00	-26,9956218	-45,3219179	-36,15876985	
6,10	-28,22469076	-44,29037788	-36,25753432	
6,20	-28,66364396	-42,75404168	-35,70884282	
6,30	-28,531958	-40,9323859	-34,73217195	
6,40	-27,96131884	-38,89125352	-33,42628618	
6,50	-27,08341244	-36,7623305	-31,92287147	
7,00	-20,7405387	-26,02992476	-23,38523173	
8,00	-10,03008062	-11,72005044	-10,87506553	
15,00	-	-0,219476603	-0,109738301	
20,00	-	-0,021947659	-0,010973829	
40,00	-	24,16437366	12,08218683	

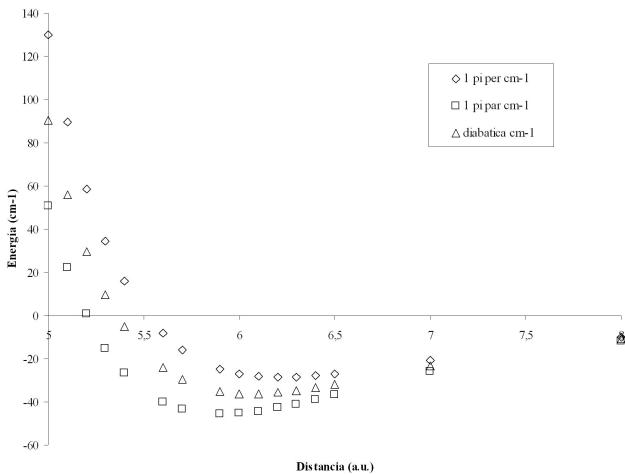


FIGURA 1. Gráfico comparativo de las superficies de potencial correspondientes a los estados excitados \mathbf{A}' , \mathbf{A}'' y $\mathbf{N}_2(\mathbf{a}^1\Pi_g)\text{-He}^1\mathbf{S}$, para $\gamma = 90^\circ$ fijo y valores de distancia 5,00 u.a. > $\mathbf{R} > 40,00$ u.a.

Dubernet *et al.* para los estados enlazados en el caso átomo-diátoro [5]; donde la superficie diabática del estado excitado

$\mathbf{N}_2(\mathbf{A}^1\Pi_g)\text{-He}^1\mathbf{S}$, puede ser representada como el promedio de las energías de interacción obtenidas para los estados $\mathbf{N}_2(\mathbf{A}')\text{-He}^1\mathbf{S}$ y $\mathbf{N}_2(\mathbf{A}'')\text{-He}^1\mathbf{S}$.

3. Resultados

Los valores obtenidos para las tres superficies se muestran en la Tabla I, donde pueden apreciarse los mínimos correspondientes y sus distancias de equilibrio. Para el estado $\mathbf{N}_2(\mathbf{A}')\text{-He}^1\mathbf{S}$ el valor de $R_e = 5,90$ u.a.. corresponde a una profundidad $D_e = 45,69 \text{ cm}^{-1}$; mientras que para el estado $\mathbf{N}_2(\mathbf{A}'')\text{-He}^1\mathbf{S}$ para $R_e = 6,20$ u.a. la profundidad del mínimo es $D_e = 28,66 \text{ cm}^{-1}$. Esto indica que el estado más estable es \mathbf{A}' con una diferencia de energía de $17,03 \text{ cm}^{-1}$. La tabla también muestra que la superficie diabática posee una distancia de equilibrio de $R_e = 6,10$ u.a. con una profundidad de pozo de $D_e = 36,25 \text{ cm}^{-1}$. En la Fig. 1 puede apreciarse la curva de potencial del estado $\mathbf{N}_2(\mathbf{A}^1\Pi_g)\text{-He}^1\mathbf{S}$, así como la total ausencia de cruzamientos entre las superficies de potencial \mathbf{A}' y \mathbf{A}'' . Esta ausencia indica una restricción en la probabilidad de transición entre los estados.

4. Conclusiones

La diferencia entre los mínimos de los estados A' y A'' implica que la orientación paralela o perpendicular del orbital incompleto π^* con respecto del plano N-N-He, ejerce una fuerte influencia en las energías de interacciones de la molécula de N₂ en su estado excitado singulete con el átomo de He. Esta influencia determina cuál estado es el más estable, donde para A' el electrón está ocupando un orbital 1 Π_g^* ubicado en forma “paralela” al plano del dímero. La superficie de potencial diabática para el estado singulete N₂(A¹ Π_g)-He(¹S),

se obtiene como el resultado del promedio de sus estados A' y A'', donde la degeneración del orbital 1 Π_g^* es removida por el átomo de He para cualquier conformación no lineal del complejo molecular vdW.

Agradecimientos

Los autores agradecen al Concejo de Investigación de la Universidad de Oriente por el soporte económico (CI-5-1902-0841) para la elaboración de este trabajo.

-
1. M. Quack y M. Shum, *J. Chem. Phys.* **95** (1991) 28.
 2. M.L. Dubernet y J.M. Hutson, *J. Chem. Phys.* **98** (1994) 5844.
 3. M. Meuwly y J.M. Hutson, *J. Chem. Phys.* **112** (2000) 592.
 4. S. Boys y F. Bernardi *Mol Phys.* **19** (1970) 553.
 5. M.L. Dubernet, D. Flower y J. Hutson, *J. Chem. Phys.* **94** (1991) 7602.