

# Estudio de la superficie diabática correspondiente a los estados excitados del dímero N<sub>2</sub>-He

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 potenciales son calculadas para el dímero N<sub>2</sub>-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 N<sub>2</sub>(A<sup>1</sup>Π<sub>g</sub>)-He(<sup>1</sup>S) resultante, posee una distancia de equilibrio R<sub>e</sub>=6.10 u.a. para una profundidad del pozo D<sub>e</sub> = 36.25 cm<sup>-1</sup>.

*Descriptores:* *ab initio*; supermolécula; dímeros.

The potential energy surface of N<sub>2</sub>-He dimer is calculated by supermolecule approximation with Møller-Plesset Perturbation Theory of fourth level (MPPT4), up model rigid rotor. We have obtained the diabatic surface N<sub>2</sub>(A<sup>1</sup>Π<sub>g</sub>)-He(<sup>1</sup>S) of distance of equilibrium R<sub>e</sub>= 6.10 u.a., their interaction of potential gives the depth of well D<sub>e</sub> = 36.25 cm<sup>-1</sup>.

*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 N<sub>2</sub>-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 N<sub>2</sub>) en un intervalo 5,00 u.a. < **R** < 40,00 u.a. y el ángulo polar de orientación γ=90°, por ser ésta la más estable. A partir de los resultados obtenidos se calculó la superficie diabática del estado excitado singulete N<sub>2</sub>(A<sup>1</sup>Π<sub>g</sub>)-He(<sup>1</sup>S) para el dímero N<sub>2</sub>-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 N<sub>2</sub> 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

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

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:

$$IE^{MPPT(4)} = IE^{HF-SCF} + IE^{MPPT2} + IE^{MPPT3} + IE^{MPPT4}.$$

Los cálculos de los valores de energías para los estados N<sub>2</sub>(A')-He(<sup>1</sup>S) y N<sub>2</sub>(A'')-He(<sup>1</sup>S) se realizaron fijando el valor de γ=90° 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  $A'$ ,  $A''$  y  $N_2(a^1\Pi_g)$ - $He(^1S)$ , para  $\gamma = 90^\circ$  fijo y valores de distancia 5,00 u.a. >  $R$  > 40,00 u.a.

Distancia (a.u.)	Energías de Interacción $E=E(N_2He)-E(N_2-X) - E(He-X)$	Energías de Interacción $E=E(N_2He)-E(N_2-X) - E(He-X)$	Energías de Interacción (1 Pi Paralelo + 1 Pi Perpendicular) / 2
	1 Pi Perpendicular	1 Pi Paralelo	Curva Diabática
	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	<b>-45,69502812</b>	-35,20404664
6,00	-26,9956218	-45,3219179	-36,15876985
6,10	-28,22469076	-44,29037788	<b>-36,25753432</b>
6,20	<b>-28,66364396</b>	-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

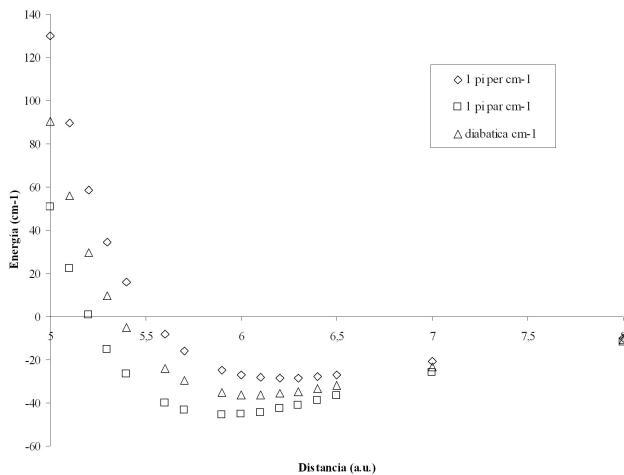


FIGURA 1. Gráfico comparativo de las superficies de potencial correspondientes a los estados excitados  $A'$ ,  $A''$  y  $N_2(a^1\Pi_g)$ - $He(^1S)$ , para  $\gamma = 90^\circ$  fijo y valores de distancia 5,00 u.a. <  $R$  < 40,00 u.a.

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

$N_2(a^1\Pi_g)$ - $He(^1S)$ , puede ser representada como el promedio de las energías de interacción obtenidas para los estados  $N_2(A')$ - $He(^1S)$  y  $N_2(A'')$ - $He(^1S)$ .

### 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  $N_2(A')$ - $He(^1S)$  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  $N_2(A'')$ - $He(^1S)$  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  $A'$  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  $N_2(a^1\Pi_g)$ - $He(^1S)$ , así como la total ausencia de cruzamientos entre las superficies de potencial  $A'$  y  $A''$ . 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  $\pi^*$  con respecto del plano N-N-He, ejerce una fuerte influencia en las energías de interacciones de la molécula de N<sub>2</sub> 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  $1\Pi_g^*$  ubicado en forma "paralela" al plano del dímero. La superficie de potencial diabática para el estado singulete N<sub>2</sub>(A' $1\Pi_g$ )-He( $^1S$ ),

se obtiene como el resultado del promedio de sus estados A' y A'', donde la degeneración del orbital  $1\Pi_g^*$  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.