

AJUSTES DAS ENERGIAS ELETRÔNICAS DOS DÍMEROS HOMONUCLEARES DE GASES NOBRES PARA A FUNÇÃO DE RYDBERG GRAU 10

Joaquim Gomes Quixaba Silva¹; Rhuiago Mendes de Oliveira²

Resumo

O conhecimento das interações intermoleculares fracas e de longo alcance, quase sempre são determinadas através de parâmetros de um potencial intermolecular. A combinação de medidas espectroscópicas e cálculos *ab initio* podem levar à construção de potenciais com excelente precisão. Esses potenciais, são essenciais em modelagem de lasers, plasmas, moléculas de interesse biológico e atmosférico. Nesse projeto, usou-se o método de Powell para ajustar as energias eletrônicas obtidas em nível *coupled cluster* com a base aug – cc – pV 5Z para a forma analítica Rydberg grau 10, objetivando obter coeficientes precisos. Em seguida, as constantes espectroscópicas rovibracionais foram calculadas via método de Dunham. As constantes espectroscópicas determinadas neste trabalho estão mais próximas das constantes experimentais do que as teóricas disponíveis na literatura.

Palavras-chave: Energias eletrônicas. Ajustes. Dunham. Constantes espectroscópicas

Introdução

Sistemas moleculares compostos por dois átomos de gases nobres, em seu estado eletrônico fundamental, são ótimos para estudar as interações de van der Waals (Oliveira *et al.*, 2021). Isso porque são simples e mostram claramente essas interações. Ao longo do tempo, muitos estudos teóricos (Kovács *et al.*, 2017; Järger *et al.*, 2016; Hellmann; Jäger; Bich, 2017) e experimentais (Tang; Toennies, 2003; Koperski, 2002; Ogilvie; Wang, 1992) dedicaram-se a estudar as propriedades espectroscópicas e termodinâmicas desses sistemas moleculares. Essas informações são úteis para desenvolver modelos computacionais e para referência em experimentos.

Apesar dos gases nobres serem geralmente inertes, foram encontradas evidências de moléculas diatômicas envolvendo esses átomos através de seus espectros moleculares.

¹ Estudante do Curso de Técnico Integrado em Meio Ambiente do IFMA - Campus Bacabal; E-mail: s.joaquim@acad.ifma.edu.br

² Professor Dr. do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Maranhão - Campus Bacabal; E-mail: rhuiago.oliveira@ifma.edu.br.

No entanto, a obtenção de informações sobre suas energias potenciais de interação tem sido desafiadora (Oliveira, 2018).

O conhecimento das interações intermoleculares fracas e de longo alcance, conhecidas como interação de van der Waals, quase sempre são determinadas através de parâmetros de um potencial intermolecular. Esses potenciais são indispensáveis para muitos cálculos de modelagem em sistemas complexos tais como lasers, plasmas, moléculas de interesse biológico e atmosférico (Cambi; Cappelletti; Liuti; Pirani, 1991). Sendo assim, uma descrição acurada desses potenciais e o desenvolvimento de novas funções analíticas é uma questão básica para descrever as propriedades macroscópicas e microscópicas de sistemas van der Waals. A combinação de medidas espectroscópicas e cálculos *ab initio* podem levar à construção de potenciais com excelente precisão.

As energias eletrônicas no estado fundamental dos sistemas diatômicos homonucleares envolvendo os gases nobres foram determinadas com boa acurácia (He_2 , Ne_2 , Ar_2 , Kr_2 , Xe_2 e Rn_2) (Oliveira *et al.*, 2021). Essas energias foram calculadas considerando um amplo conjunto de distâncias internucleares, desde a região de forte interação (distâncias internucleares menores que a distância de equilíbrio do sistema diatômico) até a região assintótica (distâncias internucleares maiores que a distância de equilíbrio). Todas essas energias foram obtidas por Oliveira (2018) em nível CCSD(T) (do inglês *coupled cluster* com excitações simples, duplas e as triplas por perturbação) (Morgon; Coutinho, 2007) e com três diferentes conjuntos de funções de base publicadas por Dunning (1989) (aug – cc – pVTZ, aug – cc – pV QZ e aug – cc – pV 5Z). Dessa forma, neste trabalho ajustou-se as energias aug – cc – pV 5Z para a função analítica de Rydberg de grau 10 e em seguida as constantes espectroscópicas rovibracionais foram calculadas via método de Dunham (Dunham, 1932).

Metodologia

Neste trabalho, utilizou-se as energias eletrônicas encontradas via método *coupled cluster* (CC) (Morgon; Coutinho, 2007). Este método é altamente eficaz para determinar a energia de correlação eletrônica. A ideia básica do método CC é tratar um sistema de muitos elétrons separando-o em vários aglomerados (*clusters*) com poucos elétrons. Após essa separação, calcula-se as interações entre os elétrons de um mesmo *cluster* e em seguida, as interações de elétrons de *clusters* diferentes. As energias eletrônicas dos sistemas He_2 , Ne_2 , Ar_2 , Kr_2 , Xe_2 e Rn_2 foram obtidas via método *coupled-cluster* com

excitações simples, duplas e triplas incluídas via teoria de perturbação (CCSD(T)) com as funções de base *aug-cc-pVTZ*, *aug-cc-pVQZ* e *aug-cc-pV5Z* (Oliveira, 2018).

De posse dessas energias, o primeiro passo foi ajustá-las para uma função analítica conhecida como função de Rydberg de grau 10. A função de Rydberg de grau 10 é uma equação que descreve a energia potencial de interação numa molécula diatômica. Ela é expressa como

$$V(R) = -D_e \left(1 + \sum_{i=1}^{10} c_i \rho^i e^{-c_1 \rho} \right) \quad (1)$$

onde $\rho = R - R_e$, sendo D_e a energia de dissociação, R_e a distância de equilíbrio. Os coeficientes c_i s foram ajustados via método de Powell (Powell, 1964). Nesse método, o desvio quadrático médio (dqm) é dado por:

$$dqm = \sqrt{\sum_{i=1}^N \frac{(E(i) - V(i))^2}{N(N-1)}}, \quad (2)$$

sendo $E(i)$ as energias eletrônicas, $V(i)$ as energias obtidas através do ajuste da função Rydberg de grau 10 e N é o número de energias eletrônicas ajustadas.

Após a realização dos ajustes, passou-se para o segundo objetivo do projeto, calcular as constantes espectroscópicas rovibracionais e compará-las com dados experimentais e teóricos disponíveis na literatura. Para tanto, usou-se o método de Dunham, que é um método consolidado na literatura que faz uso da teoria de perturbação para determinar uma expressão para a energia rovibracional em função das derivadas da forma analítica na distância internuclear de equilíbrio R_e (Dunham, 1932).

Tanto o método de Powell quanto o método de Dunham, foram executados em códigos computacionais inscritos na linguagem fortran.

Resultados e Discussão

As curvas de energias eletrônicas aqui ajustadas, foram obtidas usando o método *Coupled cluster* e com correção BSSE (Oliveira, 2018). Essas curvas foram construídas para os seguintes conjuntos de funções base: *aug-cc-pVTZ*, *aug-cc-pVQZ* e *aug-cc-pV5Z*. As Tabelas 1 e 2, mostram respectivamente a distância internuclear de equilíbrio e energia de dissociação de cada molécula estudada.

Tabela 1: Distância de equilíbrio em (Å) para cada molécula diatômica considerando o nível de cálculo CCSD(T) e os conjunto de funções de base *aug-cc-pVTZ*, *aug-cc-pVQZ* e *aug-cc-pV5Z*.

Sistema	aug-cc-pVTZ	aug-cc-pVQZ	aug-cc-pV5Z	Experimental
He ₂	3,04	3,01	2,99	2,970 ³
Ne ₂	3,22	3,15	3,13	3,094 ⁴
Ar ₂	3,89	3,83	3,8	3,76 ²
Kr ₂	4,19	4,09	4,05	4,01 ²
Xe ₂	4,6	4,44	4,41	4,35 ²
Rn ₂	4,66	4,54	4,5	—

Observa-se pelas tabelas 1 e 2, que à medida que o conjunto de funções de base tornam-se mais extenso, o R_e e D_e de cada sistema molecular se aproxima cada vez mais dos dados experimentais. Dessa forma, a medida que o conjunto de função de base se torna mais extenso, melhor é a descrição do sistema molecular e melhor serão as constantes espectroscópicas fornecidas após os ajustes.

Tabela 2: Energia de dissociação em (meV) para cada molécula diatômica considerando o nível de cálculo CCSD(T) e os conjunto de funções de base aug – cc –pVTZ, aug – cc – pVQZ e aug – cc – pV 5Z.

Sistema	aug-cc-pVTZ	aug-cc-pVQZ	aug-cc-pV5Z	Experimental
He ₂	0,74	0,81	0,85	0,942 ¹
Ne ₂	2,22	2,88	3,2	3,660 ²
Ar ₂	8,84	10,3	11,24	12,370 ²
Kr ₂	11,88	14,65	15,78	17,300 ²
Xe ₂	16,62	20,88	22,5	24,200 ²
Rn ₂	20,35	26,22	28,22	—

Uma vez conhecida as energias eletrônicas, as distâncias internucleares de equilíbrio e as energias de dissociação, ajustou-se esses dados via método de Powell para

3 OGILVIE, J. F.; WANG, Frank Y. H. Potential-energy functions of diatomic molecules of the noble gases I. Like nuclear species. **Journal of Molecular Structure**, [S.I.] v. 273, p. 277-290, 1992.

4 RONCARATTI, L. F. **Quantum effects in molecular beam scattering experiments: characterization of the interaction in weakly bound complexes**. Tese (Doutorado) Università Degli di Perugia, 2009.

a forma analítica Rydberg de grau 10, equação 1. A tabela 3 mostra os coeficientes e dqm's ajustados de cada sistema molecular para a base *aug-cc-pV-5Z*, uma vez que o R_e quanto o D_e encontrados com esse conjunto estão mais próximos dos dados experimentais. Pode-se observar que as curvas foram bem ajustadas, tanto para as regiões harmônicas como para as regiões anarmônicas do potencial, pois os dqm's encontrados são muito pequenos, o maior desvio quadrático médio foi de $8,3 \times 10^{-6}$ hartree.

Tabela 3: Coeficientes ajustados e dqm em hartree para as energias eletrônicas aug – cc –pV5Z de cada dímero.

Coeficien- tes (c_i - ⁿ)	He ₂	Ne ₂	Ar ₂	Kr ₂	Xe ₂	Rn ₂
c1	3,115	0,267	2,404	3,719	2,859	1,994
c2	0,522	-0,495	-0,160	4,350	1,955	$3,6 \times 10^{-2}$
c3	1,396	$1,0 \times 10^{-2}$	$8,2 \times 10^{-2}$	5,171	1,158	0,282
c4	0,583	-0,470	$9,6 \times 10^{-3}$	4,138	7,844	$8,9 \times 10^{-2}$
c5	-0,351	0,272	0,309	-5,152	-0,165	$-4,1 \times 10^{-2}$
c6	-0,189	0,151	0,141	-1,063	-0,225	$-8,1 \times 10^{-3}$
c7	0,618	$-3,6 \times 10^{-2}$	$-4,1 \times 10^{-2}$	8,850	0,487	$1,9 \times 10^{-2}$
c8	-0,276	$-4,2 \times 10^{-2}$	$-2,6 \times 10^{-2}$	-5,126	-0,191	$-4,7 \times 10^{-3}$
c9	$4,2 \times 10^{-2}$	$1,8 \times 10^{-2}$	$8,8 \times 10^{-4}$	0,971	$2,8 \times 10^{-2}$	$3,0 \times 10^{-4}$
c10	$1,1 \times 10^{-7}$	$-1,6 \times 10^{-3}$	$1,3 \times 10^{-3}$	$7,4 \times 10^{-6}$	$3,5 \times 10^{-7}$	$1,8 \times 10^{-5}$
dqm	$2,4 \times 10^{-8}$	$2,8 \times 10^{-7}$	$8,3 \times 10^{-6}$	$2,4 \times 10^{-6}$	7.7×10^{-7}	$1,4 \times 10^{-6}$

Para um melhor entendimento, a figuras 1 mostra a curva de energia potencial *ab initio* (linha vermelha contínua) e ajustada (linha tracejada azul) de cada sistema para a

base *aug-cc-pV-5Z*. Observa-se que cada sistema foi cuidadosamente ajustado, de modo que os coeficientes encontrados fossem o melhor possível para cada sistema molecular.

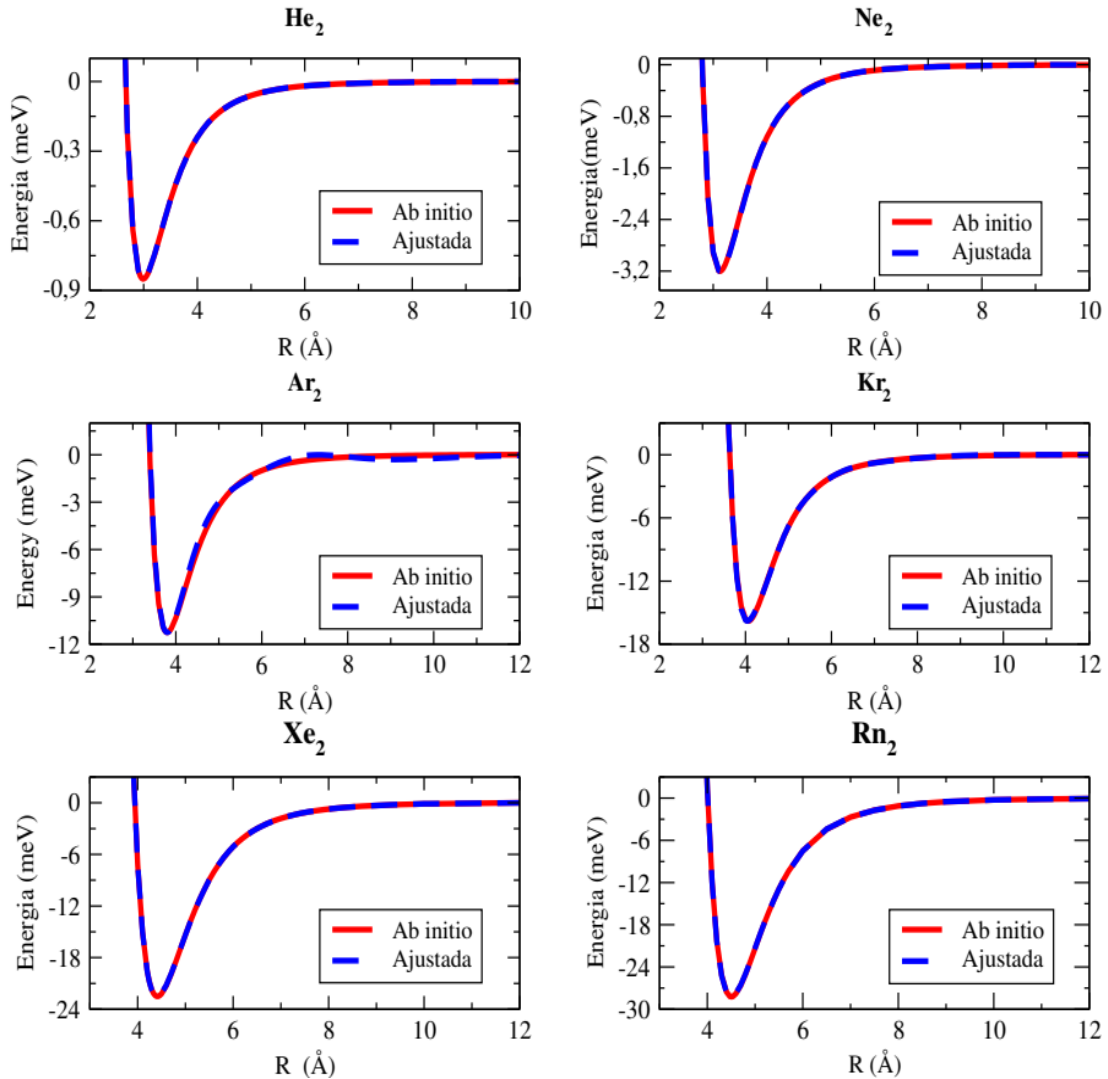


Figura 1: Curva de energia potencial *aug-cc-pV5Z* de cada sistema molecular ajustadas para a função Rydberg grau 10.

As constantes espectroscópicas rovibracionais determinadas via método Dunham para os sistemas moleculares estudados são apresentadas na tabela 4. Nessa tabela, tem-se os dados experimentais e os dados teóricos obtidos com as mesmas energias eletrônicas usadas nesse projeto, porém usando a função Improved Lennard-Jones – ILJ (Oliveira *et al.*, 2021). É importante mencionar que Oliveira (2018) determinou as constantes apenas para o conjunto de funções de base *aug-cc-pV5Z*, uma vez que tanto R_e quanto o D_e encontrados com esse conjunto estão mais próximos dos dados experimentais, conforme mostrado nas tabelas 1 e 2. Dessa forma, por questões de comparação, neste trabalho as

constantes espectroscópicas rovibracionais também foram determinadas apenas para o conjunto de funções de base aug – cc –pV5Z.

Através da tabela 3, nota-se que para os sistemas He₂, Ne₂, Ar₂, Kr₂ e Xe₂ a constante ω_e (frequência de vibração fundamental) encontrada aqui está mais próxima dos dados experimentais do que os resultados de Oliveira (2018). Este fato mostra que todas as energias eletrônicas foram cuidadosamente ajustadas e que a função de Rydberg 10 se ajusta melhor às energias eletrônicas *ab initio* destes sistemas moleculares do que a função ILJ. Esse fato ocorre devido ao número de parâmetros a serem ajustados, no caso da função ILJ tem-se apenas um parâmetro ajustável, enquanto que a função Rydberg de grau 10 possui 10 coeficientes a serem ajustados. O sistema Rn₂ não possui dados experimentais disponíveis na literatura.

Tabela 4: Constantes espectroscópicas rovibracionais cm⁻¹ obtidas para os sistemas homonucleares.

Sistema	Método	ω_e	ω_{exe}	ω_{eye}	α_e	γ_e
He ₂	Experimental ⁵	33,2	-	-	-	-
	ILJ-5z ⁶	31,4	50,43	4,15	1,02	-0,6
	Ryd 10 -5z	31,62	33,4	10,4	0,9	-0,72
Ne ₂	Experimental ³	28,5	-	-	-	-
	ILJ-5z ⁴	26,38	7,72	0,21	3,82x10-2	-5,47x10-3
	Ryd 10 -5z	26,5	7,75	0,25	3,82x10-2	-4,72x10-3
Ar ₂	Experimental ³	30,9		-	-	-
	ILJ-5z ⁴	28,77	2,57	2,07x10-2	4,07x10-3	-1,80x10-4
	Ryd 10 -5z	30,54	2,43	-6,38x10-2	3,59x10-3	-2,32x10-4
Kr ₂	Experimental ³	23,9	-	-	-	-

5 OGILVIE, J. F.; WANG, Frank Y. H. Potential-energy functions of diatomic molecules of the noble gases I. Like nuclear species. **Journal of Molecular Structure**, [S.I.] v. 273, p. 277-290, 1992.

6 OLIVEIRA, Rhuigo Mendes de. **Combinação de cálculos de estrutura eletrônica e espectroscopia rovibracional para o aprimoramento do Potencial Lennard-Jones na descrição de Complexos de van der Waals envolvendo gases nobres**. Tese de Doutorado – Instituto de Física, Unicversidade de Brasília, Brasília, 2018.

	ILJ-5z ⁴	22,18	1,09	5,200x10 ⁻³	9,33x10 ⁻⁴	-2,27x10 ⁻⁵
	Ryd 10 -5z	22,92	2,95	5,94x10 ⁻¹	1,37x10 ⁻³	9,90x10 ⁻⁵
	Experimental ³	20,9	-	-	-	-
Xe ₂	ILJ-5z ⁴	19,36	0,58	1,58x10 ⁻³	3,09x10 ⁻⁴	-4,62x10 ⁻⁶
	Ryd 10 -5z	19,94	0,67	1,18x10 ⁻²	3,12x10 ⁻⁴	-4,64x10 ⁻⁶
Rn ₂	ILJ-5z ⁴	16,11	0,31	4,92x10 ⁻⁴	1,17x10 ⁻⁴	-1,15x10 ⁻⁶
	Ryd 10 -5z	16,42	0,33	-1,71x10 ⁻⁴	1,29x10 ⁻⁴	-1,09x10 ⁻⁶

Conclusão

Neste trabalho foram ajustadas as energias eletrônicas do estado fundamental dos sistemas He₂, Ne₂, Ar₂, Kr₂, Xe₂ e Rn₂ para várias configurações internucleares que vão desde a região de forte interação até a região assintótica (fraca interação). As energias eletrônicas obtidas via método *coupled cluster* com o conjunto de funções de base aug-cc-pV5Z foram ajustadas via método de Powel para a função de Rydberg de grau 10. Através desses ajustes, determinou-se coeficientes precisos, fazendo com que a função de Rydberg descrevesse da melhor forma possível as curvas de energia potencial de cada sistema.

Através do método de Dunham, determinou-se as constantes espectroscópicas rovibracionais de cada sistema para o conjunto de funções de base aug – cc –pV5Z, uma vez que as energias apresentadas por esse conjunto estão mais próximas das experimentais. As constantes espectroscópicas aqui determinadas estão mais próximas dos dados experimentais do que as relatadas por Oliveira (2018). Este trabalho mostrou a importância dos coeficientes das funções matemáticas bem como suas aplicações em problemas reais.

Como perspectiva futura, pretende-se ajustar a energias eletrônicas CBS (do inglês *complete basis set* - CBS) para que as constantes encontradas sejam mais próximas dos dados experimentais.

Agradecimentos

Os autores agradecem à FAPEMA pela bolsa concedida e ao IFMA Campus Bacabal pelo suporte de infraestrutura oferecido para o desenvolvimento desta pesquisa.

Referências

- CAMBI, R. CAPPELLETTI, D; LIUTI G; PIRANI, F. Generalized correlations in terms of polarizability for van der Waals interaction potential parameter calculations. **The Journal of Chemical Physics**, [S.I.] v. 95, n. 3, p. 1852-1861, 1991.
- DUNHAM, J. L. The energy levels of a rotating vibrator. **Physical Review**, [S.I.] v. 41, n. 6, p. 721, 1932.
- DUNNING JR, T. H. Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. I. The atoms boron through neon and hydrogen. **The Journal of chemical physics** [S.I.] v. 90, n. 2, p. 1007-1023, 1989.
- HELLMANN, R; JÄGER, B; BICH, E. State-of-the-art ab initio potential energy curve for the xenon atom pair and related spectroscopic and thermophysical properties. **The Journal of Chemical Physics**, [S.I.] v. 147, n. 3, p. 034304, 2017.
- JÄRGER, B et al. State-of-the-art ab initio potential energy curve for the krypton atom pair and thermophysical properties of dilute krypton gas. **The Journal of Chemical Physics**, [S.I.] v. 144, n. 11, p. 114304, 2016.
- KOVÁCS, A et al. Benchmarking density functionals in conjunction with Grimme's dispersion correction for noble gas dimers (Ne₂, Ar₂, Kr₂, Xe₂, Rn₂). **International Journal of Quantum Chemistry**, [S.I.] v. 117, n. 9, p. e25358, 2017.
- KOPERSKI, J. Study of diatomic van der Waals complexes in supersonic beams. **Physics Reports**, [S.I.] v. 369, n. 3, p. 177-326, 2002.
- MORGON, N. H.; COUTINHO, K. **Métodos de química teórica e modelagem molecular**. Editora Livraria da Física, 2007.
- OGILVIE, J. F.; WANG, Frank Y. H. Potential-energy functions of diatomic molecules of the noble gases I. Like nuclear species. **Journal of Molecular Structure**, [S.I.] v. 273, p. 277-290, 1992.
- OLIVEIRA, Rhuigo Mendes de. **Combinação de cálculos de estrutura eletrônica e espectroscopia rovibracional para o aprimoramento do Potencial Lennard-Jones na descrição de Complexos de van der Waals envolvendo gases nobres**. Tese de Doutorado – Instituto de Física, Univeridade de Brasília, Brasília, 2018.
- OLIVEIRA, Rhuigo Mendes et al. A Spectroscopic Validation of the Improved LennardJones Model. **Molecules**, v. 26, n. 13, p. 3906, 2021.

POWELL, M. J. D. An efficient method for finding the minimum of a function of several variables without calculating derivatives. **The computer journal**, [S.I.] v. 7, n. 2, p. 155-162, 1964.

RONCARATTI, L. F. **Quantum effects in molecular beam scattering experiments: characterization of the interaction in weakly bound complexes**. Tese (Doutorado) Università Degli di Perugia, 2009.

TANG, K. T; TOENNIES, J. P. The van der Waals potentials between all the rare gas atoms from He to Rn. **The Journal of Chemical Physics**, [S.I.] v. 118, n. 11, p. 4976-4983, 2003.