

Josefredo R. Pliego Jr. e Wagner B. de Almeida.

Depto. de Química - ICEX - UFMG - 31270-901 - Belo Horizonte - MG

Recebido em 8/4/96; aceito em 8/8/96

AB INITIO SPECTROSCOPIC PROPERTIES OF THE Ne_2 AND Ar_2 VAN DER WAALS DIMERS. Results of high level *ab initio* calculations of the intermolecular potentials and theoretical dispersion coefficients for the Ne_2 and Ar_2 dimers were utilized to build analytical potentials for these species. The obtained potentials were used in the calculation of the dimers rovibrational levels, and their respective spectroscopic constants determined. A comparison of high level experimental data with our theoretical results shows a very good agreement for Ne_2 , and also a good agreement for the Ar_2 dimer.

Keywords: van der Waals complex; rovibrational levels; spectroscopy.

I. INTRODUÇÃO

A formação de espécies fracamente ligadas, freqüentemente denominadas complexos de van der Waals, escapam de uma descrição através de conceitos químicos tradicionais. Estas associações de moléculas são mantidas por forças intermoleculares, e podem ser estudadas adequadamente via métodos teóricos e experimentais. Estas duas abordagens permitem a determinação de aspectos estruturais, energéticos e espectroscópicos destes agregados. Estudos teóricos de várias destas espécies foram realizados recentemente em nosso grupo, onde se determinou estrutura e estabilidade¹⁻⁵, analisou-se as várias contribuições para as forças intermoleculares⁶, o desdobramento dos níveis energéticos devido a efeitos de tunelamento^{7,8}, a dependência da estabilidade de isômeros com a extensão da base utilizada no cálculo⁹, e a importância de complexos no estudo de mecanismos de reações químicas¹⁰.

Há uma íntima relação entre propriedades de complexos de van der Waals e forças intermoleculares. Porém, estudos espectroscópicos destas espécies, que são os métodos experimentais mais efetivos na determinação destas interações, só fornecem informações sobre o poço de potencial. A parte repulsiva de curto alcance, de grande importância na dinâmica de colisões moleculares¹¹ é difícil de ser obtida experimentalmente. Por outro lado, cálculos *ab initio* podem tratar todo o espaço de configurações possíveis, e determinar com precisão a energia de interação. Deste modo, métodos teóricos são uma poderosa ferramenta no estudo destas espécies.

A interação entre átomos de gases nobres, apesar de ser muito fraca, leva à formação de espécies ligadas, com níveis de energia vibracionais e rotacionais. O estudo espectroscópico de dímeros homonucleares é difícil pela ausência de momento de dipolo do sistema, de modo que transições rotacionais puras não podem ser observadas. A espectroscopia é a metodologia preferida no estudo de interações em moléculas diatômicas comuns (com grande energia de ligação), pois traz informações detalhadas sobre o poço do potencial. Historicamente, entretanto, este não foi o caminho seguido no estudo de dímeros de gases nobres¹². Ao invés, utilizou-se uma ampla gama de propriedades diretamente ligadas ao potencial de interação, como coeficientes viriais, propriedades de transporte, seção de choque de espalhamento elástico, etc. Os potenciais foram então ajustados para reproduzir da melhor forma possível estes dados. Com o aparecimento de novas e mais precisas informações, os potenciais foram se aprimorando, de modo que hoje dispomos de potenciais empíricos altamente precisos para estas

espécies¹³⁻¹⁷. Apesar das informações espectroscópicas serem essenciais, elas não fornecem informações sobre a parte repulsiva do potencial, ao passo que medidas de espalhamento fornecem estas informações. Deste modo, a combinação de medidas espectroscópicas com as demais variáveis já citadas podem levar à formulação de potenciais com altíssima precisão¹⁸⁻²⁰.

Os dados espectroscópicos (níveis rovibracionais) para dímeros de gases nobres são obtidos através de medidas precisas na região do ultravioleta. As transições eletrônicas são acompanhadas das transições rovibracionais, de modo que a estrutura fina do espectro nos fornece informações sobre os níveis de energia do dímero. Os complexos homonucleares Ne_2 e Ar_2 foram estudados na década de 70 em uma série de experimentos por Tanaka et al²¹⁻²². Estudos com maior resolução foram feitos mais recentemente por Herman et al²³ para o dímero Ar_2 , onde os espaçamentos entre os estados vibracionais e as constantes rotacionais foram determinadas com grande precisão. Infelizmente, a única medida disponível para o Ne_2 ainda é aquela por Tanaka et al²¹.

As forças intermoleculares presentes nos dímeros de gases nobres são as de repulsão de troca, de curto alcance, e de dispersão, de longo alcance, e responsáveis pela formação destas espécies. Pela natureza e pequena magnitude das interações, cálculos *ab initio* de alta exatidão da curva de potencial são muito difíceis. Os primeiros cálculos *ab initio* extensamente utilizados (cálculos Hartree-Fock) foram capazes de dar uma descrição razoável da interação entre sistemas altamente polares e iônicos. Porém, este método não leva em consideração os efeitos de correlação eletrônica, que são responsáveis pela energia de dispersão. Deste modo, devemos ir além do nível Hartree-Fock para uma descrição teórica precisa da interação entre gases nobres. Para sistemas pequenos como He_2 , um alto nível de correlação eletrônica pode ser obtido (interação de configuração incluindo todas as excitações), e cálculos para este sistema foram feitos recentemente^{24,25}. Para sistemas com um maior número de elétrons (como Ne_2 e Ar_2), as limitações computacionais nos impede a levarmos em conta apenas parcialmente a correlação eletrônica. A teoria de perturbação de Moller-Plesset (MPPT) é uma metodologia adequada para introdução de correlação eletrônica. A teoria de perturbação de 2ª ordem (MP2) é um dos métodos mais extensamente usados e produz bons resultados para vários dímeros de van der Waals, contudo não é suficiente para descrever corretamente dímeros de gases nobres. Neste caso devemos fazer um cálculo de perturbação de no mínimo 4ª ordem (MP4), devido à importância de excitações triplas²⁶.

Até recentemente, os cálculos MP4 para sistemas fracamente ligados não foram explorados em toda sua potencialidade, porque as bases utilizadas não eram grandes o suficiente para se obter adequadamente a energia de dispersão. Com o objetivo de obter-se potenciais teóricos precisos, Eggenberger et al²⁷ realizaram um cálculo a nível MP4 com bases estendidas e funções de polarização d e f para o sistema Ne₂, obtendo 81% do valor experimental de Aziz e Slamán para a profundidade do poço (D_e). Posteriormente, Tao e Pan²⁸ utilizaram funções de base centradas no meio da ligação para reproduzir o efeito de funções de polarização de ordem mais elevada do que f, em um cálculo MP4, obtendo 97% do valor de D_e, de modo a determinar assim quase toda a energia de dispersão para o sistema Ne₂. Em trabalhos recentes^{26,29}, Tao e Pan mostraram a importância da utilização de bases estendidas com altas funções de polarização (ou funções não centradas nos núcleos^{9,26,29}) para obter uma melhor performance do método MP4. Seguindo esta linha D. E. Woon³⁰ realizou cálculos MP4 com bases estendidas incluindo funções d, f, g, e h para o sistema Ar₂, e encontrou um valor de D_e equivalente a 94% do valor experimental estimado por Herman et al²³.

Pretendemos neste trabalho predir propriedades espectroscópicas para os dímeros Ne₂ e Ar₂ partindo-se de cálculos teóricos. Para isto, construímos as superfícies de energia potencial (SEP) analíticas para os dímeros a partir dos pontos *ab initio* de Tao e Pan para o Ne₂, e Woon para o Ar₂, e usando também os coeficientes de dispersão teóricos calculados por Thakkar et al³¹. De posse do potencial analítico, resolvemos numericamente a equação de Schrödinger radial para obter os níveis rovibracionais, os quais foram usados então para ajustar os parâmetros espectroscópicos. Fizemos então uma comparação com os dados experimentais de Tanaka et al²¹ para o Ne₂ e Hermann et al para o Ar₂²³.

II. AJUSTE DOS POTENCIAIS

A fim de fazer o cálculo dos estados ligados e obter os parâmetros espectroscópicos teóricos para os dímeros Ne₂ e Ar₂, nós utilizamos uma expressão analítica para o potencial intermolecular. O potencial escolhido foi do tipo Hartree-Fock-Dispersão B (HFD-B) proposto por Aziz, o qual tem a forma:

$$V(r) = Ae^{-\alpha r + \beta r^2} - F(r) \left[\frac{C_6}{r^6} + \frac{C_8}{r^8} + \frac{C_{10}}{r^{10}} \right]$$

$$F(r) = e^{-(Dr-1)^2} \quad \text{para } r < D$$

$$= 1 \quad \text{para } r \geq D$$

Sendo F(r) a função de amortecimento e C₆, C₈ e C₁₀ os coeficientes de dispersão. Para obter os parâmetros que determinam o potencial para cada dímero, nós utilizamos os coeficientes de dispersão teóricos calculados por Thakkar³¹ e os cálculos *ab initio* do potencial em vários pontos obtidos por Tao e Pan²⁸ para o Ne₂ e Woon³⁰ para o Ar₂. Para o Ne₂, somente seis pontos são disponíveis, e todos foram usados no ajuste. Os pontos variam da região mais repulsiva até o início da região assintótica. Não são necessários pontos nesta região, pois ela já está bem descrita pelos termos de dispersão. No caso do Ar₂, sete pontos são disponíveis, e eles se concentram em torno do mínimo. A região assintótica também está bem descrita pelos termos dispersivos do potencial. A parte repulsiva ficou um pouco prejudicada no ajuste. Entretanto, em espectroscopia, o poço do potencial é que importa, de modo que uma descrição não muito boa da região repulsiva não deverá ser significativo.

Para fazer o ajuste, nós definimos a função H(r,D):

$$H(r, D) = \ln \left[V(r) + F(r) \left(\frac{C_6}{r^6} + \frac{C_8}{r^8} + \frac{C_{10}}{r^{10}} \right) \right]$$

de modo que temos que minimizar a função M(D,A,α,β):

$$M(D, A, \alpha, \beta) = \sum_{i=1}^n \left[H(r_i, D) - (\ln A - \alpha r_i + \beta r_i^2) \right]^2$$

Congelando D, o problema é equivalente a um ajuste linear múltiplo, da forma:

$$\min \left[\sum_{i=1}^n \left[y_i - (\beta_0 - \beta_1 x_i + \beta_2 x_i^2) \right]^2 \right]$$

A solução deste problema é padrão³², e consiste em resolver o sistema linear:

$$\begin{bmatrix} n & \sum x_i & \sum x_i^2 \\ \sum x_i & \sum x_i^2 & \sum x_i^3 \\ \sum x_i^2 & \sum x_i^3 & \sum x_i^4 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \beta_0 \\ \beta_1 \\ \beta_2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \sum y_i \\ \sum x_i y_i \\ \sum x_i^2 y_i \end{bmatrix}$$

Nós obtemos assim os parâmetros A, α, β que minimizam M(D,A,α,β) com D fixo. O valor de D é então variado até se alcançar um mínimo. Isto é feito procurando-se o zero da função dM(D)/dD, obtida por derivação numérica. Os valores dos parâmetros obtidos estão na tabela 1. As figuras 1 e 2 mostram os potenciais para os dímeros Ne₂ e Ar₂. A curva sólida representa

Tabela 1. Parâmetros calculados (C₆, C₈, C₁₀, ver referência 31) e ajustados aos pontos do potencial *ab initio* (A, α, β, D) para a interação Ne...Ne e Ar...Ar.

Parâmetros	Ne ₂	Ar ₂
A	5071.91 eV	3802.928 eV
α	4.56885 A ⁻¹	3.05466 A ⁻¹
β	-0.029943 A ⁻²	-0.090323 A ⁻²
D	4.20 A	4.90 A
C ₆	3.9154 eV. A ⁶	38.5662 eV. A ⁶
C ₈	15.1168 eV. A ⁸	271.601 eV. A ⁸
C ₁₀	71.9516 eV. A ¹⁰	2298.88 eV. A ¹⁰

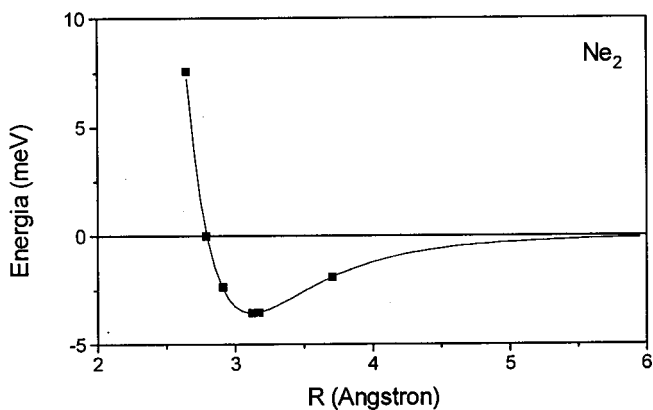


Figura 1. Curva de energia potencial para o Ne₂. Curva sólida: potencial analítico ajustado. Pontos marcados: valores *ab initio* usados no ajuste.

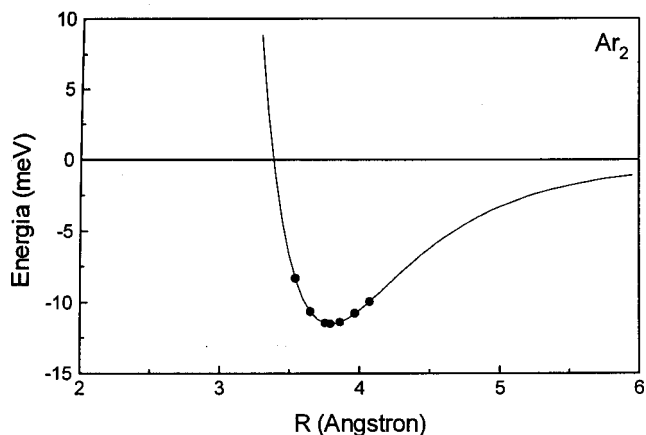


Figura 2. Curva de energia potencial para o Ar_2 . Curva sólida: potencial analítico ajustado. Pontos marcados: valores *ab initio* usados no ajuste

o potencial analítico, enquanto que os pontos marcados representam os valores dos cálculos *ab initio*. Para o Ar_2 , o desvio padrão dos pontos da curva analítica com relação aos pontos *ab initio* é de 0.03 cm^{-1} . Para o Ne_2 o desvio é maior, 0.5 cm^{-1} . Os pontos na região repulsiva é que mais contribuem para este desvio, enquanto que na região do mínimo o erro é muito menor (da ordem de 0.1 cm^{-1}). Como na parte repulsiva o potencial varia rapidamente, este erro não deverá ser significativo no cálculo das propriedades espectroscópicas do Ne_2 .

III. CÁLCULO DOS ESTADOS LIGADOS E DOS PARÂMETROS ESPECTROSCÓPICOS

A determinação dos níveis de energia (estados ligados) de espécies diatômicas pode ser feito resolvendo-se a equação de Schrödinger radial³³:

$$\frac{d^2\psi}{dr^2} + \left[K^2 - \frac{J(J+1)}{r^2} - U(r) \right] \psi = 0$$

$$K^2 = \frac{2\mu E}{h^2} \quad U(r) = \frac{2\mu V(r)}{h^2}$$

sendo μ a massa reduzida e J o número quântico rotacional (momento angular). Por ser uma equação unidimensional, ela pode ser facilmente resolvida por integração numérica. Nós utilizamos o método de Numerov renormalizado³⁴ implementado no programa BNST³⁵ para calcular os estados rovibracionais, os quais foram então usados para obter os parâmetros espectroscópicos definidos a seguir.

A energia dos níveis rovibracionais $G(v,J)$ é uma função do número quântico vibracional v e do número quântico de momento angular J , de forma que podemos escrever:

$$G(v,J) = G_{v+1/2} + B_v J(J+1)$$

sendo $G_{v+1/2}$ a energia do v étimo estado vibracional puro, e B_v a constante rotacional no nível vibracional v . Definindo:

$$\Delta G_{v+1/2} = G_{v+3/2} - G_{v+1/2}$$

que corresponde ao espaçamento entre os estados vibracionais $v+1$ e v , nós podemos então usar os valores de $G(v,J)$ calculados teoricamente para obter os parâmetros espectroscópicos $\Delta G_{v+1/2}$, B_v , D_0 , os quais podem ser comparados aos determinados experimentalmente. Os resultados encontram-se nas tabelas 2 e 3.

Tabela 2. Parâmetros espectroscópicos para o dímero Ne_2 (unidades em cm^{-1})

Parâmetros	Experimental ^a	Teórico
D_e	28.6	28.57
D_0	16.3	16.21
$\Delta G_{1/2}$	13.7	13.44
B_0	0.17	0.1516
B_1	0.11	0.0973

a - Referência 21

Tabela 3. Parâmetros espectroscópicos para o dímero Ar_2 (unidades em cm^{-1})

Parâmetros	Experimental ^a	Teórico
D_e	99.2	92.9
D_0	84.5	78.62
$\Delta G_{1/2}$	25.69	24.44
$\Delta G_{1/2}$	20.58	19.37
$\Delta G_{2/2}$	15.58	14.51
$\Delta G_{3/2}$	10.91	9.97
$\Delta G_{4/2}$	6.84	6.07
$\Delta G_{5/2}$	-	3.06
B_0	0.05776	0.05646
B_1	0.05348	0.05200
B_2	0.04861	0.04704
B_3	0.04303	0.04127
B_4	0.03674	0.03457
B_5	0.03036	0.02709
B_6	-	0.01850

a - Referência 23

IV. DISCUSSÃO

O sistema Ne_2 tem apenas 2 estados vibracionais, o que é razoável devido a extremamente fraca energia de dissociação. Obteve-se uma excelente concordância entre as constantes D_e , D_0 , $\Delta G_{1/2}$ nos níveis teórico e experimental. Nas constantes rotacionais (B_0 , B_1) o erro é um pouco maior. Isto se deve ao fato do potencial usado prever um r_e teórico mais longo do que o experimental. Entretanto, a boa concordância em D_0 e $\Delta G_{1/2}$ mostra que a forma da curva em torno de r_e deve ser muito próxima da curva real.

O sistema Ar_2 é mais pesado, e tem uma energia de dissociação maior do que do Ne_2 . Consequentemente, esta espécie tem um maior número de níveis vibracionais. Sete estados vibracionais foram calculados, enquanto apenas 6 foram detectados experimentalmente. As constantes D_e e D_0 teóricas tem valores um pouco menores do que as experimentais. Este desvio está presente nos pontos *ab initio*, e não se trata de erro de ajuste. Há duas possibilidades para explicar este resultado: primeiramente, o nível de correlação utilizado nos cálculos *ab initio* ainda não foi o suficiente para uma maior acuracidade. Um cálculo CCSD(T) talvez leve a um melhor resultado. Outra possibilidade é a deficiência do conjunto de bases utilizado. É conhecido que a energia de dispersão converge lentamente com

o aumento do momento angular das bases (funções f, g, h, ...). Uma possibilidade de superar esta convergência lenta é utilizar bases centradas no meio da ligação de van der Waals, como foi feito para o Ne₂.

Os espaçamentos entre os níveis vibracionais ($\Delta G_{v, 1/2}$) encontram-se com erro da ordem de 1 cm⁻¹. Os experimentos não foram capazes de detectar o estado final, relativo ao espaçamento $\Delta G_{5, 1/2}$, o que pode ser feito teoricamente. Uma vez que o potencial teórico é mais raso que o *experimental*, certamente o último nível não detectado experimentalmente deve existir, ocorrendo com $\Delta G_{5, 1/2} \cong 4$ cm⁻¹. As constantes rotacionais B_v também apresentaram boa concordância com as experimentais. A constante B₆ não foi medida.

Conforme podemos notar com base em nossos resultados, uma abordagem puramente teórica foi capaz de prever com precisão as propriedades espectroscópicas de dímeros de gases nobres, que apresentam interações extremamente fracas. Embora nestes casos um tratamento teórico preciso é mais difícil, os métodos disponíveis no presente estão bem desenvolvidos, de modo que estes sistemas podem ser estudados com sucesso.

V. CONCLUSÃO

Nós combinamos informações puramente teóricas da interação nos dímeros Ne₂ e Ar₂ para construir um potencial analítico para este sistema. O potencial obtido foi usado para se prever as propriedades espectroscópicas para os dímeros. Uma comparação com medidas experimentais foi feita, obtendo-se uma boa concordância com os valores teóricos. Este trabalho mostra que sistemas que interagem de maneira extremamente fraca, como dímeros de gases nobres, podem ser adequadamente tratados a nível teórico e se obter resultados comparáveis as medidas experimentais.

AGRADECIMENTOS

Gostaríamos de agradecer a Stella M. Resende pela leitura do manuscrito, e ao CNPq pelo suporte na finalização deste trabalho.

REFERÊNCIAS

1. De Almeida, W. B.; *Chem. Phys. Lett.* **1994**, *231*, 283.
2. De Almeida, W. B.; *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 2560.
3. De Almeida, W. B.; Baker, D. A.; Hinchliffe, A.; *J. Chem. Phys.* **1993**, *99*, 5917.
4. De Almeida, W. B.; *Chem. Phys. Lett.* **1990**, *116*, 589.
5. De Almeida, W. B.; *Chem. Phys.* **1990**, *141*, 297.
6. De Almeida, W. B.; Resende, S. M.; Dos Santos, H. F.; *Molec. Phys.* **1994**, *81*, 1397.
7. Resende, S. M.; De Almeida, W. B.; *J. Chem. Phys.* **1995**, *102*, 4184.
8. Resende, S. M.; De Almeida, W. B.; *Chem. Phys.* **1996**, *206*, 1.
9. Pliego, J. R., Jr.; Resende, S. M.; De Almeida, W. B.; *Theor. Chim. Acta* **1996**, *93*, 333.
10. Pliego, J. R. Jr.; De Almeida, W. B.; *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *249*, 136.
11. Pliego, J. R., Jr.; Braga, J. P.; Bosanac, S. D.; *Phys. Rev. A* **1995**, *52*, 342.
12. Maitland, G. C.; Rigby, M.; Smith, E. B.; Wakeham, W. A.; *Intermolecular Forces*, Clarendon Press, Oxford, 1987.
13. Barrow, D. A.; Slaman, M. J.; Aziz, R. A.; *J. Chem. Phys.* **1989**, *91*, 6348.
14. Barrow, D. A.; Aziz, R. A.; *J. Chem. Phys.* **1988**, *89*, 6189.
15. Candori, R.; Pirani, F.; Vecchiocattivi, F.; *J. Chem. Phys.* **1986**, *84*, 4833.
16. Aziz, R. A.; van Dalen, A.; *J. Chem. Phys.* **1984**, *81*, 779.
17. Candori, R.; Pirani, F.; Vecchiocattivi, F.; *Mol. Phys.* **1983**, *49*, 551.
18. Grabow, J. U.; Pine, A. S.; Fraser, G. T.; Lovas, F. J.; Suenram, R. D.; Emilson, T.; Arunan, E.; Gutowsky, H. S.; *J. Chem. Phys.* **1995**, *102*, 1181.
19. Aziz, R. A.; *J. Chem. Phys.* **1993**, *99*, 4518.
20. Aziz, R. A.; Slaman, M. J.; *Chem. Phys.* **1989**, *130*, 187.
21. Tanaka, Y.; Yoshino, K.; *J. Chem. Phys.* **1972**, *57*, 2964.
22. Tanaka, Y.; Yoshino, K.; *J. Chem. Phys.* **1970**, *53*, 2012.
23. Herman, P. R.; LaRocque, P. E.; Stoicheff, B. P.; *J. Chem. Phys.* **1988**, *89*, 4535.
24. Vos, R. J.; van Lenthe, J. H.; van Duijneveldt, F. B.; *J. Chem. Phys.* **1990**, *93*, 643.
25. Liu, B.; McLean, A. D.; *J. Chem. Phys.* **1989**, *91*, 2348.
26. Tao, F. M.; Pan, Y. K.; *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 4989.
27. Eggenberger, R.; Gerber, S.; Huber, H.; Searles, D.; *Chem Phys.* **1991**, *156*, 395.
28. Tao, F. M.; Pan, Y. K.; *Chem. Phys. Lett.* **1992**, *194*, 162.
29. Tao, F. M.; *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 3049.
30. Woon, D. E.; *Chem. Phys. Lett.* **1993**, *204*, 29.
31. Thakkar, A. J.; Hetteima, H.; Worner, P. E. S.; *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 3252.
32. Barroso, L. C.; Barroso, M. M. A.; Campos, F. F., Filho; de Carvalho, M. L. B.; Maia, M. L.; *Cálculo Numérico*, 2^ª edição, editora Harbra, São Paulo, 1987.
33. Levine, I. N., *Molecular Spectroscopy*, John Wiley & Sons, 1975.
34. Johnson, B. R.; *J. Chem. Phys.* **1977**, *67*, 4086.
35. Pliego, J. R., Jr.; Braga, J. P.; *programa BNST*, Departamento de Química, ICEX, UFMG, 1993.