



UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA



**Cálculo das Constantes Espectroscópicas e Energias
Rovibracionais da Molécula de Cl₂ em seus Estados Eletrônicos
Fundamental e Excitados**

DANIEL FRANCISCO SCALABRINI MACHADO

BRASÍLIA – DF, 2013



UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA



**Cálculo das Constantes Espectroscópicas e Energias
Rovibracionais da Molécula de Cl₂ em seus Estados Eletrônicos
Fundamental e Excitados**

Autor: DANIEL FRANCISCO SCALABRINI MACHADO

Dissertação apresentada ao programa de pós-graduação do Instituto de Química da Universidade de Brasília como requisito parcial para obtenção do título de mestre.

Autor: **Daniel Francisco Scalabrini Machado**

Orientador: Prof. Dr. Heibbe Cristhian B. de Oliveira

Este trabalho foi totalmente financiado pelo CNPq.

Brasília – DF, 2013

"Is there any conflict between science and religion? There is no conflict in the mind of God, but often there is conflict in the minds of men."

Henry Eyring

Agradecimentos

Antes de qualquer outra coisa gostaria de, sinceramente (sem demagogia ou clichê), agradecer a Deus pela saúde e oportunidade que tive de executar este trabalho que me fez amadurecer muito como “futuro pesquisador”. Estudar química, física e ciência em geral para mim nada mais é do que estudar a obra de Deus! O que fazemos é apenas utilizar modelos e ferramentas para tentar compreender sua grandeza e genialidade.

Meu especial agradecimento é direcionado ao meu orientador Dr. Heibbe Cristhian B. de Oliveira, com quem sempre tive respeito e admiração por ser talentosíssimo e paciente com seus orientandos. No meu segundo dia na UnB estava mais perdido do que “cego no meio de tiroteio” não sabia que linha de pesquisa deveria seguir, afinal eu nem esperava ser aprovado no exame para ingressar no programa de pós-graduação. Então o professor Heibbe percebendo minha situação me apresentou os trabalhos e pesquisa que desenvolve e sem mais delongas estou aqui hoje defendendo meu trabalho de dois anos. Um dia escutei essa frase e não sei quem é o autor, mas gostaria de lhe dizer: “quem honra seus mestres, líderes e guias, honra a si próprio.” Espero tê-lo honrado como aluno, muito obrigado.

Gostaria de agradecer especialmente também o meu melhor amigo em Brasília, o Guilherme D. R. Matos, um cara que é muito atencioso e prestativo além de ser brilhante foi com quem mais convivi nesses dois anos. Guilherme, de coração, valeu!

Agradeço também aos amigos do LMSC, o Valter H. C. de Carvalho, (corinthiano! todo mundo tem defeitos), Ludmila G. Cândido, Daví A. C. Ferreira (esse é fera!), Thiago Lopes (andar 6 km em Natal no sol de meio dia tem que ser amigo mesmo pra fazer isto), Glauciane Bertoldo (me identifiquei muito por vivermos situação semelhante no mestrado), os colegas do IF Henrique Vila (capitão Nascimento) e Nádía Borges companheiros de congresso.

Agradecimento aos excepcionais professores Kleber C. Mundim (preciso de um dicionário pra descrever sua inteligência e capacidade...), Fernando M. Coutinho (que compartilho a mesma paixão: OOOOÔ! Vai pra cima deles MENGÔ!!!) e

Ricardo Gargano (pessoa de personalidade ímpar, que muito ensinou e contribuiu para realização deste trabalho), Luciano Ribeiro (professor da UEG de humor inesgotável, obrigado pela ajuda na confecção do trabalho) a todos vocês muito obrigado.

Quero também explicitar meus agradecimentos aos meus professores da Graduação da Universidade Federal do Acre que me asseguraram uma excelente formação em especial ao meu orientador de iniciação científica e trabalho de conclusão de curso Dr. Luis Carlos de Moraes, muito obrigado pelo incentivo a seguir em frente. Agradeço também à Dr. Anelise Regiani, Dr. Rogério Sartori, Dr. Carromberth Fernandes, Dr. Ilmar Graebner e Dr. Carlos Garção um grande abraço do seu aluno que chegou garoto (17 anos) meio desinteressado e saiu uma pessoa preparada para enfrentar os desafios desta profissão.

Os agradecimentos fraternos ficam especialmente aos meus pais Sibá Machado e Rosali Scalabrini, duas pessoas que trabalharam incessantemente a vida inteira desde criança para garantir uma boa educação e saúde para mim e meu irmão. Espero estar recompensando pelo menos 1/3 desse esforço, porque o total jamais conseguirei. Eu amo e admiro vocês, pois vi de onde saíram e onde chegaram sempre com honestidade e preocupação com o próximo. Vocês merecem todos os elogios. Dedico também este trabalho ao meu irmão Diego, um dia eu quero ler a sua dissertação.

Agradeço e peço desculpa a minha amada esposa Jacqueline Herculano pela minha ausência em muitos momentos, mas que fazem parte desta vida que estou seguindo e você soube entender isto e me ajudou a perseguir meus sonhos muitas vezes renegando os seus só por minha causa. Todas as dificuldades valerão a pena, você sabe né? O meu filho Guilherme Herculano Scalabrini Machado nasceu para abrilhantar a minha vida, amo muito ser seu pai! Quando você souber ler saiba que eu te amo meu filho, obrigado por existir.

Resumo

O objetivo principal deste trabalho foi o cálculo das energias e constantes espectroscópicas rovibracionais do sistema molecular Cl_2 incluindo correções relativísticas no cálculo das energias eletrônicas *ab initio* obtidas em um trabalho de Luiz G. de Macedo e Wibe A. de Jong. Neste trabalho além do estado fundamental, foram realizados cálculos de 20 estados excitados deste sistema diatômico. As funções de Rydberg e *Bond Order* generalizadas de grau 10 foram utilizadas como formas analíticas para ajustar as curvas de energia potencial geradas a partir das energias eletrônicas. Com estas formas analíticas as energias rovibracionais e as constantes espectroscópicas foram obtidas através de duas abordagens distintas. A primeira combina as energias obtidas via solução da Equação de Schrödinger Nuclear com uma equação espectroscópica. Na segunda aplica-se o método de Dunham. As constantes espectroscópicas obtidas estão em excelente acordo com os dados experimentais e teóricos disponíveis para alguns estados eletrônicos.

Abstract

The main goal of this work was the calculation of the rovibrational energies and spectroscopic constants of the Cl₂ molecular system including relativistic corrections within the calculation of the *ab initio* electronic energies performed in a previous work by Luiz G. de Macedo and Wibe A. de Jong. In this work, besides the ground state, 20 excited states of this diatomic system were also included. Rydberg as well as generalized Bond Order functions were used as analytical forms to fit the potential energy curves generated from the electronic energies. With the analytical forms in hand, rovibrational energies and spectroscopic constants were obtained using two different approaches. The first one combines the solutions of the Nuclear Schrödinger Equation with a spectroscopic equation. The second applies the Dunham method. The calculated spectroscopic constants are in excellent agreement with available experimental and theoretical data for some electronic states.

Lista de Figuras

Figura 1: Representação do sistema de coordenadas molecular do sistema diatômico.....	4
Figura 2: Típica curva de energia potencial de moléculas diatômicas	12
Figura 3: Representação de dois núcleos (M_1 e M_2) em coordenadas cartesianas.....	17
Figura 4: O sistema de coordenadas se move com o centro de massa da molécula. O' é a origem do sistema, onde está fixado o centro de massa, μ é a massa reduzida, θ e ϕ representam a orientação em relação à $O'XYZ$, do vetor R_{12}	22
Figura 5: Molécula diatômica vibrando e girando em torno de seu eixo que passa pelo centro de massa CM . $R = R_1 - R_2$ é a distância entre os dois núcleos de massa M_1 e M_2 e J é o momento angular associado à rotação perpendicular ao eixo internuclear.....	42
Figura 6: CEP do estado eletrônico fundamental $X: (1)0g +$ e Erro ponto a ponto entre CEPs ab initio e qBO de grau 10.	48
Figura 7: CEP do estado eletrônico excitado $A': (1)2u$ e Erro ponto a ponto entre CEPs ab initio e qBO de grau 10.....	49
Figura 8: CEP do estado eletrônico excitado $A: (1)1u$ e Erro ponto a ponto entre CEPs ab initio e qBO de grau 10.....	49
Figura 9: CEP do estado eletrônico excitado $B': (1)0u -$ e Erro ponto a ponto entre CEPs ab initio e qBO de grau 10.	50
Figura 10: CEP do estado eletrônico excitado $B: (1)0u +$ e Erro ponto a ponto entre CEPs ab initio e qBO de grau 10.	50
Figura 11: CEP do estado eletrônico excitado $B'': (2)1u$, e Erro ponto a ponto entre as CEPs ab initio e Rydberg de grau 10.	57
Figura 12: CEP do estado eletrônico excitado $(1)2g$ e Erro ponto a ponto entre as CEPs ab initio e Rydberg de grau 10.....	57
Figura 13: CEP do estado eletrônico excitado $a: (1)1g$ e Erro ponto a ponto entre as CEPs ab initio e Rydberg de grau 10.	58
Figura 14: CEP do estado eletrônico excitado $a': (2)0g +$ e Erro ponto a ponto entre as CEPs ab initio e Rydberg de grau 10.....	58
Figura 15: CEP do estado eletrônico excitado $(1)0g -$ e Erro ponto a ponto entre as CEPs ab initio e Rydberg de grau 10.	62
Figura 16: CEP do estado eletrônico excitado $(2)1g$ e Erro ponto a ponto entre as CEPs ab initio e Rydberg de grau 10.....	63

Figura 17: CEP do estado eletrônico excitado $(3)1u$ e Erro ponto a ponto entre as CEPs ab initio e Rydberg de grau 10.....	63
Figura 18: CEP do estado eletrônico excitado $(3)0g +$ e Erro ponto a ponto entre as CEPs ab initio e Rydberg de grau 10.	64
Figura 19: CEP do estado eletrônico excitado $(3)1g$ e Erro ponto a ponto entre as CEP ab initio e Rydberg de grau 10.....	68
Figura 20: CEP do estado eletrônico excitado $(2)2g$ e Erro ponto a ponto entre as CEPs ab initio e Rydberg de grau 10.....	68
Figura 21: CEP do estado eletrônico excitado $(4)0g +$ e Erro ponto a ponto entre as CEP ab initio e Rydberg de grau 10.	69
Figura 22: CEP do estado eletrônico excitado $(3)0u -$ e Erro ponto a ponto entre as CEPs ab initio e Rydberg de grau 10.	69
Figura 23: CEP do estado eletrônico excitado $(1)3u$ e Erro ponto a ponto entre as CEPs ab initio e Rydberg de grau 10.....	74
Figura 24: CEP do estado eletrônico excitado $b': (2)2u$ e Erro ponto a ponto entre as CEPs ab initio e Rydberg de grau 10.	74
Figura 25: CEP do estado eletrônico excitado $C: 51u$ e Erro ponto a ponto entre as CEPs ab initio e Rydberg de grau 10.....	75
Figura 26: CEP do estado eletrônico excitado $(4)0u -$ e Erro ponto a ponto entre as CEP ab initio e Rydberg de grau 10.....	75

Lista de Tabelas

<i>Tabela 1: Parâmetros otimizados da CEP qBO para o sistema Cl₂ nos estados eletrônicos X: (1)0g +, A': (1)2u, B': (1)0u – e B: (1)0u +.....</i>	<i>47</i>
<i>Tabela 2: Constantes espectroscópicas rovibracionais (em cm⁻¹) dos estados eletrônicos X: (1)0g +, A': (1)2u, A: (1)1u, B': (1)0u – e B: (1)0u + calculados via método DVR. Valores obtidos utilizando a massa reduzida da ref. [46] e em colchetes foram obtidos utilizando a massa reduzida da ref. [44].</i>	<i>51</i>
<i>Tabela 3: Constantes espectroscópicas rovibracionais (em cm⁻¹) dos estados eletrônicos X: (1)0g +, A': (1)2u, A: (1)1u, B': (1)0u – e B: (1)0u + calculados via método de Dunham. Valores obtidos utilizando a massa reduzida da ref. [46] e em colchetes foram obtidos utilizando a massa reduzida da ref. [44].</i>	<i>52</i>
<i>Tabela 4: Energias rovibracionais da molécula Cl₂ (em cm⁻¹) dos estados eletrônicos X: (1)0g +, A': (1)2u, A: (1)1u, B': (1)0u –, eB: (1)0u +. Valores obtidos utilizando a massa reduzida da ref. [46] e em colchetes foram obtidos utilizando a massa reduzida da ref. [44].</i>	<i>54</i>
<i>Tabela 5: Parâmetros otimizados da CEP Rydberg para o sistema Cl₂ nos estados eletrônicos B'': (2)1u, (1)2g, a: (1)1g e a': (2)0g +</i>	<i>56</i>
<i>Tabela 6: Constantes espectroscópicas rovibracionais (em cm⁻¹) dos estados eletrônicos B'': (2)1u, (1)2g, a: (1)1g e a': (2)0g + calculados via método DVR. Valores obtidos utilizando a massa reduzida da ref. [46] e em colchetes foram obtidos utilizando a massa reduzida da ref. [44].</i>	<i>59</i>
<i>Tabela 7: Constantes espectroscópicas rovibracionais (em cm⁻¹) dos estados eletrônicos relativísticos B'': (2)1u, (1)2g, a: (1)1g e a': (2)0g + calculados via método de Dunham. Valores obtidos utilizando a massa reduzida da ref. [46] e em colchetes foram obtidos utilizando a massa reduzida da ref. [44].</i>	<i>59</i>
<i>Tabela 8: Energias rovibracionais da molécula Cl₂ (em cm⁻¹) dos estados eletrônicos B'': (2)1u, (1)2g, a: (1)1g e a': (2)0g +. Valores obtidos utilizando a massa reduzida da ref. [46] e em colchetes foram obtidos utilizando a massa reduzida da ref. [44].</i>	<i>60</i>
<i>Tabela 9: Parâmetros otimizados da CEP Rydberg para o sistema Cl₂ nos estados eletrônicos relativísticos (1)0g –, (2)1g, (3)1u e (3)0g +</i>	<i>62</i>
<i>Tabela 10: Constantes espectroscópicas rovibracionais (em cm⁻¹) dos estados eletrônicos relativísticos (1)0g –, (2)1g, (3)1u e (3)0g + calculados via método DVR. Valores obtidos utilizando a massa reduzida da ref. [46] e em colchetes foram obtidos utilizando a massa reduzida da ref. [44].</i>	<i>64</i>

<i>Tabela 11: Constantes espectroscópicas rovibracionais (em cm^{-1}) dos estados eletrônicos relativísticos (1)0g –, (2)1g, (3)1u e (3)0g + calculados via método de Dunham. Valores obtidos utilizando a massa reduzida da ref. [46] e em colchetes foram obtidos utilizando a massa reduzida da ref. [44].</i>	65
<i>Tabela 12: Energias rovibracionais da molécula Cl_2 (em cm^{-1}) dos estados eletrônicos (1)0g –, (2)1g, (3)1u e (3)0g +. Valores obtidos utilizando a massa reduzida da ref. [46] e em colchetes foram obtidos utilizando a massa reduzida da ref. [44].</i>	66
<i>Tabela 13: Parâmetros otimizados da CEP Rydberg para o sistema Cl_2 nos estados eletrônicos (3)1g, (2)2g, (4)0g + e (3)0u –</i>	67
<i>Tabela 14: Constantes espectroscópicas rovibracionais (em cm^{-1}) dos estados eletrônicos (3)1g, (2)2g, (4)0g + e (3)0u –. calculados via método DVR. Valores obtidos utilizando a massa reduzida da ref. [46] e em colchetes foram obtidos utilizando a massa reduzida da ref. [44].</i>	70
<i>Tabela 15: Constantes espectroscópicas rovibracionais (em cm^{-1}) dos estados eletrônicos (3)1g, (2)2g, (4)0g + e (3)0u –. calculados via método de Dunham. Valores obtidos utilizando a massa reduzida da ref. [46] e em colchetes foram obtidos utilizando a massa reduzida da ref. [44].</i>	70
<i>Tabela 16: Energias rovibracionais da molécula Cl_2 (em cm^{-1}) dos estados eletrônicos (3)1g, (2)2g, (4)0g + e (3)0u – Valores obtidos utilizando a massa reduzida da ref. [46] e em colchetes foram obtidos utilizando a massa reduzida da ref. [44].</i>	72
<i>Tabela 17: Parâmetros otimizados da CEP Rydberg para o sistema Cl_2 nos estados eletrônicos (1)3u, b': (2)2u, C: 51u e (4)0u –</i>	73
<i>Tabela 18: Constantes espectroscópicas rovibracionais (em cm^{-1}) dos estados eletrônicos (1)3u, b': (2)2u, C: 51u e (4)0u –. calculados via método DVR. Valores obtidos utilizando a massa reduzida da ref. [46] e em colchetes foram obtidos utilizando a massa reduzida da ref. [44].</i>	76
<i>Tabela 19: Constantes espectroscópicas rovibracionais (em cm^{-1}) dos estados eletrônicos (1)3u, b': (2)2u, C: 51u e (4)0u – calculados via método de Dunham. Os valores em colchetes foram obtidos utilizando a massa reduzida da referência [44].</i>	76
<i>Tabela 20: Energias rovibracionais da molécula Cl_2 (em cm^{-1}) dos estados eletrônicos.(1)3u, b': (2)2u, C: 51u e (4)0u –. Valores obtidos utilizando a massa reduzida da ref. [46] e em colchetes foram obtidos utilizando a massa reduzida da ref. [44].</i>	77

Sumário

Capítulo 1	1
1 Introdução.....	1
Capítulo 2	4
2 Fundamentação Teórica	4
2.1 O Problema Molecular.....	4
2.2 Superfície de Energia Potencial	12
2.2.1 Construção das Superfícies de Energia Potencial	12
2.2.2 Funções Analíticas	14
2.3 Equação de Schrödinger Nuclear	16
2.3.1 Problema de Dois Corpos	17
2.3.2 Problema de Força Central.....	22
2.3.3 Método Variacional	25
2.4 Método da Representação da Variável Discreta	28
2.4.1 Expansão da Solução $F(R_{12})$ em Funções de Base	29
2.4.2 Representação da Variável Discreta com Pontos Iguamente Espaçados	34
2.5 Cálculo das Constantes Espectroscópicas.....	37
2.5.1 Solução da Equação de Schrödinger Nuclear	37
2.5.2 Método de Dunham.....	44
Capítulo 3	46
3 Resultados e Discussões.....	46
3.1 Estados Eletrônicos X: $(1)0g +$, $A': (1)2u$, $A: (1)1u$, $B': (1)0u -$ e $B: (1)0u +$	47
3.2 Estados Eletrônicos $B'': (2)1u$, $(1)2g$, $a: (1)1g$ e $a': (2)0g +$	54
3.3 Estados Eletrônicos $(1)0g -$, $(2)1g$, $(3)1u$ e $(3)0g +$	61
3.4 Estados Eletrônicos $(3)1g$, $(2)2g$, $(4)0g +$ e $(3)0u -$	67
3.5 Estados Eletrônicos $(1)3u$, $b': (2)2u$, $C: 51u$ e $(4)0u -$	73
Capítulo 4	78
Conclusões e Perspectivas.....	78
Referências Bibliográficas	Erro! Indicador não definido.
Apêndice A - Fatores de Conversão.....	84
Apêndice B – Trabalhos Apresentados.....	86
Apêndice C – Artigos Publicados.....	87

Capítulo 1

1 Introdução

O campo da espectroscopia de moléculas diatômicas é bem antigo e amadurecido, porém ainda muito ativo, pois este tipo de estudo é um dos principais responsáveis pelo detalhado conhecimento que temos sobre a estrutura atômica e molecular. O estudo espectral dos sistemas químicos fornecem a “impressão digital” de átomos e moléculas, pois os efeitos da interação entre radiações eletromagnéticas com a matéria expõem o comportamento microscópico particular para cada sistema.

As propriedades espectroscópicas garantem informações valiosíssimas como geometria molecular, energias e dinâmica. Isto automaticamente demonstra a inestimável importância que o estudo espectroscópico tem tanto no campo teórico quanto experimental para diversos ramos da ciência como química analítica, ciências ambientais, astrofísica, biofísica e bioquímica [1]. Estas observações levam-nos a construir modelos que proporcionam a compreensão e a predição das propriedades do sistema atômico ou molecular de interesse que usualmente estão associados a conceitos e princípios da mecânica quântica. Todos estes aspectos importantes servem como um ensejo para o estudo detalhado destas propriedades no sistema molecular Cl_2 . O cloro molecular é um dos produtos químicos mais explorados pelas indústrias, já que é uma das poucas moléculas diatômicas que existem sob condições naturais. A molécula de Cl_2 é uma das principais moléculas diatômicas em que cálculos *ab initio* de estrutura eletrônica foram reportados na literatura [2, 3]. Devido a sua viabilidade de estudo computacional, sua importância nos processos atmosféricos e fotoquímicos, existem muitos estudos de estrutura eletrônica e dinâmica do Cl_2 tanto teóricos [4] quanto experimentais [5, 6]. Tudo isto, deve-se ao interesse atmosférico e ao meio ambiente [7], por ser um gás de processamento de plasma [8], e por ter aplicações de laser de gás ultravioleta [8, 9] o estudo da molécula Cl_2 é de grande interesse de químicos e físicos teóricos. Esta molécula tem ampla gama de aplicações, como agente de branqueamento de papel,

solventes clorados, purificação de água, e outros processos químicos, incluindo produtos farmacêuticos.

Para estudar as propriedades espectroscópicas e reativas é necessário alta precisão teórica no cálculo da curva de energia potencial, pois é uma condição indispensável para entender espectros e análise dos processos adiabáticos deste sistema molecular. Além disso, energias de dissociação precisas para os estados fundamental e excitados são importantes para a sua descrição termoquímica.

Do ponto de vista teórico, estudar estas propriedades espectroscópicas assim como qualquer outro objeto de estudo a nível atômico e molecular, exige resolver a Equação de Schrödinger do sistema molecular, ou melhor, estudar o comportamento dos núcleos e dos elétrons em uma molécula simultaneamente. Encontrar as soluções da equação de Schrödinger do sistema molecular é impraticável quando se tenta resolvê-la para o sistema completo (elétrons e núcleos) sendo inevitáveis as aproximações.

A solução da Equação de Schrödinger eletrônica para diversas configurações nucleares da molécula de Cl_2 foi realizada por Macedo e de Jong [10], que determinaram um conjunto de 46 energias eletrônicas em diferentes distâncias internucleares para o estado fundamental e 22 estados excitados do sistema molecular Cl_2 usando cálculos relativísticos de quatro componentes. As curvas de energia potencial (CEP) *ab initio* de todos os estados covalentes possíveis foram calculadas utilizando a aproximação RCOS-CI (*relativistic complete open shell configuration interaction*). Os autores também calcularam algumas constantes espectroscópicas (B_e , ω_e e $\omega_e x_e$), utilizando ajuste polinomial de ordem 15 (aproximação harmônica), mas não determinaram as energias rovibracionais do sistema relacionados. Desta forma, o objetivo deste trabalho foi calcular as energias rovibracionais usando as CEPs *ab initio* obtidas por Macedo e de Jong e calcular outras constantes espectroscópicas não determinadas por eles (como $\omega_e y_e$, γ_e e α_e). Cabe destacar que o estado fundamental e os quatro primeiros estados excitados da molécula de Cl_2 foram extensivamente estudados tanto experimental quanto teoricamente. Contudo, os demais estados excitados carecem de resultados experimentais para as suas constantes espectroscópicas e energias rovibracionais.

As curvas de energias potencial geradas a partir das energias eletrônicas foram ajustadas utilizando duas funções analíticas “*Bond Order*” generalizada e Rydberg de grau 10. Os parâmetros de ajuste foram otimizados utilizando métodos híbridos como GSA (*Generalized Simulated Annealing*) [11, 12], Gradiente Simplex [13], Levenberg-Marquardt [14, 15] e Powell [16]. Através destas formas analíticas as constantes espectroscópicas rovibracionais foram calculadas através de duas metodologias. A primeira, combina as soluções da equação de Schrödinger Nuclear obtidas via método da Representação da Variável Discreta com uma equação espectroscópica que relaciona estas soluções com as constantes espectroscópicas relacionadas à contribuição harmônica (ω_e), contribuição anarmônica ($\omega_e x_e$ e $\omega_e y_e$), constante rotacional (rotor rígido B_e) e constante de acoplamento roto-vibracional (α_e e γ_e). A segunda metodologia utiliza o método de Dunham que consiste basicamente na expansão da função analítica em uma série de Taylor e então relaciona-se as derivadas segunda, terceira e quarta em torno da distância internuclear de menor energia (R_e) com as constantes espectroscópicas ω_e , $\omega_e x_e$ e α_e .

O capítulo 2 desta dissertação é dedicado a um levantamento de fundamentação teórica utilizada no desenvolvimento deste trabalho. No capítulo 3 são apresentados as constantes espectroscópicas, os níveis de energia rovibracional e espectro rovibracional de cada estado eletrônico do sistema Cl_2 , e por fim, no capítulo 4 são apresentadas as conclusões sobre os resultados da dissertação e suas perspectivas. No apêndice B se faz um levantamento sobre alguns trabalhos originados do trabalho desta dissertação apresentados em alguns eventos de química teórica como o Simpósio Brasileiro de Química Teórica (SBQT), Simpósio de Estrutura Eletrônica e Dinâmica Molecular (SEEDMOL) e Congresso de Químicos Teóricos de Expressão Latina (QUITEL). No apêndice C está disponível uma parte dos resultados obtidos nesta dissertação que foram publicados no periódico *Journal of Molecular Modeling*.

Capítulo 2

2 Fundamentação Teórica

2.1 O Problema Molecular

Como o objeto de investigação é a molécula diatômica Cl_2 podemos considerar um sistema formado por dois núcleos de uma molécula diatômica qualquer como sendo representado através de coordenadas moleculares mostrado na Figura 1.

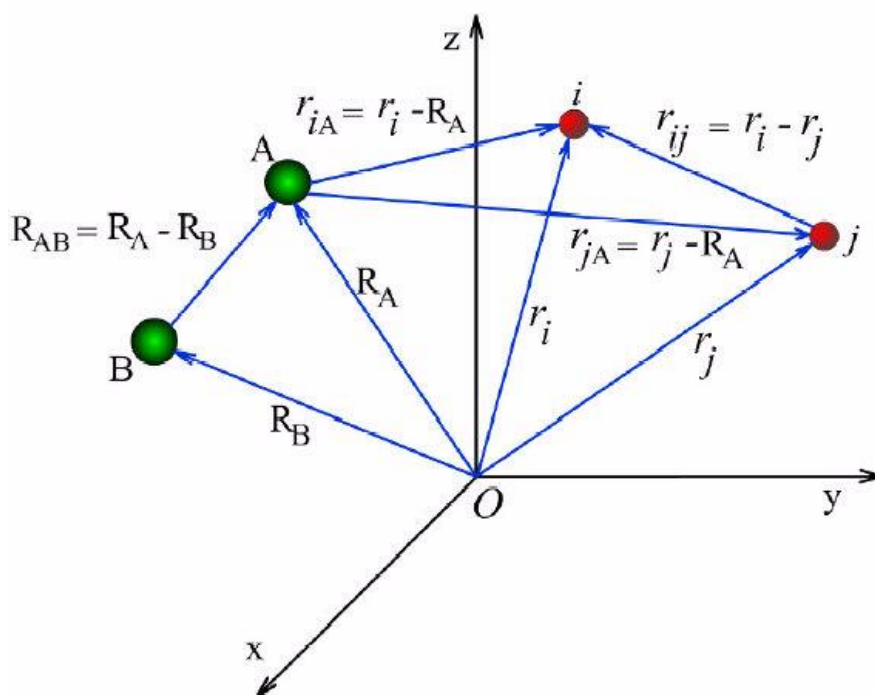


Figura 1: Representação do sistema de coordenadas molecular do sistema diatômico.

Os índices A e B se referem aos núcleos, enquanto i e j se referem aos elétrons, $R_{AB} = |\vec{R}_A - \vec{R}_B|$ é a distância entre os núcleos A e B, $r_{iA} = |\vec{r}_i - \vec{R}_A|$ é a distância entre o elétron i e o núcleo A e $r_{ij} = |\vec{r}_i - \vec{r}_j|$ é a distância entre os elétrons i e j.

O Hamiltoniano molecular não-relativístico e independente do tempo para esse sistema molecular é dado por:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{\hbar^2}{2M_A} \nabla_A^2 - \sum_{A=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_A e^2}{r_{Ai}} + \sum_{A=1}^{M-1} \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (2.1)$$

\hat{H} é um operador diferencial que depende do sistema estudado e fornece a energia total, E . Neste operador, m_e é a massa do elétron, M_A é a massa do núcleo, e é a carga elementar do elétron, Z_A e Z_B são as cargas dos núcleos A e B e \hbar é a constante de Planck reduzida ($\hbar = h/2\pi$).

Os termos do Hamiltoniano molecular são respectivamente: operador energia cinética dos elétrons, operador energia cinética dos núcleos, interação coulombiana entre os núcleos e os elétrons, interação coulombiana entre os núcleos e interação coulombiana entre os elétrons. Escrevendo em unidades atômicas ($\hbar = m_e = e = 1$), o operador Hamiltoniano, Eq.(2.1), pode ser escrito de maneira mais simples:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 - \sum_{A=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_A}{r_{Ai}} + \sum_{A=1}^{M-1} \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (2.2)$$

Esta equação pode ser escrita de maneira mais compacta através da notação de Born e Oppenheimer:

$$\hat{H} = \hat{T}_e(\mathbf{r}) + \hat{T}_N(\mathbf{R}) + \hat{V}_{eN}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) + \hat{V}_{NN}(\mathbf{R}) + \hat{V}_{ee}(\mathbf{r}). \quad (2.3)$$

Naturalmente, a equação de Schrödinger independente do tempo para um sistema diatômico qualquer é:

$$\hat{H}\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}). \quad (2.4)$$

Nesta equação $\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ representa a função de onda completa, que descreve as propriedades do sistema molecular como um todo. A equação de Schrödinger só possui soluções analíticas e exatas para alguns sistemas ideais como partícula na caixa, oscilador harmônico, rotor rígido e também o átomo de hidrogênio [18]. Sistemas mais complexos que os supracitados apresentam impraticabilidade na obtenção de soluções analíticas.

Consideraremos um teorema importante da mecânica quântica que pode tornar mais simples a resolução da Eq.(2.4). Se um hamiltoniano for separável sua autofunção total é um produto de autofunções dos termos individuais do hamiltoniano separado, e seu autovalor é a soma dos autovalores dos termos individuais do hamiltoniano separado. Para ilustrar este teorema vamos analisar a equação de Schrödinger para uma partícula confinada em uma caixa bidimensional (a partícula experimenta um potencial nulo no interior desta caixa e infinito nas extremidades) [19]. A equação de Schrödinger para uma partícula confinada em uma caixa bidimensional é dada por:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2 \psi(x, y)}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi(x, y)}{\partial y^2} \right) = E\psi(x, y). \quad (2.5)$$

Claramente o hamiltoniano está dividido em duas partes: uma que depende de x e outra que depende de y . Assim, é possível separar a função de onda total do sistema como um produto de duas funções de onda com dependência distinta, isto é,

$$\psi(x, y) = X(x)Y(y), \quad (2.6)$$

e pode-se aplicar uma separação de variáveis para resolver esta equação diferencial:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(Y(y) \frac{\partial^2 X(x)}{\partial x^2} + X(x) \frac{\partial^2 Y(y)}{\partial y^2} \right) = EX(x)Y(y). \quad (2.7)$$

Dividindo a Eq.(2.7) por $X(x)Y(y)$ obteremos duas equações diferenciais ordinárias tornando sua solução muito mais simples:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 X(x)}{dx^2} = E_x X(x) \quad (2.8)$$

e

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 Y(y)}{dy^2} = E_y Y(y). \quad (2.9)$$

Assim, a autofunção de $\hat{H}(x, y)$ é o produto das autofunções de $\hat{H}(x)$ e $\hat{H}(y)$ e o seu autovalor é a soma dos autovalores destes hamiltonianos, ou seja, $E = E_x + E_y$.

Podemos concluir que se o hamiltoniano não-relativístico, Eq.(2.2), for separável sua solução poderá ser simplificada da mesma forma como a partícula em uma caixa bidimensional. Entretanto, ao analisar a Eq.(2.2), aparece um termo que impede a separação das coordenadas eletrônicas e nucleares,

$$\hat{V}_{eN}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = - \sum_{A=1}^i \sum_{i=1}^N \frac{Z_A}{r_{iA}}, \quad (2.10)$$

e, conseqüentemente a autofunção total não pode ser escrita como $\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \phi(\mathbf{r})\chi(\mathbf{R})$. Devido à impossibilidade do desacoplamento na descrição dos movimentos eletrônicos e nucleares, devem-se utilizar aproximações para contornar este problema, dentre estas se destaca a aproximação de Born-Oppenheimer (ABO).

2.1.1 A Aproximação de Born-Oppenheimer

Explicitando o operador hamiltoniano Eq. (2.1) na equação de Schrödinger para o sistema diatômico, Eq. (2.4), temos:

$$\left[-\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 - \sum_{A=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_A}{r_{Ai}} + \sum_{A=1}^{M-1} \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \right] \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}). \quad (2.11)$$

Esta equação é praticamente impossível de ser solucionada, contudo, a chave para este problema reside na aproximação de Born-Oppenheimer. A ABO baseia-se no fato de que os núcleos são muito mais massivos que os elétrons ($m_p/m_e \sim 1840$). Portanto, os elétrons se movem muito mais rápido que os núcleos, e como uma boa

estimativa, considera-se os núcleos como estando fixos enquanto os elétrons executam seus movimentos. Classicamente, durante um período de movimento dos elétrons, a mudança na configuração nuclear é negligenciável [20].

A ABO é aplicada considerando o teorema adiabático, o qual afirma que se uma perturbação aplicada ao sistema for suficientemente lenta de modo que o sistema se adapte à sua nova condição, o seu autoestado é mantido. Assim, se a molécula movimenta-se lentamente pode-se considerar que os elétrons movem-se em um campo de núcleos fixos (assim, o movimento nuclear não acopla diferentes estados eletrônicos) [21].

Utilizando a aproximação adiabática podemos expandir a função de onda do sistema molecular levando em consideração que os núcleos atuam como parâmetros geométricos para o movimento eletrônico:

$$\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \phi(\mathbf{r}; \mathbf{R})\chi(\mathbf{R}), \quad (2.12)$$

onde $\phi(\mathbf{r}; \mathbf{R})$ representa a função de onda eletrônica que depende explicitamente das coordenadas eletrônicas, mas parametricamente das coordenadas nucleares. E $\chi(\mathbf{R})$ representa a função de onda nuclear, que descreve o movimento molecular.

Substituindo essa expansão na função de onda completa na Eq.(2.11), temos:

$$\left[-\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 - \sum_{A=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_A}{r_{Ai}} + \sum_{A=1}^{M-1} \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \right] \phi(\mathbf{r}; \mathbf{R})\chi(\mathbf{R}) = E\phi(\mathbf{r}; \mathbf{R})\chi(\mathbf{R}). \quad (2.13)$$

Distribuindo, obtêm-se:

$$\begin{aligned} & -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 [\phi(\mathbf{r}; \mathbf{R})\chi(\mathbf{R})] - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 [\phi(\mathbf{r}; \mathbf{R})\chi(\mathbf{R})] - \sum_{A=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_A}{r_{Ai}} \phi(\mathbf{r}; \mathbf{R})\chi(\mathbf{R}) + \\ & + \sum_{A=1}^{M-1} \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \phi(\mathbf{r}; \mathbf{R})\chi(\mathbf{R}) + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \phi(\mathbf{r}; \mathbf{R})\chi(\mathbf{R}) = E\phi(\mathbf{r}; \mathbf{R})\chi(\mathbf{R}). \end{aligned} \quad (2.14)$$

Desenvolvendo o termo:

$$\nabla_A^2[\phi(\mathbf{r}; \mathbf{R})\chi(\mathbf{R})] = [\nabla_A^2\phi(\mathbf{r}; \mathbf{R})]\chi(\mathbf{R}) + 2\nabla_A\phi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \cdot \nabla_A\chi(\mathbf{R}) + \phi(\mathbf{r}; \mathbf{R})[\nabla_A^2\chi(\mathbf{R})] \quad (2.15)$$

e de acordo com a aproximação adiabática $\nabla_A^2\phi(\mathbf{r}; \mathbf{R})$ e $\nabla_A\phi(\mathbf{r}; \mathbf{R})$ são muito pequenos, pois a função de onda eletrônica não sofre variação considerável para uma determinada configuração nuclear. Assim:

$$\nabla_A^2[\phi(\mathbf{r}; \mathbf{R})\chi(\mathbf{R})] \approx \phi(\mathbf{r}; \mathbf{R})[\nabla_A^2\chi(\mathbf{R})]. \quad (2.16)$$

Esta passagem representa, matematicamente, de maneira simplificada a aproximação de Born-Oppenheimer.

Substituindo (2.16) em (2.14), temos:

$$\begin{aligned} -\frac{1}{2}\chi(\mathbf{R}) \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 \phi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) - \phi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 \chi(\mathbf{R}) - \sum_{A=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_A}{r_{Ai}} \phi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \chi(\mathbf{R}) + \\ + \sum_{A=1}^{M-1} \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \phi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \chi(\mathbf{R}) + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \phi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \chi(\mathbf{R}) = E\phi(\mathbf{r}; \mathbf{R})\chi(\mathbf{R}). \end{aligned} \quad (2.17)$$

Podemos reescrever a Eq. (2.17) como:

$$\begin{aligned} -\phi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 \chi(\mathbf{R}) + \sum_{A=1}^{M-1} \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \phi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \chi(\mathbf{R}) - E\phi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \chi(\mathbf{R}) = \\ \frac{1}{2}\chi(\mathbf{R}) \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 \phi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) + \sum_{A=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_A}{r_{Ai}} \phi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \chi(\mathbf{R}) - \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \phi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \chi(\mathbf{R}). \end{aligned} \quad (2.18)$$

Dividindo a Eq. (2.18) por $\phi(\mathbf{r}; \mathbf{R})\chi(\mathbf{R})$, obtemos:

$$\begin{aligned} -\frac{1}{\chi(\mathbf{R})} \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 \chi(\mathbf{R}) + \sum_{A=1}^{M-1} \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} - E = \\ = \frac{1}{2\phi(\mathbf{r}; \mathbf{R})} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 \phi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) + \sum_{A=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_A}{r_{Ai}} - \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}}. \end{aligned} \quad (2.19)$$

Para que esta igualdade seja satisfeita, os dois lados devem ser iguais a uma constante que dependa de \mathbf{R} , digamos $-\epsilon(\mathbf{R})$:

$$\frac{1}{2\phi(\mathbf{r}; \mathbf{R})} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 \phi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) + \sum_{A=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_A}{r_{Ai}} - \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} = -\epsilon(\mathbf{R}) \quad (2.20)$$

e

$$-\frac{1}{\chi(\mathbf{R})} \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 \chi(\mathbf{R}) + \sum_{A=1}^{M-1} \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} - E = -\epsilon(\mathbf{R}). \quad (2.21)$$

Multiplicando a equação (2.20) por $-\phi(\mathbf{r}; \mathbf{R})$, e a equação (2.21) por $\chi(\mathbf{R})$, temos:

$$\left[-\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 \phi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) - \sum_{A=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_A}{r_{Ai}} + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \right] \phi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = \epsilon(\mathbf{R}) \phi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \quad (2.22)$$

e

$$\left[-\sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 \chi(\mathbf{R}) + \sum_{A=1}^{M-1} \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} - E \right] \chi(\mathbf{R}) = -\epsilon(\mathbf{R}) \chi(\mathbf{R}). \quad (2.23)$$

Considerando que a localização dos núcleos seja constante, como se estivessem fixos em uma configuração \mathbf{R}_a qualquer, obtemos:

$$\left[-\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_A}{r_{Ai}} + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \right] \phi(\mathbf{r}; \mathbf{R}_a) = \epsilon(\mathbf{R}_a) \phi(\mathbf{r}; \mathbf{R}_a). \quad (2.24)$$

O termo entre colchetes corresponde ao operador Hamiltoniano eletrônico, e a Eq.(2.24) representa a Equação de Schrödinger eletrônica, sendo $\epsilon(\mathbf{R}_a)$ a energia eletrônica e $\phi(\mathbf{r}; \mathbf{R}_a)$ a função de onda eletrônica para uma molécula de configuração fixa (\mathbf{R}_a).

A energia eletrônica é calculada para diversas configurações nucleares e então este conjunto de energias pode ser substituído na equação (2.23), resultando em:

$$\left[- \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 + \sum_{A=1}^{M-1} \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} + \epsilon(\mathbf{R}) \right] \chi(\mathbf{R}) = E(\mathbf{R}) \chi(\mathbf{R}). \quad (2.25)$$

Para cada configuração nuclear têm-se diferentes valores do termo

$$\sum_{A=1}^{M-1} \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} + \epsilon(\mathbf{R}),$$

o que representa a curva de energia potencial para o movimento nuclear. Isto significa que os núcleos se movem sob a ação de um campo médio produzido pelos elétrons da molécula.

A equação (2.25) é a Equação de Schrödinger Nuclear, cujas soluções descrevem aspectos da dinâmica molecular (translação, vibração e rotação), e pode ser escrita sucintamente como:

$$\left[- \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 + V(\mathbf{R}) \right] \chi(\mathbf{R}) = E(\mathbf{R}) \chi(\mathbf{R}). \quad (2.26)$$

onde

$$V(\mathbf{R}) = \sum_{A=1}^{M-1} \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} + \epsilon(\mathbf{R}) \quad (2.27)$$

é denominado como potencial efetivo que os núcleos estão sujeitos.

A principal característica da equação (2.26) é a sua dependência quanto aos autovalores do Hamiltoniano eletrônico ($\epsilon(\mathbf{R})$) junto às coordenadas nucleares que asseguram informações sobre o potencial de interação entre os núcleos e sobre a energia eletrônica.

Considerando que o objetivo central desta dissertação seja a obtenção das energias e constantes espectroscópicas rovibracionais do sistema molecular Cl_2 e, portanto, como dito anteriormente resolver a equação de Schrödinger nuclear para descrever estas propriedades, não será dedicado uma apresentação sobre o problema eletrônico, pois esta fatia do problema global e que fornece o potencial efetivo $V(\mathbf{R})$ sobre o qual os núcleos se movimentam foram obtidos por Macedo e de Jong [10].

2.2 Superfície de Energia Potencial

Uma superfície de energia potencial (SEP), ou no caso diatômico (Figura 2), curva de energia potencial (CEP) é uma função que representa o potencial efetivo para o movimento vibracional molecular ou colisões moleculares que depende das coordenadas internucleares [28].

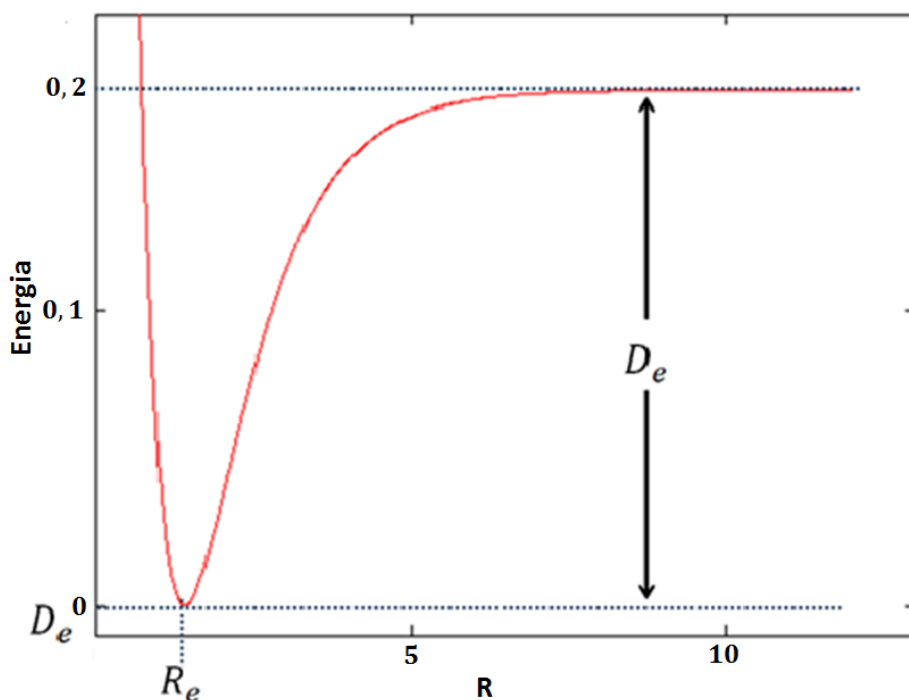


Figura 2: *Típica curva de energia potencial de moléculas diatômicas*

O conceito de superfície de energia potencial é a base para a descrição quântica e semiclassical de processos dinâmicos e tem como fundamentação teórica a diferença de massa entre o elétron e o núcleo, o que afeta velocidade com que estas entidades se deslocam no espaço. Esta diferença serve como justificativa para a representação adiabática do sistema molecular, ou seja, a função de onda eletrônica é calculada para núcleos fixos através da Aproximação de Born-Oppenheimer.

2.2.1 Construção das Superfícies de Energia Potencial

No Capítulo 2, seção 2.1, foi discutido que a escala temporal no qual elétrons e núcleos se movimentam e a consequente introdução de um potencial efetivo na descrição dos núcleos foi considerada primeiramente por M. Born e J. R. Oppenheimer.

Com a aproximação de Born-Oppenheimer é possível desacoplar os movimentos eletrônico e nuclear, e obtêm-se as equações de Schrödinger eletrônica (2.24) e nuclear (2.26). Podemos escrever a equação (2.26) como:

$$\hat{H}_n \chi(\mathbf{R}) = E_{total} \chi(\mathbf{R}) \quad (2.28)$$

em que

$$\hat{H}_n = - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 + V(\mathbf{R}). \quad (2.29)$$

é o operador Hamiltoniano nuclear. O termo $V(\mathbf{R})$ representa a energia potencial efetiva, para o movimento nuclear e é obtida a partir da solução da equação de Schrödinger eletrônica. Para descrever precisamente os fenômenos de interesse, é preciso obter energias eletrônicas para todas as configurações nucleares possíveis, estas energias são conhecidas como curvas de energia potencial, no caso de moléculas de dois núcleos.

Resolver a equação de Schrödinger eletrônica para todas as configurações é praticamente impossível, o que se faz rotineiramente é encontrar as energias eletrônicas para um conjunto menor de configurações nucleares, e então se ajusta uma forma analítica sobre estes pontos. Não foi objetivo deste trabalho a obtenção das energias eletrônicas da molécula de Cl_2 de forma que utilizamos as energias calculadas anteriormente por Macedo e de Jong [10].

Após a obtenção das energias, deve-se descrever a curva de energia potencial como uma função analítica. Como a curva de energia potencial (CEP) apresenta comportamento bem distinto em diferentes regiões, as funções analíticas devem ser altamente flexíveis. Para atender esta exigência, a função deve conter uma grande quantidade de parâmetros ajustáveis, pois a CEP possui diferentes características no espaço de configurações nucleares. A qualidade das propriedades dinâmicas

calculadas para a molécula de Cl₂ via equação de Schrödinger nuclear é altamente atrelada à qualidade da CEP obtida para este e qualquer outro sistema estudado. Uma CEP aceitável deve possuir entre outras características:

- reproduzir com exatidão, os estados rovibracionais do sistema diatômico, tanto na região de contato como de dissociação;
- representar o potencial com exatidão nas regiões de forte interação onde se dispõe de informações teóricas e experimentais;
- comportamento fisicamente aceitável, nas interações onde não se dispõe de dados experimentais;
- conectar de modo suave as zonas assintóticas com as regiões de forte interação (mínimo e repulsão).

Existem diversas funções que são empregadas no ajuste de curvas de energia potencial de moléculas diatômicas, dentre elas pode-se destacar duas que foram utilizadas nesta dissertação: polinômios em coordenadas de ordem de ligação (Bond Order) [29] e Rydberg generalizada [30].

2.2.2 Funções Analíticas

A escolha do tipo de função analítica empregada no ajuste da curva *ab initio* para cada estudo é feita através de testes, ou seja, realizam-se testes ajustando as funções à curva de energia potencial do sistema diatômico e verifica-se qual fornece os menores erros globais (χ^2) e menores erros ponto a ponto no ajuste, objetivando a obtenção de propriedades dinâmicas acuradas. De posse da CEP que melhor se ajustou a todos os pontos, é necessário verificar sua qualidade através da precisão dos resultados de suas propriedades físico-químicas, que podem ser testadas através da resolução da parte nuclear da equação de Schrödinger.

2.2.2.1 Polinômios em coordenadas Bond Order Generalizada

Linus Pauling introduziu o conceito de ordem de ligação (BO) como um parâmetro para classificar a força de ligação de uma molécula diatômica [31]. A ordem de ligação entre dois átomos é definida por:

$$\eta_{AB} = e^{-\beta_{AB}\rho} \quad (2.30)$$

onde

$$\rho = (R_{AB} - R_e). \quad (2.31)$$

em que R_{AB} é a distância entre o átomo A e B , R_e é a distância de equilíbrio e β_{AB} é um parâmetro relacionado com a força de interação entre os átomos. Nesta definição, quando a separação entre os átomos é igual a distância de equilíbrio ($R_{AB} = R_e$), a ordem de ligação é igual a unidade ($\eta_{AB} = 1$). Ao afastar os átomos, a ordem de ligação vai tender a zero no limite de uma separação infinita. Se os átomos se aproximarem, a ordem de ligação irá aumentar até o valor limite de $e^{\beta_{AB}R_e}$. Isto nos mostra que as interações internucleares no espaço Bond Order estão confinadas no intervalo de zero a $e^{\beta_{AB}R_e}$.

A função em coordenadas Bond Order é um polinômio de ordem N escrito como uma combinação de exponenciais e é dado por:

$$V(R_{AB}) = -D_e \sum_{j=1}^N c_j \eta_j \quad (2.32)$$

onde D_e é a energia de dissociação da molécula diatômica e c_j são coeficientes do polinômio a serem ajustados.

Neste trabalho foi utilizada no ajuste de algumas curvas a função analítica em coordenadas BO generalizada (qBO) de grau 10, que é dada por:

$$V(|c_j|, q, \rho, \beta) = \sum_{i=1}^{10} c_i (\exp_q(-\beta\rho))^i \quad (2.33)$$

onde

$$\exp_q(-\beta\rho) = [1 - (1 - q)\beta\rho]^{\frac{1}{1-q}} \quad (2.34)$$

é chamada de função q-exponencial [32], que é uma generalização da função exponencial convencional de acordo com a definição de Euler baseada na estatística de Tsallis [33]. No caso particular em que q se aproxima de 1 a função exponencial de Euler é recuperada. O polinômio Bond Order é de grau 10, c_i , β e q são parâmetros ajustáveis.

2.2.2.2 Polinômios em coordenadas físicas de Rydberg

Outra forma funcional utilizada para representar as CEPs do sistema diatômico Cl_2 é a função de Rydberg de grau 10. Esta forma é dada por:

$$V_R = -D_e \left[1 + \sum_{i=1}^{10} c_i (R - R_e)^i \right] e^{-c_1(R - R_e)} \quad (2.35)$$

Nesta função D_e é a energia de dissociação do sistema diatômico, c_i são coeficientes ajustáveis, R é separação internuclear e R_e é a separação de equilíbrio (comprimento de ligação).

Neste trabalho estes coeficientes foram otimizados utilizando o método de Powell [12].

2.3 Equação de Schrödinger Nuclear

Como já discutido a curva de energia potencial é obtida através da resolução da equação de Schrödinger eletrônica para várias configurações nucleares. Estas

soluções podem ser ajustadas por uma forma analítica (qBO, Rydberg, Morse, entre outras).

Superada esta etapa, é possível resolver a equação de Schrödinger nuclear para estudar a dinâmica e obter as propriedades de interesse. Para isto podemos representar o sistema diatômico através de um sistema de coordenadas mais conveniente. Devido sua simplicidade, usaremos coordenadas relativas ao centro de massa de moléculas diatômicas.

2.3.1 Problema de Dois Corpos

O estudo rovibracional de moléculas diatômicas em um estado eletrônico ligado pode ser largamente simplificado, pois podemos tratar o problema unidimensionalmente. A Figura 3 representa um sistema de dois corpos formado pelos núcleos de uma molécula diatômica:

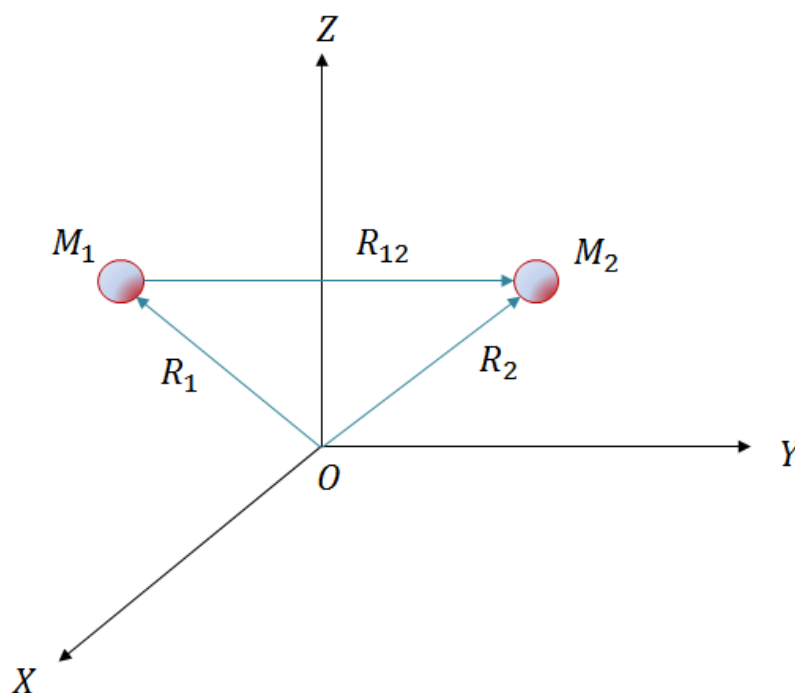


Figura 3: Representação de dois núcleos (M_1 e M_2) em coordenadas cartesianas.

Na representação exposta na Figura 3: M_1 e M_2 , \mathbf{R}_1 e \mathbf{R}_2 , e \mathbf{R}_{12} são as massas dos núcleos 1 e 2, nas posições 1 e 2 em relação à origem, e a posição do núcleo 1 em relação ao núcleo 2, respectivamente.

O Hamiltoniano clássico para este sistema é e a soma das energias cinéticas dos dois núcleos e o potencial de interação entre as partículas, isto é,

$$H = \frac{1}{2M_1} \mathbf{P}_1 \cdot \mathbf{P}_1 + \frac{1}{2M_2} \mathbf{P}_2 \cdot \mathbf{P}_2 + V(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2) \quad (2.36)$$

onde $\mathbf{P}_1 = M_1 \dot{\mathbf{R}}_1$ e $\mathbf{P}_2 = M_2 \dot{\mathbf{R}}_2$ são respectivamente, os momentos lineares dos núcleos 1 e 2. A posição do centro de massa R_{CM} do sistema diatômico e a posição relativa aos núcleos são dadas por:

$$\mathbf{R}_{CM} = \frac{M_1 \mathbf{R}_1 + M_2 \mathbf{R}_2}{M_1 + M_2} \quad (2.37)$$

e

$$\mathbf{R}_{12} = \mathbf{R}_2 - \mathbf{R}_1. \quad (2.38)$$

Reescrevendo as posições dos núcleos 1 e 2 (\mathbf{R}_{12}) em termos da posição do centro de massa (\mathbf{R}_{CM}), temos:

$$\mathbf{R}_1 = \mathbf{R}_{CM} - \frac{M_2}{M_1 + M_2} \mathbf{R}_{12} \quad (2.39)$$

$$\mathbf{R}_2 = \mathbf{R}_{CM} + \frac{M_1}{M_1 + M_2} \mathbf{R}_{12} \quad (2.40)$$

Escrevendo a energia cinética K dos núcleos no sistema de coordenadas fixas no laboratório, temos:

$$K = \frac{1}{2} M_1 \dot{\mathbf{R}}_1 \cdot \dot{\mathbf{R}}_1 + \frac{1}{2} M_2 \dot{\mathbf{R}}_2 \cdot \dot{\mathbf{R}}_2. \quad (2.41)$$

Substituindo (2.39) e (2.40) em (2.41), obtemos:

$$K = \frac{1}{2M} \mathbf{P}_{CM} \cdot \mathbf{P}_{CM} + \frac{1}{2\mu} \mathbf{P}_{12} \cdot \mathbf{P}_{12} \quad (2.42)$$

onde surge naturalmente a definição de massa reduzida $\mu = M_1 M_2 / M_1 + M_2$ do sistema e $M = M_1 + M_2$ é a massa total. Na Eq. (2.42) fizemos $\mathbf{P}_{CM} = M \dot{\mathbf{R}}_{CM}$ e $\mathbf{P}_{12} = \mu \dot{\mathbf{R}}_{12}$.

Podemos escrever o hamiltoniano clássico do sistema diatômico levando em consideração que neste tipo de sistema o potencial depende apenas da distância entre os núcleos, obtendo:

$$H = \frac{1}{2M} \mathbf{P}_{CM} \cdot \mathbf{P}_{CM} + \frac{1}{2\mu} \mathbf{P}_{12} \cdot \mathbf{P}_{12} + V(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2). \quad (2.43)$$

Podemos escrever a Eq.(2.43) modificando as variáveis dinâmicas da mecânica clássica com o seus correspondentes na mecânica quântica não-relativística [35], temos, em unidades atômicas:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2M} \nabla_{CM}^2 - \frac{1}{2\mu} \nabla_{12}^2 + V(\mathbf{R}_{12}) \quad (2.44)$$

Podemos escrever a Eq. (2.44) de forma sucinta, como:

$$\hat{H} = \hat{H}_{CM} + \hat{H}_{int} \quad (2.45)$$

onde

$$\hat{H}_{CM} = -\frac{1}{2M} \nabla_{CM}^2 \quad (2.46)$$

representa o operador hamiltoniano do centro de massa que descreve o movimento da molécula como um todo (translação). E a outra parte do hamiltoniano é dado por:

$$\hat{H}_{int} = -\frac{1}{2\mu}\nabla_{12}^2 + V(\mathbf{R}_{12}). \quad (2.47)$$

A Eq.(2.47) representa o operador hamiltoniano da posição relativa entre os núcleos, ou seja, representa os movimentos internos (rotação e vibração).

A equação de Schrödinger nuclear independente do tempo para o problema diatômico é dado por:

$$[\hat{H}_{CM} + \hat{H}_{int}]\chi(\mathbf{R}_{CM}, \mathbf{R}_{12}) = E\chi(\mathbf{R}_{CM}, \mathbf{R}_{12}). \quad (2.48)$$

O Hamiltoniano nuclear é separado, logo a função de onda nuclear pode ser escrita como:

$$\chi(\mathbf{R}_{CM}, \mathbf{R}_{12}) = \sigma_{int}(\mathbf{R}_{12})\varphi(\mathbf{R}_{CM}). \quad (2.49)$$

Substituindo (2.49) em (2.48), temos:

$$[\hat{H}_{CM} + \hat{H}_{int}]\sigma_{int}(\mathbf{R}_{12})\varphi(\mathbf{R}_{CM}) = E\sigma_{int}(\mathbf{R}_{12})\varphi(\mathbf{R}_{CM}) \quad (2.50)$$

Distribuindo, temos:

$$\sigma_{int}(\mathbf{R}_{12})\hat{H}_{CM}\varphi(\mathbf{R}_{CM}) + \varphi(\mathbf{R}_{CM})\hat{H}_{int}\sigma(\mathbf{R}_{12}) = E\sigma_{int}(\mathbf{R}_{12})\varphi(\mathbf{R}_{CM}). \quad (2.51)$$

Dividindo a Eq. (2.51) por $\sigma_{int}(\mathbf{R}_{12})\varphi(\mathbf{R}_{CM})$, temos:

$$\frac{1}{\varphi(\mathbf{R}_{CM})}\hat{H}_{CM}\varphi(\mathbf{R}_{CM}) + \frac{1}{\sigma_{int}(\mathbf{R}_{12})}\hat{H}_{int}\sigma(\mathbf{R}_{12}) = E. \quad (2.52)$$

Para que esta igualdade seja satisfeita cada termo do primeiro membro deve ser igual a uma constante e quando somadas forneçam a energia, ou seja, $E = E_{trans} + E_{int}$.

O termo E_{trans} representa a energia do movimento de translação da molécula, e E_{int} representa a energia devido ao movimento de um núcleo em relação ao outro (movimentos internos).

A partir da Eq. (2.52) pode-se chegar a duas outras equações desacopladas. Levando em consideração a partição da energia total, obtêm-se:

$$\hat{H}_{CM}\varphi(\mathbf{R}_{CM}) = E_{trans}\varphi(\mathbf{R}_{CM}) \quad (2.53)$$

$$\hat{H}_{int}\sigma(\mathbf{R}_{12}) = E_{int}\sigma(\mathbf{R}_{12}). \quad (2.54)$$

Para resolver a equação de Schrödinger nuclear (2.50) deve-se alternativamente resolver as Eqs.(2.53) e (2.54). A Eq.(2.53) é semelhante à equação de Schrödinger de uma partícula livre, que para resolver deve-se confinar esta partícula em uma caixa de tamanho L , com potencial nulo exceto nas extremidades. Suas soluções são conhecidas e são dadas (caixa unidimensional) por [22]:

$$\varphi(R_{CM}) = \sqrt{\frac{2}{L}} \text{sen}\left(\frac{n\pi x}{L}\right) \quad (2.55a)$$

$$E_{trans} = \frac{n^2\pi^2}{8ML^2} \quad (2.55b)$$

onde $n = 1, 2, 3, \dots$

Considerando que a molécula diatômica não experimenta nenhuma força externa, a energia de translação é constante e podemos por simplicidade adotar $E_{trans} = 0$. Desta forma a energia total dependerá apenas dos movimentos internos, ou seja, $E = E_{int}$.

Resta descrever os movimentos internos do sistema diatômico (Eq.(2.54)), pois são estes que descrevem a vibração e a rotação que é a parte mais importante, pois o interesse do trabalho são as energias e as constantes espectroscópicas rovibracionais.

2.3.2 Problema de Força Central

Como o problema do movimento de translação já está resolvido, podemos considerar que a molécula não translada no espaço e fixar o centro de massa do diátomo na origem de um novo sistema de coordenadas (Figura 4).

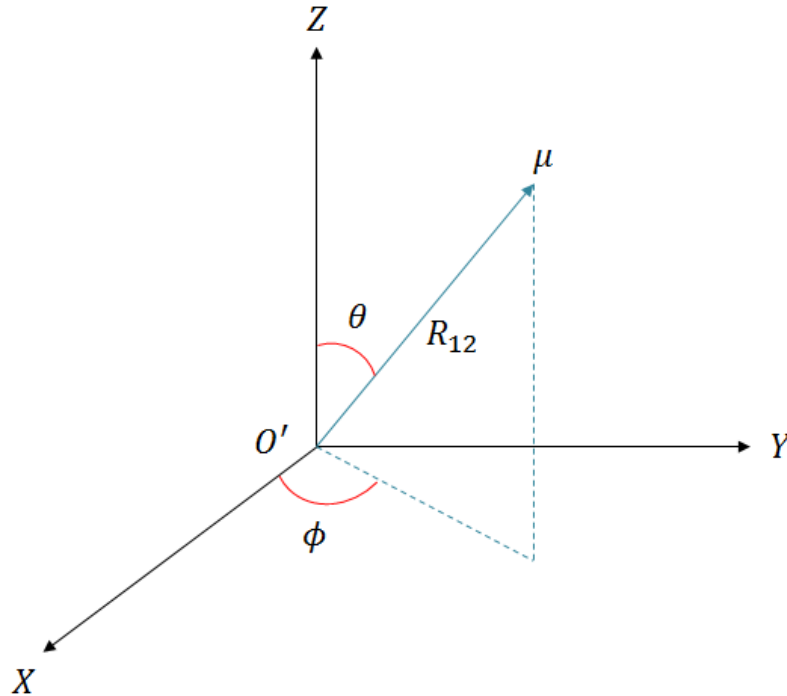


Figura 4: O sistema de coordenadas se move com o centro de massa da molécula. O' é a origem do sistema, onde está fixado o centro de massa, μ é a massa reduzida, θ e ϕ representam a orientação em relação à $O'XYZ$, do vetor R_{12} .

Explicitando o hamiltoniano \hat{H}_{int} , na Eq. (2.54), temos:

$$-\frac{1}{2\mu} \nabla_{12}^2 \sigma_{int}(\mathbf{R}_{12}) + V(\mathbf{R}_{12}) \sigma_{int}(\mathbf{R}_{12}) = E_{int} \sigma_{int}(\mathbf{R}_{12}). \quad (2.56)$$

Como o potencial de interação entre os núcleos depende apenas da distância entre eles, temos um problema de força central, que é caracterizada por uma magnitude que depende somente da distância R_{12} e que é dirigida ao longo do vetor que caracteriza esta distância [36]. Assim o potencial $V(\mathbf{R}_{12})$ apresenta simetria

esférica, o que mostra que é mais frutífero tratarmos o problema através de coordenadas esféricas [20, 22]. Assim, a Eq. (2.56) se torna:

$$-\frac{1}{2\mu} \left[\frac{\partial^2}{\partial \mathbf{R}_{12}^2} + \frac{2}{\mathbf{R}_{12}} \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_{12}} - \frac{\hat{L}^2}{\mathbf{R}_{12}^2} - 2\mu V(\mathbf{R}_{12}) \right] \sigma_{int}(\mathbf{R}_{12}) = E_{int} \sigma_{int}(\mathbf{R}_{12}) \quad (2.57)$$

onde

$$\hat{L}^2 = -\frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin\theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) - \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2}. \quad (2.58)$$

Nota-se que o potencial $V(\mathbf{R}_{12})$ não depende das variáveis angulares, e, portanto, o hamiltoniano pode ser separado em uma parte com dependência radial (\mathbf{R}_{12}) e outra com dependência angular (θ e ϕ). A função de onda $\sigma_{int}(\mathbf{R}_{12})$ pode ser escrita como:

$$\sigma_{int}(\mathbf{R}_{12}) = \psi(\mathbf{R}_{12}) Y_l^m(\theta, \phi) \quad (2.59)$$

onde $Y_l^m(\theta, \phi)$ são os harmônicos esféricos, autofunções do operador \hat{L}^2 .

Substituindo (2.59) em (2.57), temos:

$$\begin{aligned} -\frac{1}{2\mu} \left[\frac{\partial^2}{\partial \mathbf{R}_{12}^2} + \frac{2}{\mathbf{R}_{12}} \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_{12}} - \frac{\hat{L}^2}{\mathbf{R}_{12}^2} - 2\mu V(\mathbf{R}_{12}) \right] \psi(\mathbf{R}_{12}) Y_l^m(\theta, \phi) \\ = E_{int} \psi(\mathbf{R}_{12}) Y_l^m(\theta, \phi) \end{aligned} \quad (2.60)$$

Distribuindo no operador, temos:

$$\begin{aligned} -\frac{1}{2\mu} \left[Y_l^m(\theta, \phi) \frac{d^2 \psi(\mathbf{R}_{12})}{d\mathbf{R}_{12}^2} + \frac{2Y_l^m(\theta, \phi)}{\mathbf{R}_{12}} \frac{d\psi(\mathbf{R}_{12})}{d\mathbf{R}_{12}} - \psi(\mathbf{R}_{12}) \frac{\hat{L}^2 Y_l^m(\theta, \phi)}{\mathbf{R}_{12}^2} \right. \\ \left. - 2\mu Y_l^m(\theta, \phi) V(\mathbf{R}_{12}) \psi(\mathbf{R}_{12}) \right] = E_{int} \psi(\mathbf{R}_{12}) Y_l^m(\theta, \phi) \end{aligned} \quad (2.61)$$

onde as derivadas parciais foram substituídas por derivadas ordinárias, devido à separação da função de onda interna (Eq. (2.59)).

Como $\hat{L}^2 Y_l^m(\theta, \phi) = J(J+1)Y_l^m(\theta, \phi)$, onde $J(J+1)$ são os autovalores dos esféricos harmônicos [18], temos:

$$-\frac{1}{2\mu} \left[Y_l^m(\theta, \phi) \frac{d^2 \psi(\mathbf{R}_{12})}{d\mathbf{R}_{12}^2} + \frac{2Y_l^m(\theta, \phi)}{\mathbf{R}_{12}} \frac{d\psi(\mathbf{R}_{12})}{d\mathbf{R}_{12}} - \psi(\mathbf{R}_{12}) \frac{J(J+1)Y_l^m(\theta, \phi)}{\mathbf{R}_{12}^2} - 2\mu Y_l^m(\theta, \phi) V(\mathbf{R}_{12}) \psi(\mathbf{R}_{12}) \right] = E_{int} \psi(\mathbf{R}_{12}) Y_l^m(\theta, \phi) \quad (2.62)$$

Dividindo a Eq. (2.62) por $Y_l^m(\theta, \phi)$, temos:

$$-\frac{1}{2\mu} \left[\frac{d^2 \psi(\mathbf{R}_{12})}{d\mathbf{R}_{12}^2} + \frac{2}{\mathbf{R}_{12}} \frac{d\psi(\mathbf{R}_{12})}{d\mathbf{R}_{12}} - \frac{J(J+1)\psi(\mathbf{R}_{12})}{\mathbf{R}_{12}^2} - 2\mu V(\mathbf{R}_{12}) \psi(\mathbf{R}_{12}) \right] = E_{int} \psi(\mathbf{R}_{12}) \quad (2.63)$$

Notadamente, a equação de Schrödinger nuclear se restringiu a um problema unidimensional, que depende apenas da separação internuclear R_{12} . Em algumas situações como teoria do espalhamento e espectroscopia esta situação é comum, e se a função de onda depende somente da parte radial, $\psi = \psi(\mathbf{R}_{12})$, propõe-se a seguinte substituição:

$$F(\mathbf{R}_{12}) = \mathbf{R}_{12} \psi(\mathbf{R}_{12}). \quad (2.64)$$

Fazendo esta substituição na Eq.(2.63), temos:

$$-\frac{1}{2\mu} \frac{d^2 F(\mathbf{R}_{12})}{d\mathbf{R}_{12}^2} + \left[\frac{J(J+1)}{2\mu \mathbf{R}_{12}^2} + V(\mathbf{R}_{12}) \right] F(\mathbf{R}_{12}) = E_{int} F(\mathbf{R}_{12}) \quad (2.65)$$

ou

$$-\frac{1}{2\mu} \frac{d^2 F(\mathbf{R}_{12})}{d\mathbf{R}_{12}^2} + V_{ef}(\mathbf{R}_{12}) F(\mathbf{R}_{12}) = E_{int} F(\mathbf{R}_{12}) \quad (2.66)$$

onde

$$V_{ef}(\mathbf{R}_{12}) = \frac{J(J+1)}{2\mu R_{12}^2} + V(\mathbf{R}_{12}) \quad (2.67)$$

é denominado de potencial efetivo, e é composto pela curva de energia potencial (unidimensional) e do potencial determinado pelo estado rotacional, e para cada molécula diatômica a expressão é a mesma sendo caracterizado pelo número quântico rotacional J , e sua massa reduzida μ .

A Eq.(2.66) é o problema unidimensional ao qual o sistema de dois núcleos se reduziu, e é a equação de Schrödinger nuclear que deve ser solucionada para determinarmos completamente a função de onda nuclear $\chi(\mathbf{R}_{CM}, \mathbf{R}_{12})$ da Eq.(2.49). Como esta equação não possui solução analítica é necessário utilizar métodos de aproximação desta solução e para isso, será utilizado o método variacional.

2.3.3 Método Variacional

O método variacional de Rayleigh-Ritz é uma aplicação do princípio variacional e é aplicável ao espectro de um operador hermitiano e é equivalente à formulação matricial $\mathbf{Hc} = \mathbf{Ec}$ [21].

Para aplicar o método variacional multiplica-se a Eq.(2.66) por $F^*(\mathbf{R}_{12})$ e integrando em relação a R_{12} , encontra-se:

$$\begin{aligned} -\frac{1}{2\mu} \int_0^\infty F^*(\mathbf{R}_{12}) \frac{d^2 F(\mathbf{R}_{12})}{dR_{12}^2} dR_{12} + \int_0^\infty F^*(\mathbf{R}_{12}) V_{ef}(\mathbf{R}_{12}) F(\mathbf{R}_{12}) dR_{12} = \\ = \int_0^\infty F^*(\mathbf{R}_{12}) E_{int} F(\mathbf{R}_{12}) dR_{12}. \end{aligned} \quad (2.68)$$

Se integrarmos por partes o primeiro termo do primeiro membro da Eq.(2.68), e admitindo que a função de onda $F(\mathbf{R}_{12})$ está normalizada, obtêm-se:

$$\frac{1}{2\mu} \int_0^\infty \frac{dF^*(\mathbf{R}_{12})}{dR_{12}} \frac{dF(\mathbf{R}_{12})}{dR_{12}} dR_{12} + \int_0^\infty F^*(\mathbf{R}_{12}) V_{ef}(\mathbf{R}_{12}) F(\mathbf{R}_{12}) dR_{12} = E_{int}, \quad (2.69)$$

onde na integração por partes do primeiro membro foram consideradas as condições de contorno das funções de onda, isto é, $F(\mathbf{R}_{12})$ vai a zero quando os núcleos estão separados por $\mathbf{R}_{12} = \infty$ e $\mathbf{R}_{12} = 0$. Nesta consideração a função de onda radial é $F(\infty) = F(0) = 0$.

No método variacional a solução $F(\mathbf{R}_{12})$ pode ser representada como uma combinação de n funções $f_j(\mathbf{R}_{12})$, linearmente independentes e de quadrado integrável [37]. Assim, a solução $F(\mathbf{R}_{12})$ pode ser escrita como:

$$F(\mathbf{R}_{12}) \approx \sum_{j=1}^n c_j f_j(\mathbf{R}_{12}), \quad (2.70)$$

onde c_j são os coeficientes da expansão a serem determinados, e $f_j(\mathbf{R}_{12})$ são funções de base conhecidas.

Substituindo (2.70) em (2.69), temos:

$$\begin{aligned} \frac{1}{2\mu} \int_0^\infty \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n c_i^* c_j \frac{df_i^*(\mathbf{R}_{12})}{d\mathbf{R}_{12}} \frac{df_j(\mathbf{R}_{12})}{d\mathbf{R}_{12}} d\mathbf{R}_{12} \\ + \int_0^\infty \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n c_i^* c_j f_i^*(\mathbf{R}_{12}) V_{ef}(\mathbf{R}_{12}) f_j(\mathbf{R}_{12}) = E_{int} \end{aligned} \quad (2.71)$$

Considerando que as séries das integrais de (2.71) sejam convergentes, podemos reescrever a Eq.(2.71) como a soma das integrais:

$$\begin{aligned} \frac{1}{2\mu} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n c_i^* c_j \int_0^\infty \frac{df_i^*(\mathbf{R}_{12})}{d\mathbf{R}_{12}} \frac{df_j(\mathbf{R}_{12})}{d\mathbf{R}_{12}} d\mathbf{R}_{12} \\ + \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n c_i^* c_j \int_0^\infty f_i^*(\mathbf{R}_{12}) V_{ef}(\mathbf{R}_{12}) f_j(\mathbf{R}_{12}) = E_{int} \end{aligned} \quad (2.72)$$

A Eq. (2.72) pode ser escrita na forma matricial da seguinte forma:

$$[c_1^* \ c_2^* \ \dots \ c_n^*] \mathbf{K} \begin{bmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \\ c_n \end{bmatrix} + [c_1^* \ c_2^* \ \dots \ c_n^*] \mathbf{V} \begin{bmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \\ c_n \end{bmatrix} = E_{int}. \quad (2.73)$$

Escrevendo a Eq.(2.73) de forma condensada, obtêm-se:

$$[c_1^* \ c_2^* \ \dots \ c_n^*] \mathbf{H} \begin{bmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \\ c_n \end{bmatrix} = E_{int} \quad (2.74)$$

onde $\mathbf{H} = \mathbf{K} + \mathbf{V}$ é a matriz hamiltoniana, com \mathbf{K} e \mathbf{V} representando a matriz energia cinética e potencial, respectivamente.

As matrizes energia cinética e potencial são dadas por:

$$\mathbf{K} = \begin{bmatrix} \frac{1}{2\mu} \int_0^\infty \frac{df_1^*(\mathbf{R}_{12})}{d\mathbf{R}_{12}} \frac{df_1(\mathbf{R}_{12})}{d\mathbf{R}_{12}} d\mathbf{R}_{12} & \dots & \frac{1}{2\mu} \int_0^\infty \frac{df_1^*(\mathbf{R}_{12})}{d\mathbf{R}_{12}} \frac{df_n(\mathbf{R}_{12})}{d\mathbf{R}_{12}} d\mathbf{R}_{12} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{1}{2\mu} \int_0^\infty \frac{df_n^*(\mathbf{R}_{12})}{d\mathbf{R}_{12}} \frac{df_1(\mathbf{R}_{12})}{d\mathbf{R}_{12}} d\mathbf{R}_{12} & \dots & \frac{1}{2\mu} \int_0^\infty \frac{df_n^*(\mathbf{R}_{12})}{d\mathbf{R}_{12}} \frac{df_n(\mathbf{R}_{12})}{d\mathbf{R}_{12}} d\mathbf{R}_{12} \end{bmatrix} \quad (2.75a)$$

e

$$\mathbf{V} = \begin{bmatrix} \int_0^\infty f_1^*(\mathbf{R}_{12}) V_{ef}(\mathbf{R}_{12}) f_1(\mathbf{R}_{12}) d\mathbf{R}_{12} & \dots & \int_0^\infty f_1^*(\mathbf{R}_{12}) V_{ef}(\mathbf{R}_{12}) f_n(\mathbf{R}_{12}) d\mathbf{R}_{12} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \int_0^\infty f_n^*(\mathbf{R}_{12}) V_{ef}(\mathbf{R}_{12}) f_1(\mathbf{R}_{12}) d\mathbf{R}_{12} & \dots & \int_0^\infty f_n^*(\mathbf{R}_{12}) V_{ef}(\mathbf{R}_{12}) f_n(\mathbf{R}_{12}) d\mathbf{R}_{12} \end{bmatrix}. \quad (2.75b)$$

Através do método variacional, o problema de encontrar a função de onda $F(\mathbf{R}_{12})$ da parte radial da equação de Schrödinger nuclear foi transformado em um problema de encontrar um conjunto otimizado de coeficientes c_j [37]. E na Eq.(2.75) temos um problema de diagonalização de matriz. A Eq. (2.74) pode ser escrita como:

$$\mathbf{c}^\dagger \mathbf{H} \mathbf{c} = E_{int} \quad (2.76)$$

onde \mathbf{c}^\dagger representa a matriz transposta conjugada da matriz dos coeficientes \mathbf{c} :

$$\mathbf{c} = \begin{bmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \\ c_n \end{bmatrix}. \quad (2.77)$$

Multiplicando a Eq.(2.76) por \mathbf{c} , pela esquerda, temos:

$$\mathbf{c}\mathbf{c}^\dagger\mathbf{H}\mathbf{c} = E_{int}\mathbf{c}. \quad (2.78)$$

Como $\mathbf{c}\mathbf{c}^\dagger = \mathbf{I}$, onde \mathbf{I} é a matriz identidade, a Eq.(2.78) pode ser escrita como:

$$\mathbf{H}\mathbf{c} = E_{int}\mathbf{c}. \quad (2.79)$$

Representando por \mathbf{c}^α o autovetor correspondente ao autovalor E_{int}^α , que é o valor esperado do hamiltoniano do estado $F_\alpha(\mathbf{R}_{12})$, e introduzindo a matriz \mathbf{C} dos autovetores, definida como $C_{i\alpha} = c_i^\alpha$ ($i, \alpha = 1, 2, \dots, n$), e a matriz \mathbf{E} dos autovalores, definida como $E_{\alpha\beta} = E_{int}^\alpha \delta_{\alpha\beta}$ ($\alpha, \beta = 1, 2, \dots, n$), pode-se reescrever a Eq. (2.79) como:

$$\mathbf{H}\mathbf{C} = \mathbf{E}\mathbf{C}. \quad (2.80)$$

A Eq.(2.79) fornece uma única solução $F(\mathbf{R}_{12})$, e a Eq.(2.80) fornece n soluções $F_\alpha(\mathbf{R}_{12}) \approx \sum_{j=1}^n c_j^\alpha f_j(\mathbf{R}_{12})$.

2.4 Método da Representação da Variável Discreta

A equação de Schrödinger não pode ser resolvida exatamente para sistemas com mais de uma partícula, o que torna necessário introduzir aproximações e técnicas numéricas que busquem estas soluções de forma precisa. Uma destas técnicas é o método da representação da variável discreta (DVR, do inglês: *Discrete Variable Representation*) que teve como um dos pioneiros o pesquisador Light e colaboradores [38] e se apresenta como uma ferramenta para resolver problemas

quânticos tanto para estados estacionários como para sistemas com dependência temporal. Nesta dissertação este método é aplicado na obtenção dos autovalores e autofunções da equação de Schrödinger do movimento dos núcleos unidimensional.

2.4.1 Expansão da Solução $F(\mathbf{R}_{12})$ em Funções de Base

O método DVR é baseado na expansão da função de onda em um conjunto de base ortonormal $\Phi_i(\mathbf{R}_i)$; $i = 1, \dots, N$ e a utilização de regras de quadratura para computar as integrais envolvidas [39]. Estas funções de base tem a seguinte propriedade:

$$\Phi_j(R_k) = \delta_{jk} \quad (j, k = 1, 2, \dots, n). \quad (2.81)$$

As funções de base contínuas são indexadas em valores discretos das variáveis numa grade de pontos no espaço das coordenadas R_k (quadratura gaussiana). R_k representam os pontos da quadratura gaussiana onde as funções de base serão avaliadas.

Expandindo a solução $F(\mathbf{R}_{12})$ como uma combinação de funções de base $\Phi_j(\mathbf{R})$, omitindo a indexação \mathbf{R}_{12} para não carregar a notação, temos:

$$F(\mathbf{R}_{12}) \approx \sum_{j=1}^N c_j \Phi_j(\mathbf{R}) \quad (2.82)$$

onde c_j são os coeficientes da expansão a serem determinados, e as funções representam a discretização da variável \mathbf{R} .

Essas funções discretizadas são obtidas a partir de um conjunto de funções primitivas contínuas, que são conhecidas, associando a estas uma quadratura gaussiana.

Podemos escrever $\Phi_j(\mathbf{R})$ como a projeção de Φ_j sobre \mathbf{R} com a seguinte notação:

$$\Phi_j(\mathbf{R}) = \langle \mathbf{R} | \Phi_j \rangle. \quad (2.83)$$

Inserindo na Eq.(2.83) o projetor das funções de base $f_j(R)$ definido como:

$$\hat{P}_{f_i} = |f_i\rangle\langle f_i|, \quad (2.84)$$

este projetor tem como propriedade a relação de completudeza:

$$\sum_i \hat{P}_{f_i} = \sum_i |f_i\rangle\langle f_i| = \mathbf{I} \quad (2.85)$$

onde \mathbf{I} é o operador identidade. A Eq.(2.83) pode ser escrita da seguinte forma:

$$\Phi_j(\mathbf{R}) = \sum_{i=1}^n \langle \mathbf{R} | f_i \rangle \langle f_i | \Phi_j \rangle. \quad (2.86)$$

Podemos reescrever a Eq. (2.86) utilizando a mesma lógica seguida na Eq. (2.83). Assim, obtêm-se:

$$\Phi_j(\mathbf{R}) = \sum_{i=1}^n f_i(\mathbf{R}) \langle f_i | \Phi_j \rangle. \quad (2.87)$$

As integrais dos elementos da matriz $\langle f_i | \Phi_j \rangle$ podem ser calculados através de quadraturas gaussianas, da seguinte maneira:

$$\langle f_i | \Phi_j \rangle \approx \sum_{k=1}^n \omega_k f_i^*(R_k) \Phi_j. \quad (2.88)$$

Substituindo a Eq. (2.88) na Eq. (2.87), temos:

$$\Phi_j(\mathbf{R}) = \sum_{i=1}^n \sum_{k=1}^n f_i(\mathbf{R}) \omega_k f_i^*(R_k) \Phi_j(R_k) \quad (2.89)$$

Como as funções de base $\Phi_j(R_k)$ são ortogonais (Eq.(2.81), obtêm-se:

$$\Phi_j(\mathbf{R}) = \omega_j \sum_{i=1}^n f_i(\mathbf{R}) f_i^*(\mathbf{R}_k). \quad (2.90)$$

Escolhendo um dado ponto R_j da quadratura gaussiana, temos:

$$\Phi_j(\mathbf{R}_j) = \omega_j \sum_{i=1}^n f_i(\mathbf{R}_j) f_i^*(\mathbf{R}_j). \quad (2.91)$$

Se as funções de base estiverem normalizadas, teremos:

$$1 = \omega_j \sum_{i=1}^n f_i(\mathbf{R}_j) f_i^*(\mathbf{R}_j). \quad (2.92)$$

O peso associado a cada ponto da quadratura é dado por:

$$\omega_j = \frac{1}{\sum_{i=1}^n f_i(\mathbf{R}_j) f_i^*(\mathbf{R}_j)} \quad (2.93)$$

As funções de base $\Phi_j(\mathbf{R})$ para qualquer ponto na quadratura não estão normalizadas, e para isto, podemos utilizar a substituição:

$$\bar{\Phi}_j(\mathbf{R}) = \lambda_j \Phi_j(\mathbf{R}) \quad (2.94)$$

onde λ_j são as constantes de normalização [40].

As funções de base normalizadas $\bar{\Phi}_j(\mathbf{R})$ devem satisfazer a seguinte condição:

$$\langle \bar{\Phi}_j | \bar{\Phi}_j \rangle = 1. \quad (2.95)$$

Assim, substituindo a Eq.(2.94) na Eq.(2.95), temos:

$$\lambda_j^2 \langle \Phi_j | \Phi_j \rangle = 1. \quad (2.96)$$

Utilizando a regra de quadratura na Eq.(2.96), temos:

$$\lambda_j^2 \sum_{k=1}^n \omega_k \Phi_j^*(R_k) \Phi_j(R_k) = 1. \quad (2.97)$$

Pela Eq.(2.81), novamente utiliza-se a ortogonalidade das funções primitivas $\Phi_j(R_k)$, temos:

$$\lambda_j^2 \omega_j = 1. \quad (2.98)$$

Obtém-se, desta forma, a constante de normalização das funções de base:

$$\lambda_j = \frac{1}{\sqrt{\omega_j}}. \quad (2.99)$$

Substituindo a Eq.(2.90) e (2.99) na Eq. (2.94), obtemos a função de base discretizada e normalizada $\bar{\Phi}_j(\mathbf{R})$:

$$\bar{\Phi}_j = \sqrt{\omega_j} \sum_{i=1}^n f_i(\mathbf{R}) f_i^*(\mathbf{R}_j). \quad (2.100)$$

Utilizando a função de base normalizada, podemos reescrever a expansão da solução $F(\mathbf{R}_{12})$ (Eq. (2.82)), temos:

$$F(\mathbf{R}_{12}) \approx \sum_{j=1}^n c_j \bar{\Phi}_j(\mathbf{R}). \quad (2.101)$$

Substituindo a Eq. (2.101) na Eq. (2.69), e repetindo o procedimento utilizado na Eq. (2.69), obtemos a matriz energia potencial em termos das representações da variável discreta:

$$\mathbf{V} = \begin{bmatrix} \int_0^{\infty} \bar{\Phi}_1^*(\mathbf{R}) V_{ef}(\mathbf{R}_{12}) \bar{\Phi}_1(\mathbf{R}) d(\mathbf{R}) & \cdots & \int_0^{\infty} \bar{\Phi}_1^*(\mathbf{R}) V_{ef}(\mathbf{R}_{12}) \bar{\Phi}_n(\mathbf{R}) d(\mathbf{R}) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \int_0^{\infty} \bar{\Phi}_n^*(\mathbf{R}) V_{ef}(\mathbf{R}_{12}) \bar{\Phi}_1(\mathbf{R}) d(\mathbf{R}) & \cdots & \int_0^{\infty} \bar{\Phi}_n^*(\mathbf{R}) V_{ef}(\mathbf{R}_{12}) \bar{\Phi}_n(\mathbf{R}) d(\mathbf{R}) \end{bmatrix} \quad (2.102)$$

Para calcular s elementos da matriz energia potencial utiliza-se quadraturas gaussianas na Eq. (2.102), obtêm-se:

$$\mathbf{V} = \begin{bmatrix} \sum_{k=1}^n \bar{\Phi}_1^*(R_k) V_{ef}(R_k) \bar{\Phi}_1(R_k) \omega_k & \cdots & \sum_{k=1}^n \bar{\Phi}_1^*(R_k) V_{ef}(R_k) \bar{\Phi}_n(R_k) \omega_k \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \sum_{k=1}^n \bar{\Phi}_n^*(R_k) V_{ef}(R_k) \bar{\Phi}_1(R_k) \omega_k & \cdots & \sum_{k=1}^n \bar{\Phi}_n^*(R_k) V_{ef}(R_k) \bar{\Phi}_n(R_k) \omega_k \end{bmatrix} \quad (2.103)$$

Levando em consideração que as funções de base são ortogonais, isto é, $\bar{\Phi}_j(R_k) = \delta_{jk}$, na Eq. (2.103), obtêm-se:

$$\mathbf{V} = \begin{bmatrix} \sum_{k=1}^n \bar{\Phi}_1^*(R_k) V_{ef}(R_k) \bar{\Phi}_1(R_k) \omega_k & \cdots & 0 \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & \cdots & \sum_{k=1}^n \bar{\Phi}_n^*(R_k) V_{ef}(R_k) \bar{\Phi}_n(R_k) \omega_k \end{bmatrix} \quad (2.104)$$

A matriz energia potencial \mathbf{V} é diagonal, uma das principais características do método DVR. A escolha de boas funções de base é fundamental na solução numérica da equação de Schrödinger, pois o método é baseado na diagonalização

da matriz hamiltoniana, que tem sua dimensão determinada pelo número de funções de base utilizadas.

2.4.2 Representação da Variável Discreta com Pontos Igualmente Espaçados

A matriz do operador energia cinética pode ser obtida através de quadratura gaussiana com pontos igualmente espaçados [41]. Como o sistema quântico que estamos lidando é apenas a parte radial da equação de Schrödinger nuclear, o problema é de natureza unidimensional pode-se, então, considerar o sistema restrito em um intervalo $[a, b]$, de modo que cada ponto da quadratura gaussiana é dado por:

$$R_i = a + \frac{(b-a)}{N} i, \quad (2.105)$$

onde $i = 1, 2, \dots, N - 1$, e considerando que a função de base seja nula nas extremidades, sugere fortemente que podemos utilizar a funções de onda de uma partícula em uma caixa como funções de base [42]:

$$f_n(R) = \sqrt{\frac{2}{b-a}} \text{sen} \left[\frac{n\pi(R-a)}{b-a} \right] \quad (2.106)$$

onde $n = 1, 2, \dots, N - 1$. Podemos obter os elementos de matriz do operador energia cinética fazendo:

$$T_{ij} = \langle R_i | \hat{T} | R_j \rangle \quad (2.107)$$

onde \hat{T} é o operador diferencial energia cinética, dado por:

$$\hat{T} = -\frac{1}{2\mu} \frac{d^2}{dR^2} \quad (2.108)$$

Inserindo a relação de completeza entre as autofunções de uma partícula em uma caixa na Eq.(2.107), temos:

$$T_{ij} = \sum_{n=1}^{N-1} \langle R_i | \hat{T} | f_n \rangle \langle f_n | R_j \rangle \quad (2.109)$$

A representação da variável discreta do operador T_{ij} pode ser escrita explicitando o operador energia cinética \hat{T} , na Eq. (2.109), temos:

$$T_{ij} = -\frac{1}{2\mu} \frac{(b-a)}{N} \sum_{n=1}^{N-1} \frac{d^2 f_n(R_i)}{dR^2} f_n(R_j). \quad (2.110)$$

Utilizando a Eq.(2.106) em (2.110), temos:

$$T_{ij} = -\frac{1}{2\mu} \frac{(b-a)}{N} \frac{2}{(b-a)} \sum_{n=1}^{N-1} \left\{ \frac{d^2}{dR^2} \left(\text{sen} \left[\frac{n\pi(R_j - a)}{b-a} \right] \right) \right\} \text{sen} \left[\frac{n\pi(R_i - a)}{b-a} \right]. \quad (2.111)$$

A derivada segunda da função $f_n(R_i)$ é dada por:

$$\frac{d^2}{dR^2} \left(\text{sen} \left[\frac{n\pi(R_j - a)}{b-a} \right] \right) = -\left(\frac{n\pi}{(b-a)} \right)^2 \text{sen} \left[\frac{n\pi(R_j - a)}{b-a} \right]. \quad (2.112)$$

Substituindo Eq.(2.112) na Eq.(2.111), temos:

$$T_{ij} = \frac{1}{2\mu} \left(\frac{\pi}{(b-a)} \right)^2 \frac{2}{N} \sum_{n=1}^{N-1} n^2 \text{sen} \left[\frac{n\pi(R_j - a)}{b-a} \right] \text{sen} \left[\frac{n\pi(R_i - a)}{b-a} \right] \quad (2.113)$$

Pela Eq.(2.105) $(R_i - a) = \frac{(b-a)}{N} i$ e analogamente para $(R_j - a)$, podemos substitui-los na Eq. (2.113), temos:

$$T_{ij} = \frac{1}{2\mu} \left(\frac{\pi}{(b-a)} \right)^2 \frac{2}{N} \sum_{n=1}^{N-1} n^2 \text{sen} \left(\frac{n\pi j}{N} \right) \text{sen} \left(\frac{n\pi i}{N} \right) \quad (2.114)$$

que é a representação da variável discreta da matriz energia cinética.

A soma em n da Eq.(2.114) pode ser feita analiticamente. Primeiro considera-se o caso em que $j \neq 1$. O produto dos senos dentro da soma pode ser reescrito como:

$$\text{sen}\left(\frac{n\pi j}{N}\right)\text{sen}\left(\frac{n\pi i}{N}\right) = \frac{1}{2}[\cos(nA) - \cos(nB)] \quad (2.115)$$

onde

$$A = \frac{\pi(j-i)}{N} \quad (2.116a)$$

$$B = \frac{\pi(j+i)}{N} \quad (2.117b)$$

Podemos reescrever a soma dos cossenos como:

$$\sum_{n=1}^{N-1} n^2 \cos(nA) = -\frac{\partial^2}{\partial A^2} \text{Re} \sum_{n=1}^{N-1} e^{inA} \quad (2.118)$$

onde consideramos apenas a parte real da soma e i representa o número imaginário.

A soma $\sum_{n=1}^{N-1} e^{inA}$ representa uma progressão geométrica, que somando de $n = 1$ à $N - 1$ nos leva à $e^{iNA} - e^{iA}/e^{iA} - 1$. O cálculo não é demonstrado mas com algumas relações trigonométricas, obtêm-se:

$$\text{Re} \sum_{n=1}^{N-1} e^{inA} = -\frac{1}{2} + \frac{1}{2} \frac{\text{sen}(NA - A/2)}{\text{sen}(A/2)} \quad (2.119)$$

Utilizando as Eqs. (2.115), (2.118) e (2.119), obtêm-se:

$$T_{ij} = \frac{1}{2\mu} \frac{1}{(b-a)^2} \frac{\pi^2}{2} \left(\frac{1}{\text{sen}^2 \left[\frac{\pi(j-i)}{2N} \right]} - \frac{1}{\text{sen}^2 \left[\frac{\pi(j+i)}{2N} \right]} \right) \quad (2.120)$$

No caso em que $i = j$, obtêm-se:

$$T_{ij} = \frac{1}{2\mu} \frac{1}{(b-a)^2} \frac{\pi^2}{2} \left(\frac{(2N^2 + 1)}{3} - \frac{1}{\text{sen}^2 \left[\frac{\pi i}{N} \right]} \right) \quad (2.121)$$

Além de diagonalizar o potencial da matriz hamiltoniana, o método DVR possui esta outra grande vantagem: os elementos da matriz energia cinética podem ser obtido analiticamente, com expressões simples dadas pelas Eqs.(2.120) e (2.121).

2.5 Cálculo das Constantes Espectroscópicas

Para determinar as constantes espectroscópicas rovibracionais, utilizamos duas diferentes metodologias. Os dois métodos requerem um conjunto de energias em função da distância e uma função analítica para representar o potencial. O primeiro método utiliza as soluções da equação de Schrödinger nuclear (2.90) e uma equação espectroscópica para as energias rovibracionais. A segunda metodologia compara a equação espectroscópica com a forma analítica da curva de energia potencial escrita como uma série de Taylor próximo à posição de equilíbrio R_e .

2.5.1 Solução da Equação de Schrödinger Nuclear

Vimos anteriormente que na Aproximação de Born-Oppenheimer a energia interna E_{int} é particionada em:

$$E_{int} = E_{ele} + E_{vib} + E_{rot} \quad (2.122)$$

que é a soma das contribuições eletrônicas, vibracionais e rotacionais.

A energia eletrônica não possui uma forma definida, sendo necessária a utilização de uma função analítica para descrevê-la para cada caso particular:

$$E_{ele} = \epsilon(R) \quad (2.123)$$

A energia vibracional e rotacional possuem expressões bem definidas como:

$$E_{vib} = \hbar\sqrt{k/\mu}\left(v + \frac{1}{2}\right), k = (d^2V(R)/dR^2)_{R=R_e}, v = 0, 1, 2, \dots \quad (2.1424)$$

e

$$E_{rot} = \frac{\hbar^2 J(J+1)}{2\mu R_e^2}, J = 0, 1, 2, \dots \quad (2.125)$$

Estas equações são uma descrição aproximada dos aspectos quânticos de moléculas diatômicas. Vejamos como estas expressões descrevem o espectro deste tipo de sistema molecular.

2.5.1.1 Espectro Rotacional

A rotação de moléculas diatômicas pode ser aproximada por um sistema ideal denominado rotor rígido, a qual assume que a revolução de uma molécula de massa μ ocorre com uma separação internuclear fixa igual à distância de equilíbrio R_e . Embora a molécula vibre e rotacione simultaneamente, a amplitude vibracional é pequena se comparado com a distância de equilíbrio (comprimento de ligação), de forma que considerar a separação internuclear como fixa é uma boa aproximação.

Quando se obtém a solução da equação de Schrödinger para um rotor rígido, as energia permitidas são:

$$E_J = \frac{\hbar^2 J(J+1)}{2I} \quad (2.126)$$

onde, $J = 0, 1, 2, \dots$ e $I = \mu R_e^2$ é o momento de inércia do sistema molecular.

As regras de seleção para transições induzidas por dipolo elétrico para o rotor rígido diz que as transições permitidas são apenas para os estados rotacionais adjacentes, ou seja, $\Delta J = \pm 1$. Se a molécula diatômica possuir momento dipolo

elétrico permanente (moléculas heteronucleares), pode-se observar espectros de emissão e absorção [43]. A emissão de radiação é devido à rotação do dipolo elétrico e a absorção da radiação é produzida pela interação desse dipolo com o campo elétrico da radiação incidente. Estas características é que dão origem ao chamado espectro puramente rotacional, logo a molécula de Cl₂ não possui um espectro puramente rotacional.

A diferença de energia entre dois níveis rotacionais é dada por:

$$\Delta E = E_{J+1} - E_J = \frac{h^2}{4\pi^2 I} (J + 1) \quad (2.127)$$

Em termos de frequência, através da condição de frequência de Bohr $\Delta E = h\nu$, temos:

$$\nu = 2B(J + 1) \quad (2.128)$$

onde $B = h/8\pi^2 I$ é a constante rotacional.

De acordo com a Eq.(2.128) nota-se que o modelo de um rotor rígido para moléculas diatômicas prevê que o espectro rotacional consiste em uma série de linhas igualmente espaçadas com separação $2B$. Contudo, uma molécula diatômica não é verdadeiramente um rotor rígido, devido às vibrações simultâneas ainda que de pequena amplitude. Consequentemente, o espaçamento das linhas espectrais de rotação não são exatamente constantes.

Esta discrepância pode ser atenuada, considerando que se a molécula rotaciona com maior energia (J aumentando), as forças centrífugas fazem com que a ligação sofra pequenos estiramentos. Se este efeito for considerado, a energia é dada por:

$$E_J = BJ(J + 1) - DJ^2(J + 1)^2 \quad (2.129)$$

onde $D = 4B^3/\omega_e^2$ é chamado de constante de distorção centrífuga e é muito menor do que B .

2.5.1.2 Espectro Vibracional

O movimento vibracional de uma molécula diatômica pode ser modelado por um oscilador harmônico. As soluções fisicamente bem comportadas da equação de Schrödinger para o oscilador harmônico podem ser obtidas somente se a energia é restrita a valores discretos, dados por:

$$E_v = hc\omega_e \left(v + \frac{1}{2} \right) \quad (2.130)$$

onde $v = 0, 1, 2, \dots$, e ω_e é a frequência vibracional fundamental.

Uma molécula diatômica pode sofrer transições de um estado vibracional para outro cuja frequência observada satisfaz a condição de frequência de Bohr. As regras de seleção para transições induzidas por dipolo elétrico para o oscilador harmônico permite transições somente entre estados adjacentes, ou seja, $\Delta v = \pm 1$. Essa regra de seleção é aplicável a todos os modos normais de vibração. Moléculas reais não se comportam como osciladores harmônicos ideais, assim, em alguns casos, pode ser detectado também transições $\Delta v = \pm 2, \pm 3, \pm 4, \dots$

Essas transições fazem parte da chamada *espectroscopia harmônica*, de difícil detecção por que essas transições são mais fracas do que para os modos normais de vibração.

A diferença de energia entre dois níveis adjacentes é dado por:

$$\Delta E = E_{v+1} - E_v = hc\omega_e. \quad (2.131)$$

Como sucessivos estados de energia do oscilador harmônico são separados pela mesma energia, este modelo prediz que o espectro vibracional consiste em apenas uma linha espectral cuja frequência é dada por ω_e que para moléculas diatômicas está na região do infravermelho [44]. Esta aproximação só é eficaz para os estados vibracionais mais baixos, pois para distâncias internucleares fora da separação de equilíbrio o espaçamento entre os níveis se aproxima cada vez mais devido à anarmonicidade da curva de energia potencial (Figura 2).

O potencial de Morse que não possui base teórica é formulado empiricamente para ser aplicado na descrição tanto da parte harmônica quanto da anarmônica da CEP. Este potencial é dado por:

$$V(R) = D_e(1 - e^{\beta(R-R_e)})^2 \quad (2.132)$$

onde D_e é a energia de dissociação, β determina se o potencial é de curto ou longo alcance.

Expandindo em série de Taylor o termo exponencial da Eq. (2.132) em torno de $R = R_e$ e utilizando uma aproximação em primeira ordem, temos:

$$V(R) = D_e\beta^2(R - R_e)^2 \quad (2.133)$$

Utilizando este potencial na equação de Schrödinger para o oscilador harmônico, obtêm-se os seguintes autovalores:

$$E_v = \left(v + \frac{1}{2}\right) hc\omega_e - hc\omega_e x_e \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 + \left(v + \frac{1}{2}\right)^3 hc\omega_e y_e + \dots \quad (2.134)$$

onde $\omega_e x_e$ e $\omega_e y_e$ são constantes anarmônicas de vibração do sistema diatômico.

Escrevendo em unidades (cm^{-1}) a Eq. (2.134), temos:

$$E_v = \left(v + \frac{1}{2}\right) \omega_e - \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 \omega_e x_e + \left(v + \frac{1}{2}\right)^3 \omega_e y_e + \dots \quad (2.135)$$

Com esta correção o espaçamento entre os níveis diminui quando os estados vibracionais estão mais elevados. Para estados vibracionais próximo da distância de equilíbrio o espaçamento entre os níveis é muito próximo aos dados pela Eq.(2.131), pois as correções anarmônicas são pequenas se comparadas à ω_e .

2.5.1.3 Espectro Rovibracional

Sabe-se que os movimentos vibracionais e rotacionais não ocorrem separadamente (Figura 5), dando origem a uma estrutura fina nas bandas vibracionais, de modo que os formalismos utilizados nas duas últimas subseções não descrevem este acoplamento entre rotação e vibração. O espectro rovibracional pode dar mais informações do que o de rotação pura, pois se pode determinar não só as distâncias interatômicas no estado vibracional fundamental ($v = 0$) como também estas distâncias para os estados vibracionais excitados ($v = 1, 2, \dots$).

Se estes movimentos estão acoplados o modelo mais simples para estudar o espectro rovibracional seria utilizar o modelo do oscilador harmônico com o modelo de um rotor rígido, considerando o hamiltoniano do sistema diatômico é composto pelas duas contribuições, ou seja, $\hat{H}_{rov} = \hat{H}_{vib} + \hat{H}_{rot}$. Desta forma seus autovalores é a soma dos autovalores individuais do hamiltoniano separado. Temos então:

$$E_{rov}(v, J) = \omega_e \left(v + \frac{1}{2} \right) + B_e J(J + 1) \quad (2.136)$$

onde $B_e = \hbar^2 / 2Ihc$, é a constante rotacional de equilíbrio.

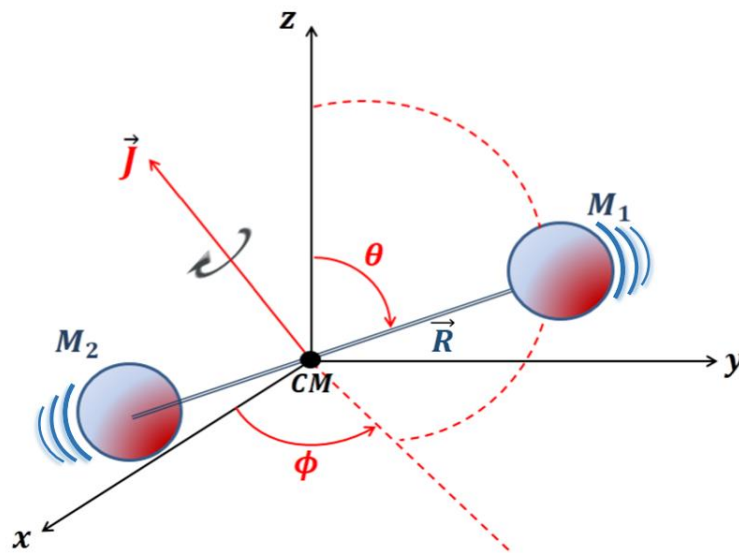


Figura 5: Molécula diatômica vibrando e girando em torno de seu eixo que passa pelo centro de massa CM . $\vec{R} = |\vec{R}_1 - \vec{R}_2|$ é a distância entre os dois núcleos de massa M_1 e M_2 e \vec{J} é o momento angular associado à rotação perpendicular ao eixo internuclear.

O acoplamento rovibracional surge quando a molécula está em rotação, mas a distância internuclear $R - R_e$ sofre oscilações e essas oscilações dependem da função de onda vibracional e do número quântico v . A constante rotacional leva em conta essas oscilações na definição de momento de inércia. Portanto, B_e possui uma dependência de v , que pode ser representada como uma perturbação, e expandindo em torno de $(v + 1/2)$, temos:

$$B_v = B_e - \alpha_e \left(v + \frac{1}{2} \right) + \gamma_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 + \dots \quad (2.137)$$

em que B_v é a correção vibracional da constante rotacional, α_e e γ_e são denominadas constantes de acoplamento rovibracionais.

A energia rovibracional de um determinado nível (v, J) deve considerar todas as contribuições vibracionais (harmônicas e anarmônicas) e rotacionais (rígida e não rígida). Obtêm-se:

$$E_{v,J} = \left(v + \frac{1}{2} \right) \omega_e - \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 \omega_e x_e + \left(v + \frac{1}{2} \right)^3 \omega_e y_e + \dots + \left[B_e - \alpha_e \left(v + \frac{1}{2} \right) + \gamma_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 + \dots \right] J(J + 1) + \dots \quad (2.138)$$

Numa primeira aproximação, as constantes espectroscópicas foram calculadas combinando as energias rovibracionais $E_{v,J}$ obtidas a partir da solução da equação de Schrödinger nuclear (Eq.(2.66)) e a Eq.(2.138). Nesta dissertação, as soluções da equação de Schrödinger nuclear foram obtidas utilizando o método DVR. Desta combinação, podem-se obter equações fechadas para as constantes espectroscópicas, como segue:

$$\begin{aligned}
\omega_e &= \frac{1}{24} [14(E_{1,0} - E_{0,0}) - 93(E_{2,0} - E_{0,0}) + 23(E_{3,0} - E_{1,0})] \\
\omega_e x_e &= \frac{1}{4} [13(E_{1,0} - E_{0,0}) - 11(E_{2,0} - E_{0,0}) + 3(E_{3,0} - E_{1,0})] \\
\omega_e y_e &= \frac{1}{6} [3(E_{1,0} - E_{0,0}) - 3(E_{2,0} - E_{0,0}) + 3(E_{3,0} - E_{1,0})] \\
\alpha_e &= \frac{1}{8} [-12(E_{1,1} - E_{0,1}) + 4(E_{2,1} - E_{0,1}) + 4\omega_e - 23y_e] \\
\gamma_e &= \frac{1}{8} [-2(E_{1,1} - E_{0,1}) + (E_{2,1} - E_{0,1}) + 2\omega_e x_e - 9\omega_e y_e]
\end{aligned} \tag{2.139}$$

As constantes espectroscópicas também podem ser obtidas através do método de Dunham, como será apresentado na próxima subseção.

2.5.2 Método de Dunham

A segunda metodologia adotada na obtenção das constantes espectroscópicas é o método de Dunham que é baseado em fórmulas derivadas da teoria da perturbação [45], no qual o potencial (forma analítica) é expandido em uma série de Taylor, em torno da distância de equilíbrio R_e :

$$\begin{aligned}
V(R) = V(R_e) + \frac{1}{2!} \left(\frac{d^2V}{dR^2} \right) (R - R_e)^2 + \frac{1}{3!} \left(\frac{d^3V}{dR^3} \right) (R - R_e)^3 + \\
+ \frac{1}{4!} \left(\frac{d^4V}{dR^4} \right) (R - R_e)^4 + C
\end{aligned} \tag{2.140}$$

Podemos reescrever a Eq. (2.140) de forma mais simples:

$$V(\rho) = V(0) + \frac{1}{2} d_2 \rho^2 + \frac{1}{6} d_3 \rho^3 + \frac{1}{24} d_4 \rho^4 + C \tag{2.141}$$

onde $\rho = R - R_e$ e d_2 , d_3 e d_4 são as derivadas segunda, terceira e quarta do potencial, respectivamente em $R = R_e$.

Dunham demonstrou que as constantes espectroscópicas que multiplicam $\left(v + \frac{1}{2}\right)$ na Eq. (2.138) podem ser escritas em termos das derivadas do potencial, a partir de

uma comparação entre as Eqs. (2.138) e (2.141). A segunda derivada é identificada como a mesma expressão para o oscilador harmônico:

$$v = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{d_2}{\mu}} \quad (2.142)$$

Identificando v como $c\omega_e$ obtêm-se a relação entre a derivada segunda e constante espectroscópica:

$$d_2 = 4\pi^2 \mu \omega_e^2 c^2 \quad (2.143)$$

A constante α_e pode ser determinada a partir da derivada terceira do potencial, dada por:

$$d_3 = -\frac{3d_2}{R_e} \left(1 + \frac{\alpha_e \omega_e}{6B_e^2} \right) \quad (2.144)$$

Sendo que

$$B_e = \frac{1}{4\pi c \mu R_e^2} \quad (2.145)$$

A constante $\omega_e x_e$ é obtida a partir da derivada de quarta ordem do potencial, dada por:

$$d_4 = \frac{d_2}{R_e^2} \left[15 \left(1 + \frac{\alpha_e \omega_e}{6B_e^2} \right)^2 - \frac{8\omega_e x_e}{B_e} \right] \quad (2.146)$$

Em termos práticos as derivadas até a quarta ordem são suficientes para a obtenção destas constantes.

Capítulo 3

3 Resultados e Discussões

Nesta seção apresentaremos os resultados das propriedades dinâmicas do sistema molecular Cl_2 nos 21 estados eletrônicos estudados. As energias eletrônicas calculadas com correções relativísticas foram obtidas em um trabalho publicado por L. G. Macedo e W. A. de Jong [10], onde os autores determinaram 46 energias eletrônicas em função da configuração nuclear com espaçamento de $\sim 0,19a_0^*$. A partir destas energias testamos duas formas analíticas que melhor descrevessem cada estado eletrônico, que foram as funções qBO (Eq.(2.33)) e Rydberg (Eq.(2.35)).

Com estas formas analíticas, as mesmas foram inseridas na equação de Schrödinger nuclear (Eq.(2.66)) e as soluções foram obtidas através do método DVR, utilizando como funções primitivas as autofunções de uma partícula em uma caixa, dadas pela Eq.(2.106), aplicando quadraturas gaussianas igualmente espaçadas. Depois disso, esta discretização das variáveis de coordenada foi utilizada para construção da matriz energia potencial. Os elementos da matriz energia cinética foram obtidos analiticamente através das Eqs.(2.120) e (2.121).

Através deste tratamento as soluções da equação de Schrödinger nuclear foram inseridas na Eq.(2.139) e as constantes espectroscópicas rovibracionais foram determinadas bem como o espectro rovibracional.

Alternativamente, foi possível determinar estas constantes espectroscópicas rovibracionais tomando as derivadas segunda, terceira e quarta das funções qBO e Rydberg nas posições de equilíbrio e aplicando-as nas Eqs (2.143), (2.144) e (2.146).

Os resultados serão apresentados em subseções diferentes em grupos de estados eletrônicos onde estão dispostos os parâmetros ajustados, suas CEPs, as constantes espectroscópicas rovibracionais obtidas pelas duas metodologias adotadas e finalmente o espectro puramente vibracional ($J = 0$) e rovibracional ($J \neq 0$).

* $a_0 = 0,53 \times 10^{-10}m$ (raio de Bohr)

3.1 Estados Eletrônicos X: (1)0_g⁺, A': (1)2_u, A: (1)1_u, B': (1)0_u⁻ e B: (1)0_u⁺

Os ajustes das CEPs do estado fundamental (X: (1)0_g⁺) e dos quatro primeiros estados excitados (A': (1)2_u, A: (1)1_u, B': (1)0_u⁻ e B: (1)0_u⁺) foram executados utilizando a forma analítica qBO de grau 10 mantendo a distância de equilíbrio R_e fixa para cada uma das curvas *ab initio*. Estes ajustes são importantes, pois estes estados eletrônicos relativísticos foram amplamente estudados tanto no âmbito experimental quanto teórico com vários resultados disponíveis na literatura. Desta forma, o estudo destes estados eletrônicos serve para avaliarmos a qualidade dos nossos resultados.

Os parâmetros otimizados da função qBO que geram as melhores constantes espectroscópicas rovibracionais para cada um destes estados eletrônicos são mostrados na Tabela 1:

Tabela 1: Parâmetros otimizados da CEP qBO para o sistema Cl₂ nos estados eletrônicos X: (1)0_g⁺, A': (1)2_u, B': (1)0_u⁻ e B: (1)0_u⁺.

[c _j] (hartree)	X: (1)0 _g ⁺	A': (1)2 _u	A: (1)1 _u	B': (1)0 _u ⁻	B: (1)0 _u ⁺
c ₁	0,00552	0,01473	0,02484	0,01938	0,02754
c ₂	-0,33159	-0,11016	-0,11325	-0,10496	-0,13303
c ₃	0,26640	0,25978	0,19732	0,20517	0,24099
c ₄	-0,01584	-0,08206	-0,03015	-0,03154	-0,03415
c ₅	-0,00948	-0,43750	-0,36394	-0,38544	-0,44695
c ₆	-0,01311	0,34131	0,28472	0,29745	0,34156
c ₇	-0,00207	0,15918	0,12939	0,13695	0,15590
c ₈	0,00634	-0,24486	-0,22581	-0,23890	-0,26725
c ₉	0,00448	0,11278	0,10990	0,11706	0,13205
c ₁₀	-0,00288	-0,02753	-0,02441	-0,02573	-0,03026
β (bohr ⁻¹)	0,65289	0,31148	0,35815	0,35096	0,31109
R _e (bohr)	3,73800	4,63821	4,64919	4,66978	4,65965
q	0,80933	2,07271	1,36456	1,40784	1,58657

Os ajustes destes parâmetros foram realizados usando um procedimento híbrido entre um método de otimização global conhecido como *Generalized Simulated Annealing* (GSA) e os métodos gradiente simplex e Levenberg-Marquardt.

Os resultados relacionados ao desvio máximo (mínimo) e o erro χ^2 entre as energias *ab initio* e as energias ajustadas foram: $1,21 \times 10^{-3}$ ($1,30 \times 10^{-5}$) e $1,19 \times 10^{-5}$, $8,28 \times 10^{-4}$ ($2,52 \times 10^{-5}$) e $1,12 \times 10^{-5}$, $5,47 \times 10^{-4}$ ($7,88 \times 10^{-5}$) e $3,31 \times 10^{-6}$, $2,48 \times 10^{-4}$ ($1,31 \times 10^{-6}$) e $2,44 \times 10^{-7}$ e $1,46 \times 10^{-4}$ ($4,16 \times 10^{-7}$) e $6,86 \times 10^{-8}$ hartree para os estados eletrônicos X: $(1)0_g^+$, A': $(1)2_u$, A: $(1)1_u$, B': $(1)0_u^-$ e B: $(1)0_u^+$, respectivamente.

A função qBO obteve êxito na descrição da curva de energia potencial para estes estados eletrônicos inferiores, pois os desvios estão abaixo do erro químico aceitável (abaixo de 1 kcal/mol $\sim 0,0016$ hartree) e podemos atribuir parte deste êxito à flexibilidade da função q-exponencial com a inserção do parâmetro q nos ajustes. Esta função é mais deslocalizada do que a função exponencial convencional, se $q > 1$, o decaimento da função q-exponencial é mais lento do que para a função exponencial convencional. Se $q < 1$, o decaimento é mais rápido, indo à zero em $1/1-q$. No limite $q \rightarrow 1$, a função Bond Order generalizada é equivalente à função BO usual.

Nas Figuras 5, 6, 7, 8 e 9 podem ser constatados visualmente a boa reprodução das CEPs *ab initio* e a função qBO de grau 10 descrevendo com excelente qualidade todas as zonas harmônicas e anarmônicas (assintótica, atrativa e repulsiva).

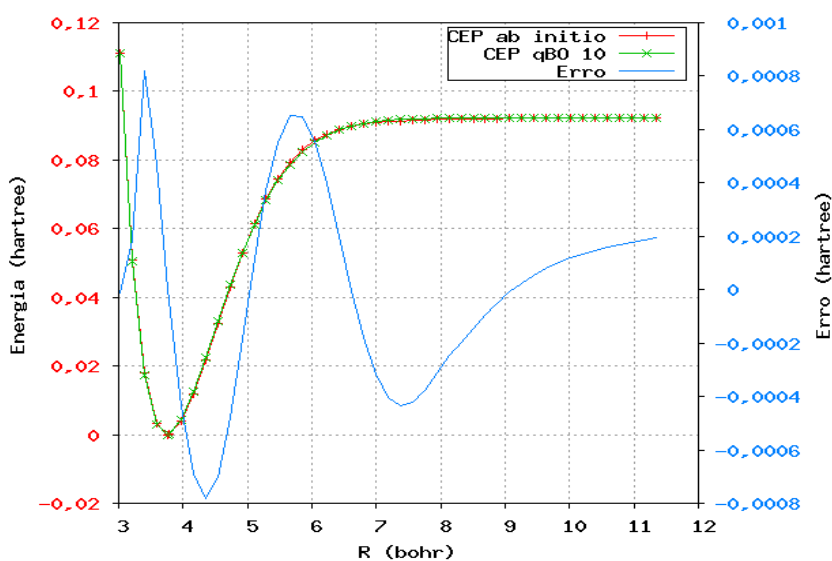


Figura 6: CEP do estado eletrônico fundamental X: $(1)0_g^+$ e Erro ponto a ponto entre CEPs *ab initio* e qBO de grau 10.

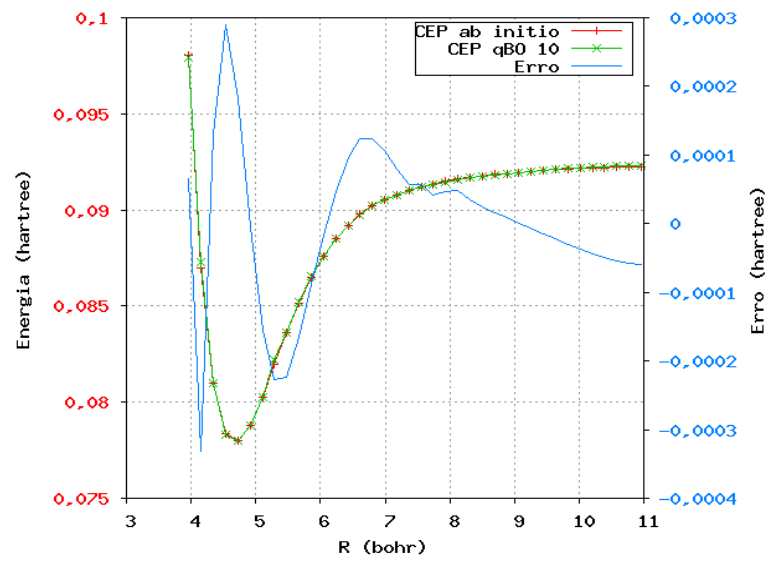


Figura 7: CEP do estado eletrônico excitado $A': (1)2_u$ e Erro ponto a ponto entre CEPs ab initio e qBO de grau 10.

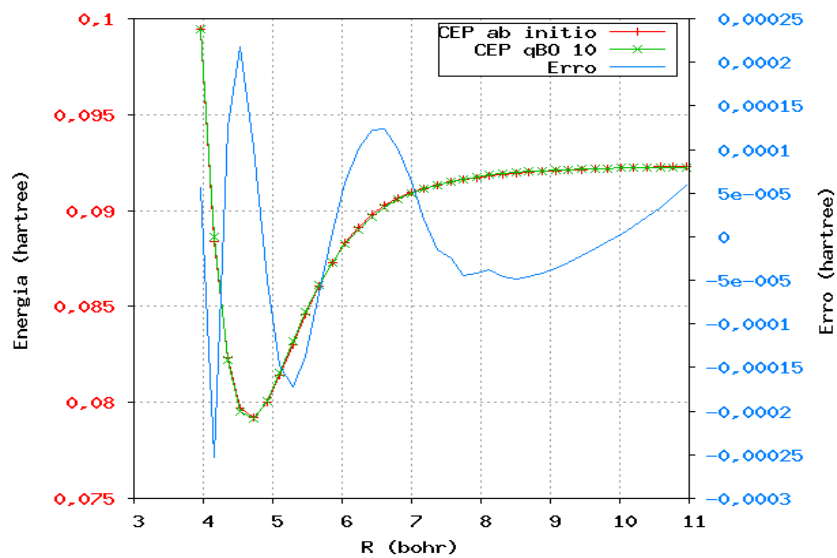


Figura 8: CEP do estado eletrônico excitado $A: (1)1_u$ e Erro ponto a ponto entre CEPs ab initio e qBO de grau 10.

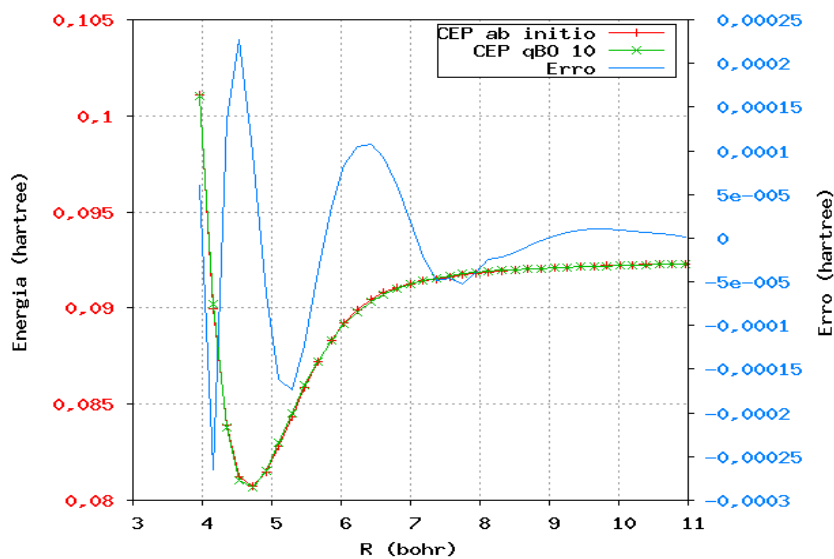


Figura 9: CEP do estado eletrônico excitado $B': (1)0_u^-$ e Erro ponto a ponto entre CEPs ab initio e qBO de grau 10.

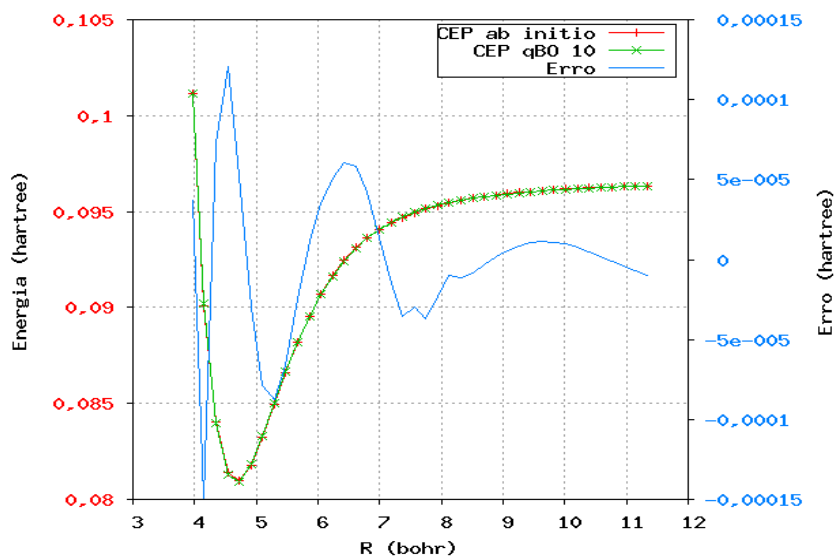


Figura 10: CEP do estado eletrônico excitado $B: (1)0_u^+$ e Erro ponto a ponto entre CEPs ab initio e qBO de grau 10.

As constantes espectroscópicas rovibracionais obtidas através das soluções da Equação de Schrödinger nuclear via Eq.(2.139) e através do método de Dunham são apresentadas nas Tabelas 2 e 3, respectivamente. Para calcular estas constantes utilizou-se dois valores distintos da massa reduzida μ do Cl_2 , que são 17,73u ($^{35}\text{Cl}_2$) [46] e 17,48942u ($^{37}\text{Cl}_2$) [44].

Nas Tabelas 2 e 3 observa-se que os valores obtidos de ω_e , $\omega_e x_e$ e B_e para cada estado eletrônico concordam bem com os valores experimentais [44-54]. Esta excelente concordância é particularmente notável para o estado eletrônico fundamental X: $(1)0_g^+$, onde o desvio entre as constantes $\omega_e[\omega_e x_e]$ calculadas neste trabalho e os apresentados na ref. [48] é nulo (0,00[0,00] cm^{-1}) quando calculados via método de Dunham e abaixo de 0,48(0,00) cm^{-1} quando calculados através do método DVR, ambos utilizando a massa reduzida de $\mu = 17,74\text{u}$. Para o mesmo estado utilizando a massa reduzida de $\mu = 17,48922\text{u}$, o desvio nas constantes $\omega_e(\omega_e x_e)[\alpha_e]$ entre os calculados neste trabalho e os obtidos na ref. [44] é abaixo de 1,35(0,02)[0,054] cm^{-1} , utilizando o método de Dunham, e 0,87(0,01)[0,06] cm^{-1} utilizando o método DVR.

Tabela 2: Constantes espectroscópicas rovibracionais (em cm^{-1}) nos estados eletrônicos X: $(1)0_g^+$, A': $(1)2_u$, A: $(1)1_u$, B': $(1)0_u^-$ e B: $(1)0_u^+$ calculados via método DVR. Valores obtidos utilizando a massa reduzida da ref. [46] e em colchetes foram obtidos utilizando a massa reduzida da ref. [44].

Estado		ω_e	$\omega_e x_e$	$\omega_e y_e$	$\alpha_e \times 10^{-3}$	$-y_e \times 10^{-6}$
X: $(1)0_g^+$	Este trab.	560,19 [564,03]	2,70 [2,73]	-1,20 [-1,10]	1,61 [1,64]	1,91 [2,02]
	Exp. [44]	564,9	2,72		1,7	
	Exp. [47]	559,72	2,72			
	Exp. [48]	559,71	2,70			
	Exp. [49]	563	2,86			
	Teór. [10]	549,7	2,78			
	Teór. [50]	549	2,98			
	A': $(1)2_u$	Este trab.	254,99 [256,74]	5,53 [5,61]	1,21 [1,24]	2,69 [2,74]
Exp. [51]		258	5,46			
Teór. [10]		244	4,21			
A: $(1)1_u$	Este trab.	255,97 [257,73]	5,39 [5,47]	-1,65 [-1,68]	2,44 [2,49]	54,62 [56,19]
	Exp. [52]	265	5,14			
	Exp. [53]	256	5,10			
	Teór. [10]	241	4,35			
	Teór. [50]	237,5	5,76			
	Teór. [47]	265	5,86			
B': $(1)0_u^-$	Este trab.	251,10 [252,82]	5,68 [5,75]	-2,53 [-2,58]	2,59 [2,64]	65,55 [67,39]
	Exp. [54]	253	5,76			
	Teór. [10]	238	4,55			
B: $(1)0_u^+$	Este trab.	249,91 [261,69]	4,72 [4,78]	-0,24 [-0,25]	2,39 [2,45]	36,31 [37,35]
	Exp. [47]	255,38	4,59			
	Teór. [10]	243	4,14			
	Teór. [50]	240	5,26			
	Teór. [47]	259	4,60			

Tabela 3: Constantes espectroscópicas rovibracionais (em cm^{-1}) nos estados eletrônicos $X: (1)0_g^+$, $A': (1)2_u$, $A: (1)1_u$, $B': (1)0_u^-$ e $B: (1)0_u^+$ calculados via método de Dunham. Valores obtidos utilizando a massa reduzida da ref. [46] e em colchetes foram obtidos utilizando a massa reduzida da ref. [44].

Estado		ω_e	$\omega_e x_e$	B_e	$\alpha_e \times 10^{-3}$
$X: (1)0_g^+$	Este trab.	559,71 [563,55]	2,70 [2,74]	0,243 [0,246]	1,613 [1,646]
	Exp. [44]	564,9	2,72	0,244	1,7
	Exp. [47]	559,72	2,72		
	Exp. [48]	559,71	2,70	0,243	
	Exp. [49]			0,244	
	Teór. [10]	563	2,86	0,244	
	Teór. [50]	549,7	2,78		
	Teór. [47]	549	2,98		
$A': (1)2_u$	Este trab.	258,00 [259,77]	5,46 [5,53]	0,158 [0,160]	2,647 [2,702]
	Exp. [51]	258	5,46	0,163	
	Teór. [10]	244	4,21	0,158	
$A: (1)1_u$	Este trab.	264,00 [266,81]	5,14 [5,21]	0,157 [0,159]	2,314 [2,362]
	Exp. [52]	265	5,14		
	Exp. [53]	256	5,10		
	Teór. [10]	241	4,35	0,157	
	Teór. [50]	237,5	5,76		
	Teór. [47]	265	5,86		
$B': (1)0_u^-$	Este trab.	251,28 [253,00]	5,68 [5,76]	0,156 [0,158]	2,602 [2,656]
	Exp. [54]	253	5,76	0,163	
	Teór. [10]	238	4,55	0,157	
$B: (1)0_u^+$	Este trab.	253,64 [255,38]	4,53 [4,59]	0,156 [0,158]	2,317 [2,365]
	Exp. [47]	255,38	4,59		
	Exp. [49]			0,162	
	Teór. [10]	243	4,14	0,157	
	Teór. [50]	240	5,26		
	Teór. [47]	259	4,60		

Para estes estados eletrônicos o método de Dunham apresentou resultados próximos aos obtidos pelo método DVR para as constantes espectroscópicas ω_e , $\omega_e x_e$ e α_e . Contudo, o método de Dunham apresentou resultados mais próximos aos resultados experimentais, quando comparados aos resultados obtidos pelo método DVR. Deve-se ressaltar que embora tenham sido utilizadas as mesmas energias *ab initio* determinadas por Macedo e de Jong [10] os resultados apresentados nas Tabelas 2 e 3 estão em melhor concordância com os resultados apresentados na literatura.

Na Tabela 4 está listado um conjunto de energias rovibracionais obtidas através das soluções da equação de Schrödinger nuclear Eq.(2.139) com o número quântico vibracional (ν) variando de 0 a 5, e J entre 0 e 1. Estas energias também foram determinadas utilizando dois valores distintos de massa reduzida do Cl_2 obtidas das refs. [46] e [44], respectivamente.

Observa-se na Tabela 4 que a diferença entre as energias rovibracionais ($J = 1$) e vibracionais ($J = 0$) é pequena, da ordem de 1 cm^{-1} , e deve-se à contribuição rotacional ao movimento da molécula. Esta pequena diferença é esperada, pois os movimentos de rotação estão na faixa de micro-ondas e as vibrações no infravermelho de tal forma que para cada rotação a ligação química oscila cerca de 100 vezes. O espaçamento entre os níveis vibracionais vai diminuindo com o aumento de ν até que se torna desprezível (contínuo) para valores muito altos de ν , como é esperado já que as energias aproximam-se cada vez mais da dissociação do Cl_2 .

Para os estados eletrônicos mais baixos discutidos nesta subseção a diferença entre as energias rovibracionais obtidas utilizando a massa reduzida das refs. [46] e [44] são relativamente grandes. Por exemplo, a diferença de energia no estado $E_{0,0}$ é aproximadamente $1,91 \text{ cm}^{-1}$, enquanto que para o estado $E_{5,0}$ é cerca de $19,96 \text{ cm}^{-1}$.

Os resultados apresentados e discutidos nesta seção para o estado fundamental ($X: (1)0_g^+$) e os quatro primeiros estados excitados ($A': (1)2_u$, $A: (1)1_u$, $B': (1)0_u^-$ e $B: (1)0_u^+$) foram publicados no periódico de circulação internacional *Journal of Molecular Modeling (JMM)* e uma cópia encontra-se no apêndice B.

Tabela 4: Energias rovibracionais da molécula Cl_2 (em cm^{-1}) nos estados eletrônicos $X: (1)0_g^+$, $A': (1)2_u$, $A: (1)1_u$, $B': (1)0_u^-$, $eB: (1)0_u^+$. Valores obtidos utilizando a massa reduzida da ref. [46] e em colchetes foram obtidos utilizando a massa reduzida da ref. [44].

v	J	$X: (1)0_g^+$	$A': (1)2_u$	$A: (1)1_u$	$B': (1)0_u^-$	$B: (1)0_u^+$
0	0	279,50 [281,41]	125,77 [126,62]	124,29 [124,12]	123,88 [124,72]	122,85 [123,68]
	1	834,26 [839,94]	369,73 [372,18]	369,42 [371,88]	363,54 [365,94]	363,37 [365,79]
	2	1383,53 [1392,89]	602,72 [606,62]	603,62 [607,53]	591,62 [595,43]	594,44 [598,31]
	3	1927,23 [1940,21]	824,83 [830,02]	826,78 [831,99]	807,97 [813,02]	816,03 [821,03]
	4	2465,31 [2481,81]	1036,12 [1042,47]	1038,79 [1045,15]	1012,42 [1018,54]	1028,13 [1034,52]
	5	2997,68 [3017,64]	1236,67 [1244,02]	1239,56 [1246,90]	1204,80 [1211,80]	1230,72 [1238,17]
1	0	279,99 [281,91]	126,08 [126,94]	124,60 [125,46]	124,19 [125,03]	123,15 [124,00]
	1	834,74 [840,43]	370,03 [372,49]	369,73 [372,19]	363,85 [366,25]	363,68 [366,10]
	2	1384,01 [1393,38]	603,02 [606,92]	603,92 [607,84]	591,92 [595,73]	594,74 [598,62]
	3	1927,71 [1940,69]	825,15 [830,32]	827,07 [832,29]	808,27 [813,31]	816,32 [821,52]
	4	2465,78 [2482,29]	1036,41 [1042,76]	1039,08 [1045,44]	1012,71 [1018,83]	1028,42 [1034,81]
	5	2998,15 [3018,12]	1236,96 [1244,31]	1239,84 [1247,19]	1205,07 [1212,09]	1231,01 [1238,46]

3.2 Estados Eletrônicos $B'': (2)1_u$, $(1)2_g$, $a: (1)1_g$ e $a': (2)0_g^+$

Os demais estados eletrônicos excitados estudados, diferentemente dos cinco primeiros estados, não possuem dados experimentais que forneçam uma base de comparação com os resultados calculados neste trabalho. Assim, para os estados eletrônicos $B'': (2)1_u, (1)2_g, a: (1)1_g$ e $a': (2)0_g^+$, as constantes espectroscópicas rovibracionais só podem ser confrontadas com as mesmas constantes determinadas por Macedo e de Jong [10].

A função analítica qBO obteve resultados satisfatórios para os cinco primeiros estados eletrônicos. Contudo, para os estados eletrônicos superiores aos apresentados na Tabela 1, a qBO não descreveu de maneira tão precisa as propriedades dinâmicas do sistema Cl_2 como para os estados inferiores. Uma das razões para esta dificuldade encontrada pela função qBO deve-se ao fato de que, a partir do sexto estado excitado, a energia de dissociação D_e diminui demasiadamente quando comparados com os estados apresentados na Tabela 1. A profundidade do poço de potencial torna-se muito “raso” e isto faz com que o método DVR não obtenha soluções precisas, não conseguindo encontrar os níveis vibracionais e rotacionais, o que acaba refletindo em constantes espectroscópicas diferentes das apresentadas na ref. [10]. Embora não existam na literatura dados experimentais fornecendo uma referência de comparação para os resultados obtidos, ainda assim, baseado no sucesso da metodologia utilizada neste trabalho para os estados eletrônicos estudados experimentalmente, conclui-se que para os estados eletrônicos superiores esta qualidade também seja alcançada, mesmo sem nenhuma informação experimental disponível na literatura.

Por estas razões, foi testada outra função analítica para ajustar a CEP *ab initio* para os estados eletrônicos superiores que foi a função Rydberg. A função Rydberg trouxe melhores resultados do quinto estado eletrônico excitado em diante, pois com esta função a energia de dissociação pôde ser inserida “*ad hoc*” para descrever o poço de potencial. Com a função Rydberg as constantes espectroscópicas obtidas concordavam melhor com as obtidas por Macedo e de Jong. Os parâmetros otimizados da função Rydberg foram obtidos através do método de Powell e são apresentados na Tabela 5.

A função analítica de Rydberg obteve êxito na descrição das CEPs para estes estados eletrônicos inferiores, pois os desvios estão abaixo do erro químico aceitável (abaixo de 1 kcal/mol $\sim 0,0016$ hartree).

Os resultados relacionados ao desvio máximo (mínimo) e o erro χ^2 entre as energias *ab initio* e as energias ajustadas foram: $1,34 \times 10^{-5}$ ($1,82 \times 10^{-5}$) e $1,32 \times 10^{-9}$, $4,38 \times 10^{-6}$ ($1,72 \times 10^{-5}$) e $3,23 \times 10^{-8}$, $5,47 \times 10^{-4}$ ($7,88 \times 10^{-5}$) e $7,21 \times 10^{-9}$, $9,58 \times 10^{-6}$ ($1,16 \times 10^{-6}$) e $2,12 \times 10^{-10}$ *hartree* para os estados eletrônicos B'' : (2) 1_u , (1) 2_g , a : (1) 1_g e a' : (2) 0_g^+ , respectivamente.

Tabela 5: *Parâmetros otimizados da CEP Rydberg para o sistema Cl₂ nos estados eletrônicos B'' : (2)1_u, (1)2_g, a : (1)1_g e a' : (2)0_g⁺.*

$[c_j]$ (hartree)	B'' : (2) 1_u	(1) 2_g	a : (1) 1_g	a' : (2) 0_g^+
c_1	1,77174	0,97897	1,15757	1,09542
c_2	-0,15153	0,11141	0,77253	0,09144
c_3	0,96879	-0,02376	0,34234	0,15623
c_4	0,28181	-0,08695	-0,07263	0,04583
c_5	-0,32572	0,07458	-0,00713	-0,02639
c_6	0,19313	-0,00884	0,04613	0,00966
c_7	-0,00204	-0,00351	-0,01098	-0,00051
c_8	-0,00209	0,00065	-0,00003	0,00022
c_9	0,006788	0,00006	0,00028	-0,00002
c_{10}	-0,00063	-0,00001	-0,00001	-0,000007
R_e (bohr)	5,44430	6,80301	6,57058	7,74788
D_e (hartree)	0,00110	0,00073	0,00110	0,00037

Nas Figuras 10, 11, 12, e 13 podem ser constatados visualmente a boa reprodução das CEPs *ab initio* e a função Rydberg de grau 10 descrevendo com excelente qualidade todas as zonas harmônicas e anarmônicas (assintótica, atrativa e repulsiva).

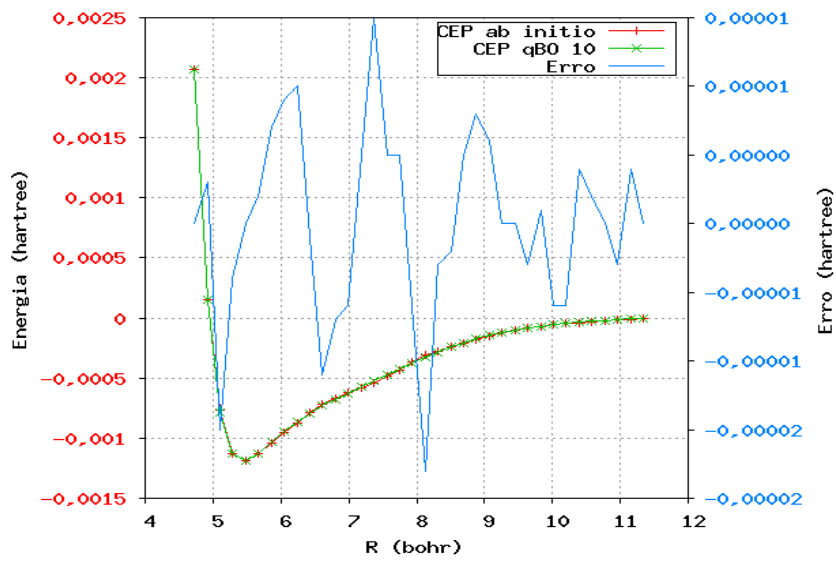


Figura 11: CEP do estado eletrônico excitado $B'': (2)1_u$, e Erro ponto a ponto entre as CEPs *ab initio* e Rydberg de grau 10.

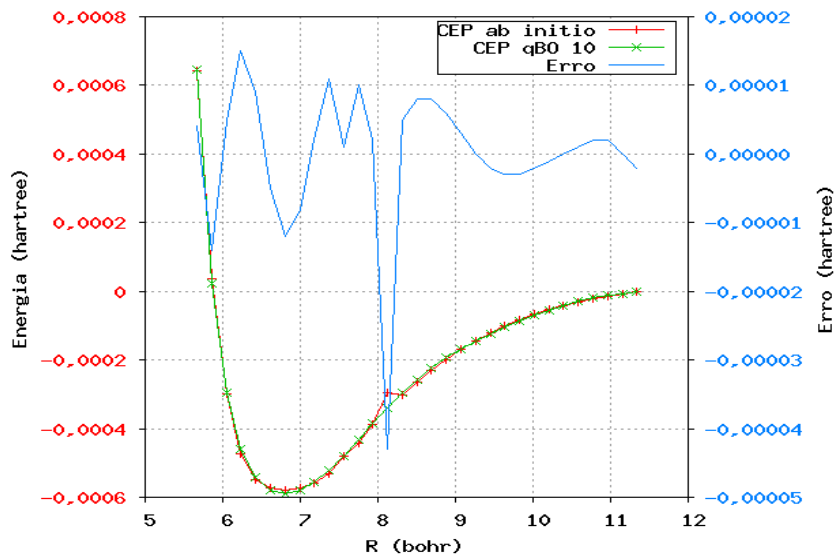


Figura 12: CEP do estado eletrônico excitado $(1)2_g$ e Erro ponto a ponto entre as CEPs *ab initio* e Rydberg de grau 10.

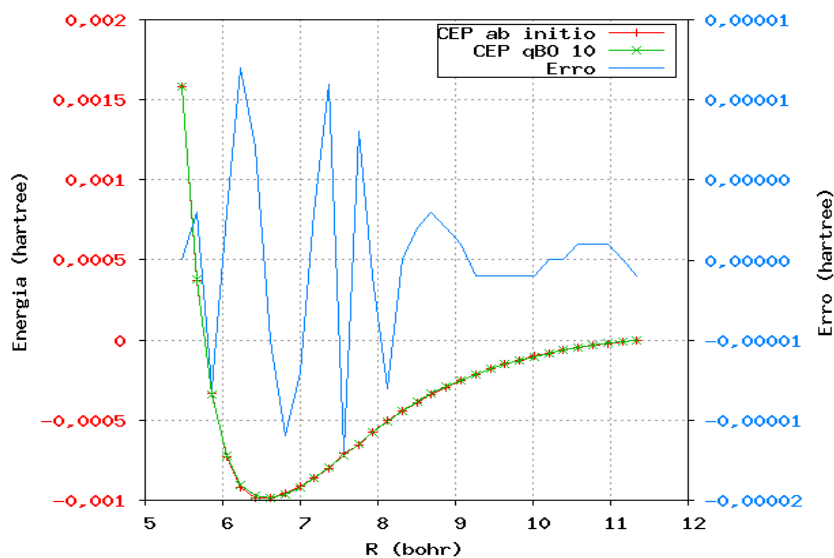


Figura 13: CEP do estado eletrônico excitado $a: (1)1_g$ e Erro ponto a ponto entre as CEPs ab initio e Rydberg de grau 10.

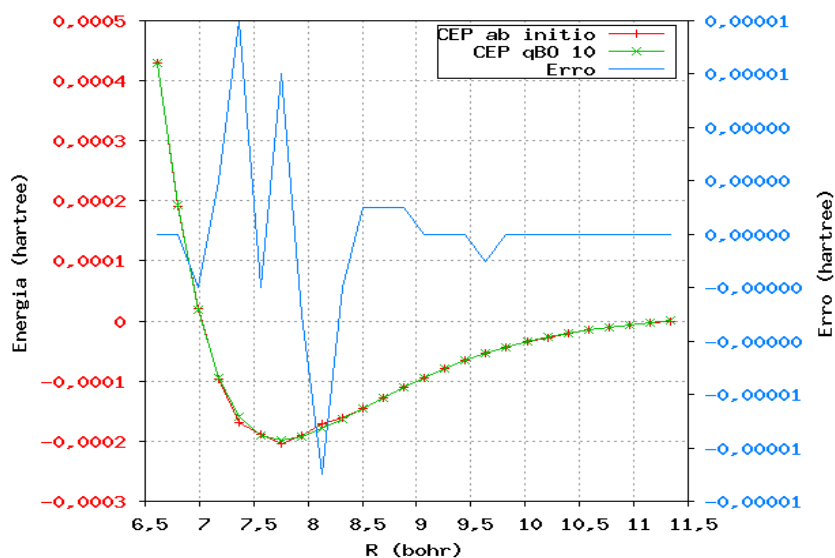


Figura 14: CEP do estado eletrônico excitado $a': (2)0_g^+$ e Erro ponto a ponto entre as CEPs ab initio e Rydberg de grau 10.

As constantes espectroscópicas rovibracionais obtidas através das soluções da Equação de Schrödinger nuclear, via Eq.(2.139), e através do método de Dunham são apresentadas nas Tabelas 6 e 7, respectivamente. Assim como para todos os estados eletrônicos estas constantes foram determinadas utilizando dois valores distintos da massa reduzida μ do Cl_2 , que são 17,73u ($^{35}\text{Cl}_2$) [46] e 17,48942u ($^{37}\text{Cl}_2$) [44].

Tabela 6: Constantes espectroscópicas rovibracionais (em cm^{-1}) nos estados eletrônicos $B'': (2)1_u$, $(1)2_g$, $a: (1)1_g$ e $a': (2)0_g^+$ calculados via método DVR. Valores obtidos utilizando a massa reduzida da ref. [46] e em colchetes foram obtidos utilizando a massa reduzida da ref. [44].

Estado		ω_e	$\omega_e x_e$	$\omega_e y_e$	$\alpha_e \times 10^{-3}$	$-y_e \times 10^{-6}$
$B'': (2)1_u$	Este trab.	78,97	14,50	1,46	13,16	49,61
		[79,46]	[14,87]	[1,48]	[13,27]	[53,16]
	Teór. [10]	84	9,06			
$(1)2_g$	Este trab.	28,63	-0,016	-0,25	2,82	540,98
		[28,84]	[-0,015]	[-0,26]	[2,88]	[542,38]
	Teór. [10]	31	-0,17			
$a: (1)1_g$	Este trab.	38,98	0,58	-0,15	4,02	46,30
		[39,25]	[0,59]	[-0,15]	[4,10]	[49,39]
	Teór. [10]	42	2,23			
$a': (2)0_g^+$	Este trab.	26,37	5,64	0,70	6,94	335,30
		[26,61]	[5,75]	[0,72]	[7,16]	[378,64]
	Teór. [10]	48	7,20			

Tabela 7: Constantes espectroscópicas rovibracionais (em cm^{-1}) nos estados eletrônicos $B'': (2)1_u$, $(1)2_g$, $a: (1)1_g$ e $a': (2)0_g^+$ calculados via método de Dunham. Valores obtidos utilizando a massa reduzida da ref. [46] e em colchetes foram obtidos utilizando a massa reduzida da ref. [44].

Estado		ω_e	$\omega_e x_e$	B_e	$\alpha_e \times 10^{-3}$
$B'': (2)1_u$	Este trab.	75,20 [75,71]	11,94	0,114 [0,116]	9,19
			[12,11]		[11,45]
	Teór. [10]	84	9,06	0,116	
$(1)2_g$	Este trab.	28,38 [28,59]	-0,21 [-0,21]	0,073 [0,074]	2,65 [9,38]
			-0,17	0,073	
	Teór. [10]	31			
$a: (1)1_g$	Este trab.	39,25 [39,52]	0,73 [0,74]	0,079 [0,080]	4,74 [4,84]
			2,23	0,080	
	Teór. [10]	42			
$a': (2)0_g^+$	Este trab.	23,60 [23,76]	3,50 [3,55]	0,056 [0,057]	5,31 [5,42]
			7,20	0,062	
	Teór. [10]	48			

As constantes espectroscópicas apresentadas nas Tabelas 6 e 7, como já mencionado, não foram estudadas experimentalmente como nos estados eletrônicos inferiores, ainda assim podemos observar boa concordância com os resultados obtidos na ref. [10] para quase todos os estados eletrônicos. As maiores [menores] diferenças da constante vibracional ω_e são de 21,39[2,16] cm^{-1} com a massa reduzida de $\mu = 17,48942u$ através do método DVR e 24,94[2,41] cm^{-1} com a massa reduzida de $\mu = 17,48942u$ através do método de Dunham. Para a constante $\omega_e x_e$ a diferença máxima [mínima] entre os resultados obtidos nestes e trabalho e os da ref. [11] são de 5,81[0,155] com a massa reduzida de $\mu = 17,48942u$ através do método

DVR e 3,65[0,04]cm⁻¹ com a massa reduzida de $\mu = 17,48942u$ através do método de Dunham.

Chama-se a atenção para o estado eletrônico relativístico $a': (2)0_g^+$ onde os resultados obtidos apresentaram as maiores diferenças para ω_e e $\omega_e x_e$. Esta diferença pode ser atribuída às diferentes distâncias de equilíbrio R_e utilizadas na determinação destas constantes espectroscópicas, onde os resultados deste trabalho utilizaram $R_e = 7,74788a_0$, enquanto que os resultados obtidos por [10] utilizaram $R_e = 7,43040a_0$. As energias *ab initio* determinadas por Macedo e de Jong não condiziam com este valor de R_e e sim com o utilizado no método DVR e Dunham.

Os níveis de energia rovibracionais calculados através do método DVR para os estados eletrônicos $B'': (2)1_u, (1)2_g, a: (1)1_g$ e $a': (2)0_g^+$ encontram-se na Tabela 8.

Tabela 8: *Energias rovibracionais da molécula Cl₂ (em cm⁻¹) nos estados eletrônicos B'': (2)1_u, (1)2_g, a: (1)1_g e a': (2)0_g⁺. Valores obtidos utilizando a massa reduzida da ref. [46] e em colchetes foram obtidos utilizando a massa reduzida da ref. [44].*

v	J	$B'': (2)1_u$	$(1)2_g$	$a: (1)1_g$	$a': (2)0_g^+$
0	0	35,38 [36,61]	14,48 [14,58]	19,83 [19,97]	10,97 [11,05]
1		89,69 [90,17]	42,33 [42,62]	57,16 [57,54]	28,37 [28,52]
2		127,73 [128,32]	67,95 [68,37]	91,96 [92,54]	40,81 [41,01]
3		158,27 [158,97]	89,81 [90,29]	123,32 [124,04]	52,49 [52,84]
4		185,44 [186,25]	107,26 [107,75]	150,62 [151,41]	67,51 [68,07]
5		209,97 [210,87]	121,53 [122,07]	173,68 [174,48]	86,00 [86,82]
0	1	35,59 [35,83]	14,62 [14,73]	19,98 [20,12]	11,08 [11,16]
1		89,87 [90,36]	42,47 [42,76]	57,31 [57,69]	28,46 [28,62]
2		127,91 [128,90]	68,07 [68,50]	92,10 [92,68]	40,89 [41,09]
3		158,42 [159,13]	89,93 [90,41]	123,45 [124,17]	52,58 [52,92]
4		185,58 [186,40]	107,36 [107,85]	150,74 [151,53]	67,59 [68,16]
5		210,11 [211,00]	121,62 [122,16]	173,78 [174,59]	86,09 [86,91]

Observa-se que as energias rovibracionais, se comparados aos valores obtidos no estado fundamental, são da ordem de 10^2 a 10^3 cm^{-1} menores. Como o poço de potencial (D_e) é menos profundo da ordem de 10^2 a 10^3 hartree menor, estes resultados já eram esperados. Mais uma vez, espaçamento entre os níveis vibracionais vão diminuindo com o aumento de v até o contínuo para valores muito altos de v , como é esperado já que as energias aproximam-se cada vez mais da dissociação do Cl_2 .

3.3 Estados Eletrônicos (1) 0_g^- , (2) 1_g , (3) 1_u e (3) 0_g^+

Macedo e de Jong determinaram as energias eletrônicas *ab initio* para o estado eletrônico fundamental e 22 estados eletrônicos excitados. Porém nesta dissertação foram estudados 21 estados eletrônicos do sistema molecular Cl_2 . Dois estados eletrônicos estudados por Macedo e de Jong, sendo um deles o estado eletrônico (2) 0_u^- apresentavam um poço de profundidade nula ($D_e = 0,00 \text{ hartree}$) o que indica que a molécula não se encontra em um estado ligado, impossibilitando todo o tratamento aplicado aos demais estados eletrônicos. Por esta razão o estado (2) 0_u^- não será discutido.

Como discutido anteriormente para os estados eletrônicos (1) 0_g^- , (2) 1_g , (3) 1_u e (3) 0_g^+ as curvas de energia potencial foram ajustadas através do polinômio em coordenadas física Rydberg de grau 10 e seus parâmetros otimizados através do método de Powell. Os parâmetros otimizados da função de Rydberg são apresentados na Tabela 9.

Os resultados relacionados ao desvio máximo (mínimo) e o erro χ^2 entre as energias *ab initio* e as energias ajustadas foram: $2,39 \times 10^{-5}$ ($1,64 \times 10^{-6}$) e $1,76 \times 10^{-9}$, $8,28 \times 10^{-4}$ ($2,52 \times 10^{-5}$) e $1,12 \times 10^{-5}$, $5,47 \times 10^{-4}$ ($7,88 \times 10^{-5}$) e $3,31 \times 10^{-6}$, $2,48 \times 10^{-4}$ ($1,31 \times 10^{-6}$) e $2,44 \times 10^{-7} \text{ hartree}$ para os estados relativísticos (1) 0_g^- , (2) 1_g , (3) 1_u e (3) 0_g^+ , respectivamente.

A função analítica de Rydberg obteve êxito na descrição da curva de energia potencial para estes estados eletrônicos inferiores, pois os desvios estão abaixo do erro químico aceitável (abaixo de $1 \text{ kcal/mol} \sim 0,0016 \text{ hartree}$).

Tabela 9: Parâmetros otimizados da CEP Rydberg para o sistema Cl_2 nos estados eletrônicos $(1)0_g^-$, $(2)1_g$, $(3)1_u$ e $(3)0_g^+$

$[c_j]$ (hartree)	$(1)0_g^-$	$(2)1_g$	$(3)1_u$	$(3)0_g^+$
c_1	1,19255	1,04954	1,09218	2,38241
c_2	-0,07513	-0,11961	0,07656	-0,04132
c_3	0,24484	0,28688	0,56283	-1,11994
c_4	-0,08032	-0,08366	0,03297	1,81403
c_5	0,00919	-0,02451	-0,28141	2,54105
c_6	0,00065	0,00947	0,08633	-3,22246
c_7	0,00042	0,00322	0,01330	0,93997
c_8	-0,00011	-0,00137	0,00134	0,16509
c_9	-0,000008	0,00011	-0,00423	-0,11420
c_{10}	0,000002	0,00002	0,00061	0,01455
R_e (bohr)	6,30601	6,32113	7,24521	6,23609
D_e (hartree)	0,00110	0,00147	0,00037	0,00110

Nas Figuras 14, 15, 16, e 17 podem ser constatados visualmente a boa reprodução das CEPs *ab initio* e a função Rydberg de grau 10 descrevendo com excelente qualidade todas as zonas harmônicas e anarmônicas (assintótica, atrativa e repulsiva).

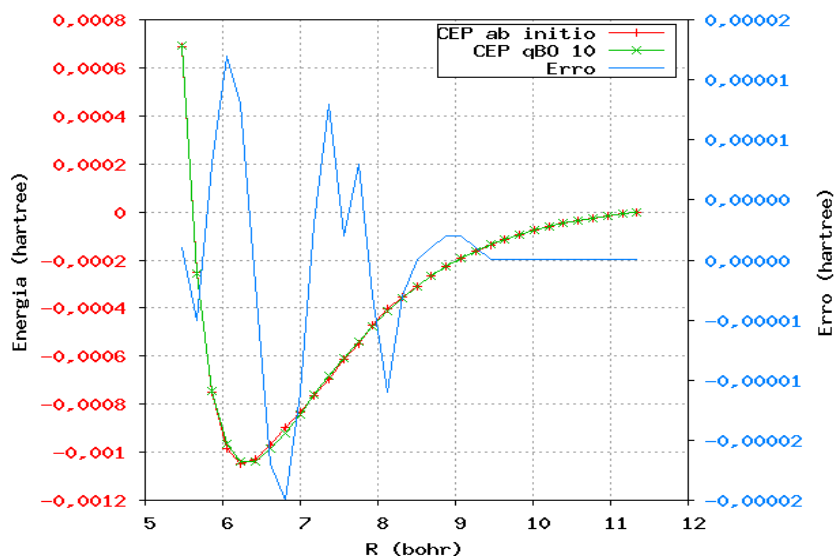


Figura 15: CEP do estado eletrônico excitado $(1)0_g^-$ e Erro ponto a ponto entre as CEPs *ab initio* e Rydberg de grau 10.

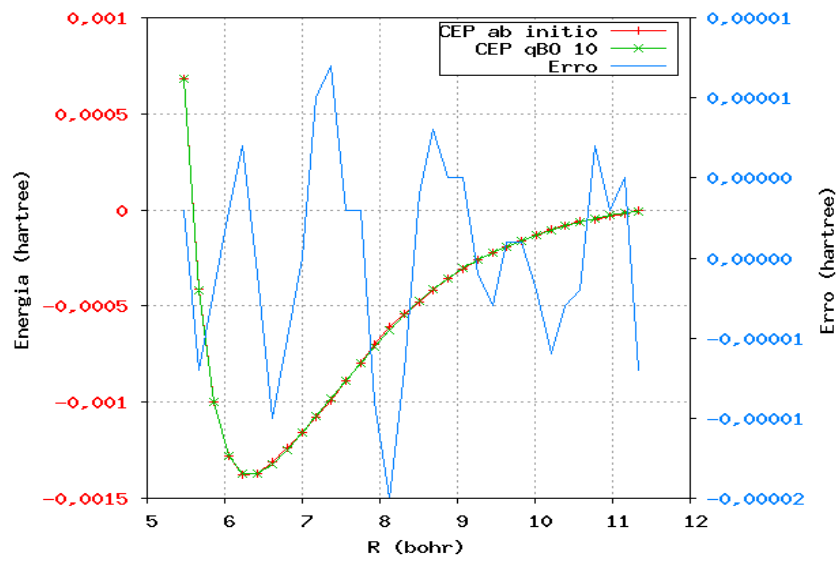


Figura 16: CEP do estado eletrônico excitado $(2)1_g$ e Erro ponto a ponto entre as CEPs ab initio e Rydberg de grau 10.

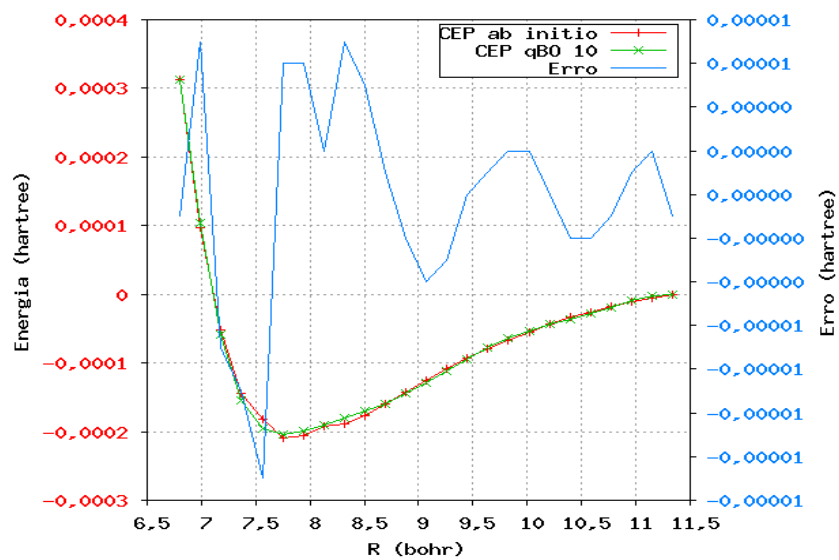


Figura 17: CEP do estado eletrônico excitado $(3)1_u$ e Erro ponto a ponto entre as CEPs ab initio e Rydberg de grau 10.

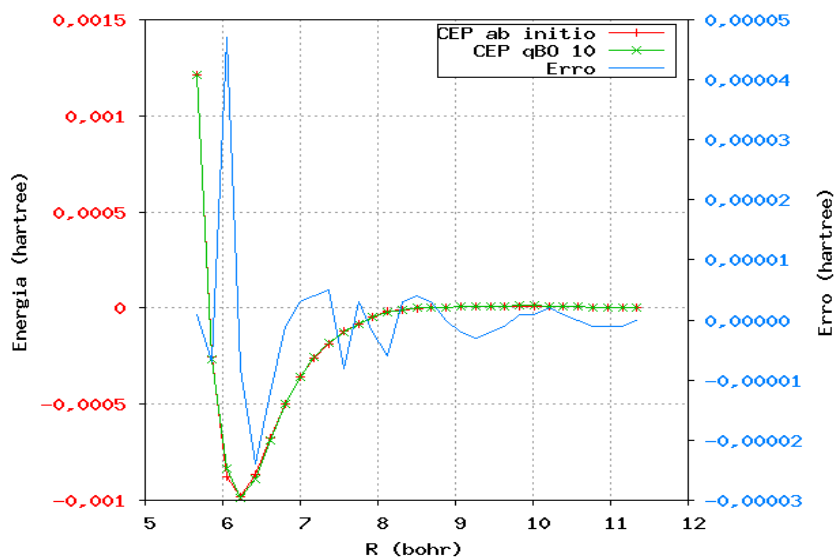


Figura 18: CEP do estado eletrônico excitado $(3)0_g^+$ e Erro ponto a ponto entre as CEPs ab initio e Rydberg de grau 10.

As constantes espectroscópicas rovibracionais obtidas através das soluções da Equação de Schrödinger nuclear via Eq.(2.139) e através do método de Dunham são apresentadas nas Tabelas 10 e 11, respectivamente. Estas constantes foram determinadas utilizando dois valores distintos da massa reduzida μ do Cl_2 , que são 17,73u ($^{35}\text{Cl}_2$) [46] e 17,48942u ($^{37}\text{Cl}_2$) [44].

Tabela 10: Constantes espectroscópicas rovibracionais (em cm^{-1}) nos estados eletrônicos $(1)0_g^-$, $(2)1_g$, $(3)1_u$ e $(3)0_g^+$ calculados via método DVR. Valores obtidos utilizando a massa reduzida da ref. [46] e em colchetes foram obtidos utilizando a massa reduzida da ref. [44].

Estado		ω_e	$\omega_e x_e$	$\omega_e y_e$	$\alpha_e \times 10^{-3}$	$-\gamma_e \times 10^{-6}$
$(1)0_g^-$	Este trab.	50,46 [50,80]	3,55 [3,59]	0,13 [0,13]	5,44 [5,55]	57,86 [59,27]
	Teór. [10]	47	5,67			
$(2)1_g$	Este trab.	53,38 [53,72]	3,64 [3,68]	0,22 [0,23]	5,43 [5,55]	271,25 [273,66]
	Teór. [10]	55	4,16			
$(3)1_u$	Este trab.	19,08 [19,33]	2,07 [2,19]	0,23 [0,26]	6,19 [6,34]	291,18 [314,78]
	Teór. [10]	52	10,14			
$(3)0_g^+$	Este trab.	112,81 [113,74]	16,19 [16,49]	0,53 [0,55]	-23,93 [-24,34]	6,93E+4 [3,23E+4]
	Teór. [10]	98	5,65			

Tabela 11: Constantes espectroscópicas rovibracionais (em cm^{-1}) nos estados eletrônicos (1) 0_g^- , (2) 1_g , (3) 1_u e (3) 0_g^+ calculados via método de Dunham. Valores obtidos utilizando a massa reduzida da ref. [46] e em colchetes foram obtidos utilizando a massa reduzida da ref. [44].

Estado		ω_e	$\omega_e x_e$	B_e	$\alpha_e \times 10^{-3}$
(1) 0_g^-	Este trab.	50,82 [51,17]	3,94 [3,99]	0,085 [0,086]	5,35 [5,46]
	Teór. [10]	47	5,67	0,087	
(2) 1_g	Este trab.	54,19 [54,56]	4,44 [4,50]	0,085 [0,086]	5,21 [5,32]
	Teór. [10]	55	4,16	0,064	
(3) 1_u	Este trab.	23,86 [24,02]	12,66 [12,83]	0,056 [0,057]	10,12[10,32]
	Teór. [10]	52	10,14	0,064	
(3) 0_g^+	Este trab.	103,36 [104,06]	9,70 [9,83]	0,087 [0,085]	2,78 [2,83]
	Teór. [10]	98	5,65	0,087	

As constantes espectroscópicas apresentadas nas Tabelas 10 e 11 também não possuem dados obtidos experimentalmente como nos cinco primeiros estados eletrônicos, mas ainda assim podemos observar boa concordância com os resultados obtidos na ref. [10] para quase todos os estados eletrônicos. As maiores [menores] diferenças da constante vibracional ω_e são de 32,67[1,28] cm^{-1} com a massa reduzida de $\mu = 17,48942u$ através do método DVR e 27,98(0,44) cm^{-1} com a massa reduzida de $\mu = 17,48942u$ através do método de Dunham. Para a constante $\omega_e x_e$ a diferença máxima [mínima] entre os resultados obtidos nestes e trabalho e os da ref. [10] são de 10,84(0,48) com a massa reduzida de $\mu = 17,48942u$ através do método DVR e 4,18[0,34] cm^{-1} com a massa reduzida de $\mu = 17,48942u$ através do método de Dunham.

Chama-se a atenção para o estados eletrônicos (3) 1_u e (3) 0_g^+ onde os resultados obtidos apresentaram as maiores diferenças para ω_e e $\omega_e x_e$. Esta diferença pode ser atribuída às diferentes distâncias de equilíbrio R_e utilizadas na determinação destas constantes espectroscópicas, onde os resultados deste trabalho utilizaram $R_e = 7,24521a_0$ para (3) 1_u e $R_e = 6,23609a_0$ para (3) 0_g^+ , enquanto que os resultados obtidos por [10] utilizaram $R_e = 7,32071a_0$ para (3) 1_u e $R_e = 6,29657a_0$ para (3) 0_g^+ . As energias *ab initio* determinadas por Macedo e de Jong não condiziam com este valor de R_e e sim com o utilizado no método DVR e Dunham. Estas diferenças da distância de equilíbrio refletem resultados bem diferentes dos obtidos na ref. [10]

principalmente para o método de Dunham que obtém estas constantes exatamente na região de equilíbrio.

Os níveis de energia rovibracionais calculados através do método DVR para os estados eletrônicos (1) 0_g^- , (2) 1_g , (3) 1_u e (3) 0_g^+ encontram-se na Tabela 12. Observa-se que a contribuição do movimento rotacional para as energias rovibracionais é pequena.

Tabela 12: *Energias rovibracionais da molécula Cl₂ (em cm⁻¹) nos estados eletrônicos (1) 0_g^- , (2) 1_g , (3) 1_u e (3) 0_g^+ . Valores obtidos utilizando a massa reduzida da ref. [46] e em colchetes foram obtidos utilizando a massa reduzida da ref. [44].*

v	J	(1) 0_g^-	(2) 1_g	(3) 1_u	(3) 0_g^+
0	0	24,63 [24,79]	26,19 [26,37]	10,35 [10,42]	48,02 [48,39]
1		68,42 [68,85]	73,02 [73,48]	26,06 [26,22]	130,89 [131,23]
2		106,29 [106,90]	114,59 [115,28]	39,73 [39,96]	185,12 [185,56]
3		138,99 [139,73]	152,26 [153,13]	52,79 [53,18]	215,03 [215,42]
4		166,91 [167,71]	186,39 [187,40]	69,69 [70,33]	222,87 [223,39]
5		190,12 [190,92]	216,82 [217,91]	90,54 [91,94]	231,92 [232,36]
0	1	24,79 [24,96]	26,36 [26,53]	10,45 [10,52]	48,24 [48,87]
1		68,58 [69,00]	73,18 [73,64]	26,15 [26,32]	131,12 [131,42]
2		106,43 [107,04]	114,74 [115,42]	39,82 [40,05]	185,31 [185,93]
3		139,13 [139,87]	152,39 [153,27]	52,87 [53,26]	215,18 [215,69]
4		167,04 [167,84]	186,52 [187,53]	69,77 [70,41]	223,07 [223,41]
5		190,24 [191,03]	216,94 [218,03]	90,62 [91,55]	232,14 [232,83]

3.4 Estados Eletrônicos (3)1_g, (2)2_g, (4)0_g⁺ e (3)0_u⁻.

As curvas de energia potencial dos estados eletrônicos (3)1_g, (2)2_g, (4)0_g⁺ e (3)0_u⁻ foram ajustadas através do polinômio em coordenadas físicas Rydberg de grau 10 e seus parâmetros otimizados através do método de Powell. Os parâmetros são apresentados na Tabela 13.

Tabela 13: Parâmetros otimizados da CEP Rydberg para o sistema Cl₂ nos estados eletrônicos (3)1_g, (2)2_g, (4)0_g⁺ e (3)0_u⁻.

c_j (hartree)	(3)1 _g	(2)2 _g	(4)0 _g ⁺	(3)0 _u ⁻
c_1	1,98581	1,12151	1,26309	0,92255
c_2	1,33606	-0,22146	0,04713	0,18790
c_3	0,74501	0,32719	0,02805	0,13401
c_4	0,58099	0,24081	0,04767	0,05322
c_5	0,06614	-0,27295	0,03435	-0,01983
c_6	-0,08454	-0,03542	-0,02047	-0,01078
c_7	0,06263	0,08409	0,00203	0,00905
c_8	-0,00915	-0,01988	0,00041	-0,00089
c_9	0,00161	-0,00031	0,00004	0,00032
c_{10}	0,00013	0,00034	-0,00002	0,00005
R_e (bohr)	7,21119	7,44741	7,06757	7,19608
D_e (hartree)	0,00073	0,00037	0,00073	0,00147

Os resultados relacionados ao desvio máximo (mínimo) e o erro χ^2 entre as energias *ab initio* e as energias ajustadas foram: $1,74 \times 10^{-5}$ ($1,81 \times 10^{-7}$) e $1,16 \times 10^{-9}$, $2,15 \times 10^{-5}$ ($1,33 \times 10^{-6}$) e $7,59 \times 10^{-10}$, $1,47 \times 10^{-5}$ ($1,91 \times 10^{-6}$) e $4,27 \times 10^{-10}$, $2,43 \times 10^{-6}$ ($1,53 \times 10^{-7}$) e $2,09 \times 10^{-9}$ hartree para os estados eletrônicos (3)1_g, (2)2_g, (4)0_g⁺ e (3)0_u⁻, respectivamente.

A função analítica de Rydberg descreveu satisfatoriamente a curva de energia potencial para estes estados eletrônicos inferiores, pois os desvios estão abaixo do erro químico aceitável (abaixo de 1 kcal/mol ~ 0,0016 hartree).

Nas Figuras 18, 19, 20, e 21 são apresentadas as CEPs *ab initio* e a função Rydberg de grau 10 descrevendo com excelente qualidade todas as zonas harmônicas e anarmônicas (assintótica, atrativa e repulsiva).

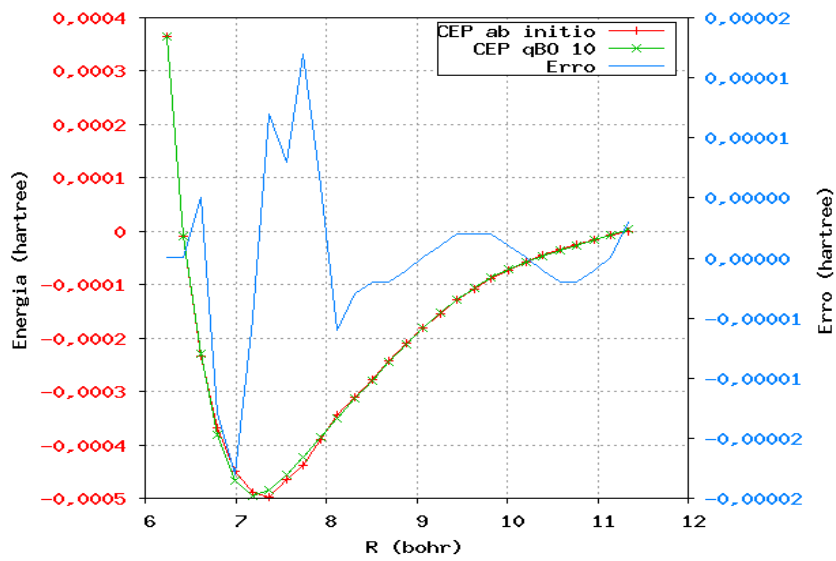


Figura 19: CEP do estado eletrônico excitado $(3)1_g$ e Erro ponto a ponto entre as CEP ab initio e Rydberg de grau 10.

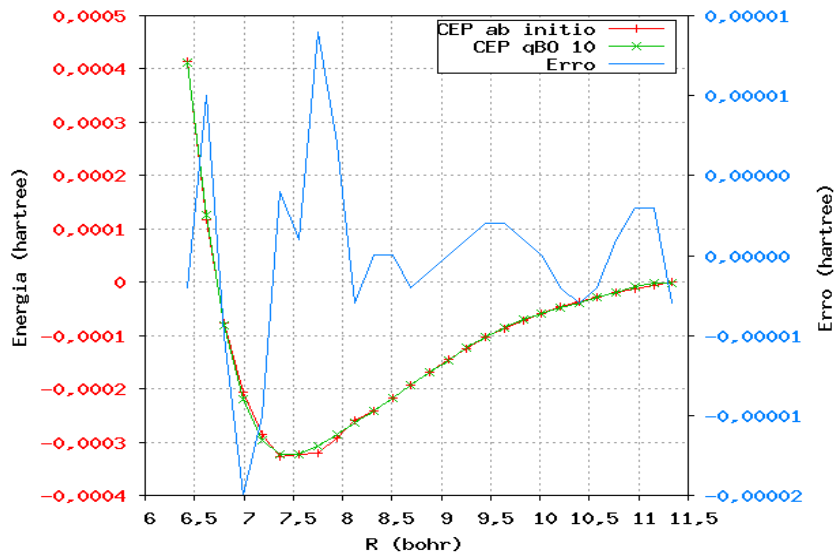


Figura 20: CEP do estado eletrônico excitado $(2)2_g$ e Erro ponto a ponto entre as CEPs ab initio e Rydberg de grau 10.

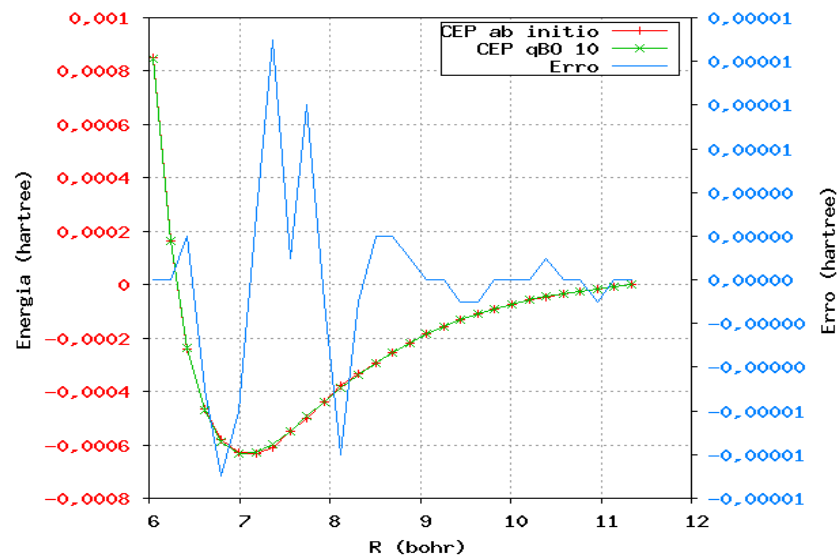


Figura 21: CEP do estado eletrônico excitado $(4)0_g^+$ e Erro ponto a ponto entre as CEP ab initio e Rydberg de grau 10.

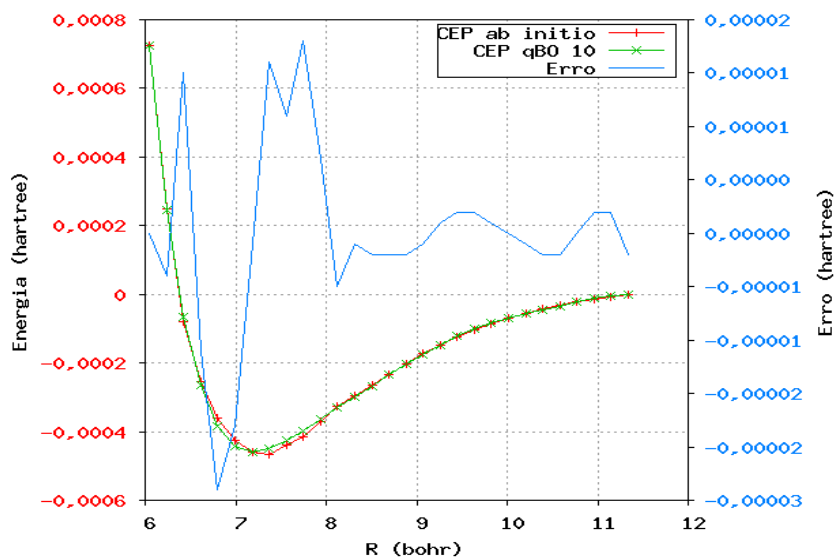


Figura 22: CEP do estado eletrônico excitado $(3)0_u^-$ e Erro ponto a ponto entre as CEPs ab initio e Rydberg de grau 10.

As constantes espectroscópicas rovibracionais obtidas através das soluções da Equação de Schrödinger nuclear via Eq.(2.139) e através do método de Dunham são apresentadas nas Tabelas 14 e 15, respectivamente. Estas constantes foram determinadas utilizando dois valores distintos da massa reduzida μ do Cl_2 , que são 17,73u ($^{35}\text{Cl}_2$) [46] e 17,48942u ($^{37}\text{Cl}_2$) [44].

Tabela 14: Constantes espectroscópicas rovibracionais (em cm^{-1}) nos estados eletrônicos (3) 1_g , (2) 2_g , (4) 0_g^+ e (3) 0_u^- calculados via método DVR. Valores obtidos utilizando a massa reduzida da ref. [46] e em colchetes foram obtidos utilizando a massa reduzida da ref. [44].

Estado		ω_e	$\omega_e x_e$	$\omega_e y_e$	$\alpha_e \times 10^{-3}$	$-y_e \times 10^{-6}$
(3) 1_g	Este trab.	34,62 [34,80]	3,57 [3,58]	0,21 [0,21]	5,19 [9,40]	325,31 [326,65]
	Teór. [10]	49	3,08			
(2) 2_g	Este trab.	25,44 [25,63]	1,99 [2,04]	0,017 [0,022]	6,57 [6,68]	400,42 [399,85]
	Teór. [10]	33	4,44			
(4) 0_g^+	Este trab.	41,31 [41,62]	3,29 [3,35]	0,0043 [0,0046]	3,59 [3,68]	377,19 [385,49]
	Teór. [10]	44	2,39			
(3) 0_u^-	Este trab.	31,07 [31,25]	3,41 [3,92]	0,16 [0,16]	5,65 [5,76]	266,88 [272,48]
	Teór. [10]	126	4,53			

Tabela 15: Constantes espectroscópicas rovibracionais (em cm^{-1}) nos estados eletrônicos (3) 1_g , (2) 2_g , (4) 0_g^+ e (3) 0_u^- calculados via método de Dunham. Valores obtidos utilizando a massa reduzida da ref. [46] e em colchetes foram obtidos utilizando a massa reduzida da ref. [44].

Estado		ω_e	$\omega_e x_e$	B_e	$\alpha_e \times 10^{-3}$
(3) 1_g	Este trab.	37,32 [37,57]	6,10 [6,18]	0,065 [0,066]	4,77 [4,87]
	Teór. [10]	49	3,08	0,066	
(2) 2_g	Este trab.	30,52 [30,73]	6,85 [6,95]	0,061 [0,062]	6,01 [6,13]
	Teór. [10]	33	4,44	0,062	
(4) 0_g^+	Este trab.	40,55 [40,83]	2,81 [2,85]	0,068 [0,069]	3,43 [3,50]
	Teór. [10]	44	2,39	0,069	
(3) 0_u^-	Este trab.	32,27 [32,49]	3,84 [3,89]	0,065 [0,066]	4,58 [4,68]
	Teór. [10]	126	4,53	0,066	

As constantes espectroscópicas apresentadas nas Tabelas 14 e 15 também não possuem dados obtidos experimentalmente como nos cinco primeiros estados eletrônicos, ainda assim podemos observar boa concordância com os resultados obtidos na ref. [10] para quase todos os estados eletrônicos. As maiores [menores] diferenças da constante vibracional ω_e são de 94,75[2,38] cm^{-1} com a massa reduzida de $\mu = 17,48942u$ através do método DVR e 93,15[2,27] cm^{-1} com a massa reduzida de $\mu = 17,48942u$ através do método de Dunham. Para a constante $\omega_e x_e$ a diferença máxima (mínima) entre os resultados obtidos nestes e trabalho e os da ref. [11] são de 2,40[0,50] cm^{-1} com a massa reduzida de $\mu = 17,48942u$ através do

método DVR e $3,10[0,46] \text{ cm}^{-1}$ com a massa reduzida de $\mu = 17,48942u$ através do método de Dunham. Como a contribuição rotacional para a vibração é muito pequena as constantes espectroscópicas α_e apresentam valores muito ínfimos da ordem de 10^{-3} cm^{-1} , e isto foi observado para todos os estados eletrônicos estudados.

O estado eletrônico $(3)0_u^-$ apresentou valores bem diferentes dos apresentados por Macedo e de Jong, onde a constante vibracional determinadas em seu trabalho foi de $\omega_e = 126 \text{ cm}^{-1}$, e o obtido tanto pelo método de Dunham como pelo DVR estão muito abaixo deste valor. Uma das razões para esta diferença está no fato de que a descrição da CEP na ref. [10] foi realizada através de uma aproximação harmônica onde se estuda apenas a região de equilíbrio perdendo todas as informações sobre as outras regiões. Em contramão a este método, nossa CEP é totalmente bem descrita pela função de Rydberg de grau 10. Vale lembrar que a constante espectroscópica ω_e está relacionada concavidade da CEP, isto é, da derivada de segunda ordem em torno de R_e , Eq. (2.166). $\omega_e = 126 \text{ cm}^{-1}$ é um valor relativamente alto, indicando que a CEP apresentaria uma curvatura relativamente acentuada em comparação aos estados eletrônicos mais elevados.

Os níveis de energia rovibracionais calculados através do método DVR para os estados eletrônicos $(1)0_g^-$, $(2)1_g$, $(3)1_u$ e $(3)0_g^+$ encontram-se na Tabela 12. Observa-se que a contribuição do movimento rotacional para as energias rovibracionais é pequena.

Tabela 16: *Energias rovibracionais da molécula Cl₂ (em cm⁻¹) nos estados eletrônicos (3)1_g, (2)2_g, (4)0_g⁺ e (3)0_u⁻. Valores obtidos utilizando a massa reduzida da ref. [46] e em colchetes foram obtidos utilizando a massa reduzida da ref. [44].*

v	J	(3)1 _g	(2)2 _g	(4)0 _g ⁺	(3)0 _u ⁻
0	0	17,04 [17,21]	13,65 [13,74]	19,58 [19,71]	15,14 [15,23]
1		42,20 [41,31]	35,17 [35,37]	54,45 [54,79]	40,93 [41,17]
2		68,11 [68,22]	52,85 [53,12]	83,14 [83,59]	62,36 [62,71]
3		87,03 [87,18]	66,79 [67,12]	105,85 [106,38]	80,38 [80,77]
4		101,67 [101,96]	81,19 [81,73]	123,58 [124,07]	94,48 [94,89]
5		115,57 [116,19]	99,25 [100,05]	137,86 [138,41]	108,48 [108,64]
0	1	17,16 [17,27]	13,76 [13,85]	19,71 [19,84]	15,26 [15,36]
1		45,32 [45,58]	35,27 [35,48]	54,58 [54,91]	41,05 [41,29]
2		68,21 [68,59]	52,94 [53,22]	83,25 [83,70]	62,47 [62,81]
3		87,11 [87,52]	66,87 [67,21]	105,99 [106,48]	80,48 [80,87]
4		101,76 [102,19]	81,28 [81,82]	123,67 [124,16]	94,56 [94,98]
5		115,65 [116,27]	99,33 [100,14]	137,94 [138,50]	108,13 [108,73]

3.5 Estados Eletrônicos (1)3_u, b': (2)2_u, C: (5)1_u e (4)0_u⁻

Semelhantemente ao estado eletrônico (2)0_u⁻ o estado eletrônico (4)1_u estudado por Macedo e de Jong não apresentava um poço ($D_e = 0,00 \text{ hartree}$). Portanto, os mesmos argumentos para o estado (2)0_u⁻ são válidos para o estado (4)1_u e este também não será discutido.

As curvas de energia potencial dos estados eletrônicos (1)3_u, b': (2)2_u, C: (5)1_u e (4)0_u⁻ foram ajustadas através do polinômio em coordenadas física Rydberg de grau 10 e seus parâmetros otimizados através do método de Powell. Os parâmetros otimizados são apresentados na Tabela 13.

Tabela 17: Parâmetros otimizados da CEP Rydberg para o sistema Cl₂ nos estados eletrônicos (1)3_u, b': (2)2_u, C: (5)1_u e (4)0_u⁻.

[c _j] (hartree)	(1)3 _u	b': (2)2 _u	C: (5)1 _u	(4)0 _u ⁻
c ₁	1,79047	1,25941	1,20450	1,54319
c ₂	0,64798	0,13367	0,16275	0,05081
c ₃	-0,18246	0,10237	0,26446	-0,08361
c ₄	0,09368	0,23759	0,00009	0,08675
c ₅	0,17291	-0,01557	-0,03874	-0,02569
c ₆	-0,07689	-0,09258	0,01627	-0,05996
c ₇	-0,04171	0,03044	0,00012	0,01518
c ₈	0,01604	0,00771	-0,00031	-0,00192
c ₉	-0,00066	-0,00441	-0,00001	0,00024
c ₁₀	-0,00035	0,00049	-0,00001	-0,00009
R _e (bohr)	9,52991	7,35292	7,07891	7,23765
D _e (hartree)	0,00037	0,00073	0,00073	0,00037

Os resultados relacionados ao desvio máximo (mínimo) e o erro χ^2 entre as energias *ab initio* e as energias ajustadas foram: $8,25 \times 10^{-7}$ ($1,62 \times 10^{-7}$) e $1,78 \times 10^{-10}$, $1,07 \times 10^{-6}$ ($1,41 \times 10^{-7}$) e $3,08 \times 10^{-10}$, $2,87 \times 10^{-6}$ ($1,09 \times 10^{-7}$) e $3,52 \times 10^{-9}$, $1,28 \times 10^{-6}$ ($1,76 \times 10^{-7}$) e $6,40 \times 10^{-10}$ *hartree* para os estados eletrônicos (1)3_u, b': (2)2_u, C: (5)1_u e (4)0_u⁻, respectivamente.

A função analítica de Rydberg descreveu satisfatoriamente a curva de energia potencial para estes estados eletrônicos inferiores, pois os desvios estão abaixo do erro químico aceitável (abaixo de 1 kcal/mol ~ 0,0016 *hartree*).

Nas Figuras 22, 23, 24, e 25 são apresentadas as CEPs *ab initio* e a função Rydberg de grau 10 descrevendo com excelente qualidade todas as zonas harmônicas e anarmônicas (assintótica, atrativa e repulsiva).

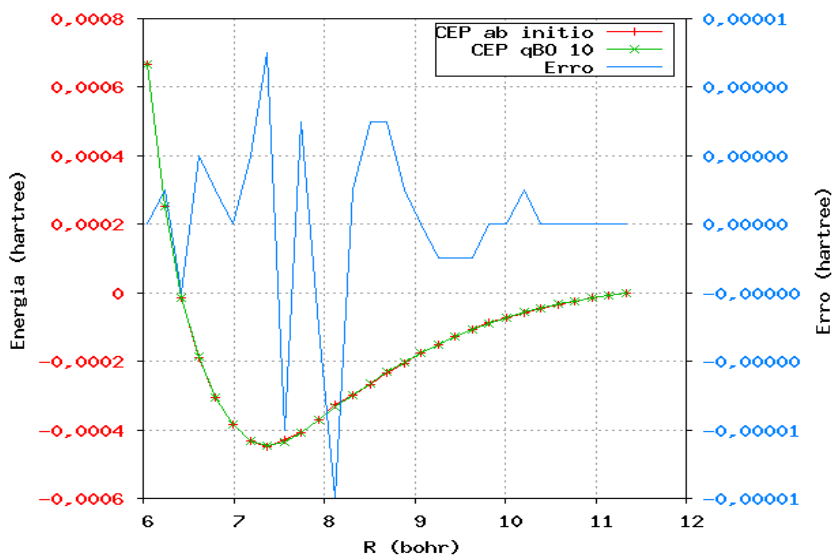


Figura 23: CEP do estado eletrônico excitado $(1)3_u$ e Erro ponto a ponto entre as CEPs *ab initio* e Rydberg de grau 10.

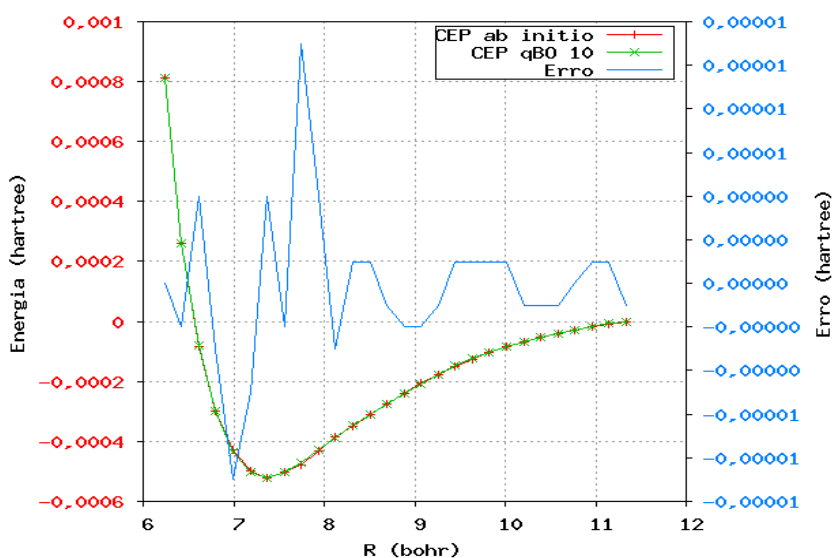


Figura 24: CEP do estado eletrônico excitado $b':(2)2_u$ e Erro ponto a ponto entre as CEPs *ab initio* e Rydberg de grau 10.

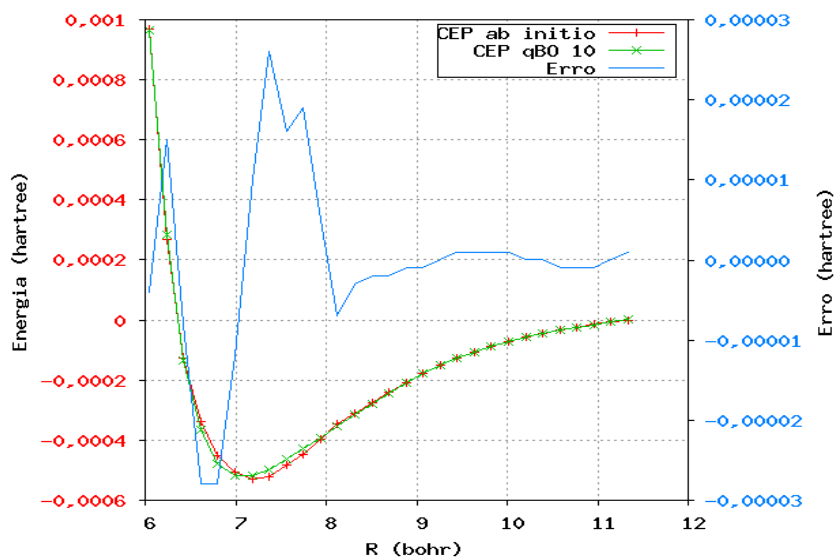


Figura 25: CEP do estado eletrônico excitado $C: (5)1_u$ e Erro ponto a ponto entre as CEPs ab initio e Rydberg de grau 10.

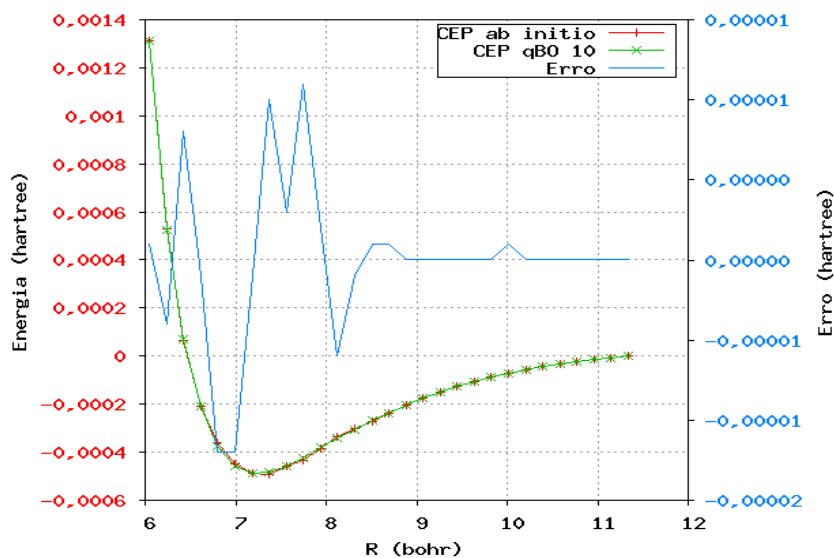


Figura 26: CEP do estado eletrônico excitado $(4)0_u^-$ e Erro ponto a ponto entre as CEP ab initio e Rydberg de grau 10.

As constantes espectroscópicas rovibracionais obtidas através das soluções da Equação de Schrödinger nuclear via Eq.(2.139) e através do método de Dunham são apresentadas nas Tabelas 18 e 19, respectivamente. Estas constantes foram determinadas utilizando dois valores distintos da massa reduzida μ do Cl_2 , que são 17,73u ($^{35}\text{Cl}_2$) [46] e 17,48942u ($^{37}\text{Cl}_2$) [44].

Tabela 18: Constantes espectroscópicas rovibracionais (em cm^{-1}) nos estados eletrônicos (1) 3_u , b' : (2) 2_u , C : (5) 1_u e (4) 0_u^- calculados via método DVR. Valores obtidos utilizando a massa reduzida da ref. [46] e em colchetes foram obtidos utilizando a massa reduzida da ref. [44].

Estado		ω_e	$\omega_e x_e$	$\omega_e y_e$	α_e	$-y_e \times 10^{-6}$
(1) 3_u	Este trab.	33,22 [33,56]	3,91 [3,98]	0,25 [0,26]	3,19E-3 [3,27E-3]	388,04 [393,24]
	Teór. [10]	37	10,25			
b' : (2) 2_u	Este trab.	37,96 [38,18]	4,76 [4,79]	0,36 [0,37]	4,88E-3 [4,99E-3]	137,61 [143,64]
	Teór. [10]	37	2,84			
C : (5) 1_u	Este trab.	33,55 [33,75]	2,71 [2,73]	0,093 [0,092]	5,78E-3 [5,90E-3]	223,47 [227,00]
	Teór. [10]	35	4,52			
(4) 0_u^-	Este trab.	35,42 [35,66]	3,71 [3,75]	0,18 [0,19]	4,611E-3 [4,71E-3]	88,32 [89,36]
	Teór. [10]	34	2,34			

Tabela 19: Constantes espectroscópicas rovibracionais (em cm^{-1}) nos estados eletrônicos (1) 3_u , b' : (2) 2_u , C : (5) 1_u e (4) 0_u^- calculados via método de Dunham. Os valores em colchetes foram obtidos utilizando a massa reduzida da referência [44].

Estado		ω_e	$\omega_e x_e$	B_e	α_e
(1) 3_u	Este trab.	32,34 [32,56]	3,20 [3,25]	0,062 [0,063]	2,47E-3 [2,52E-3]
	Teór. [10]	37	10,25	0,038	
b' : (2) 2_u	Este trab.	38,00 [38,27]	4,50 [4,56]	0,063 [0,064]	3,54E-3 [3,61E-3]
	Teór. [10]	37	2,84	0,064	
C : (5) 1_u	Este trab.	35,11 [35,34]	4,32 [4,38]	0,068 [0,069]	5,64E-3 [5,76E-3]
	Teór. [10]	35	4,52	0,069	
(4) 0_u^-	Este trab.	35,33 [35,58]	3,60 [3,65]	0,065 [0,066]	4,10E-3 [4,19E-3]
	Teór. [10]	34	2,34	0,066	

As constantes espectroscópicas apresentadas nas Tabelas 18 e 19 também não possuem dados obtidos experimentalmente como nos cinco primeiros estados eletrônicos, ainda assim podemos observar boa concordância com os resultados obtidos na ref. [10] para quase todos os estados eletrônicos. As maiores [menores] diferenças da constante vibracional ω_e são de 3,44[1,18] cm^{-1} com a massa reduzida de $\mu = 17,48942u$ através do método DVR e 4,44[0,34] cm^{-1} com a massa reduzida de $\mu = 17,48942u$ através do método de Dunham. Para a constante $\omega_e x_e$ a diferença máxima [mínima] entre os resultados obtidos nestes e trabalho e os da ref. [10] são de 7,00[0,14] cm^{-1} com a massa reduzida de $\mu = 17,48942u$ através do método DVR e 3,10[0,46] cm^{-1} com a massa reduzida de $\mu = 17,48942u$ através do método de Dunham. Estes resultados foram mais próximos dos obtidos por Macedo

e de Jong do os obtidos utilizando a massa reduzida de $\mu = 17,73u$, e isto foi uma regra geral para todos os estados eletrônicos. Os resultados obtidos para B_e para quase todos os estados estão em excelente concordância com os obtidos neste trabalho, com uma diferença de $0,00\text{cm}^{-1}$ com a massa reduzida da ref. [46] comparados aos obtidos por Macedo e de Jong. Como a contribuição rotacional para a vibração é muito pequena as constantes espectroscópicas α_e apresentam valores muito ínfimos da ordem de 10^{-3}cm^{-1} , e isto foi observado para a maioria dos estados eletrônicos estudados.

Os níveis de energia rovibracionais calculados através do método DVR para os estados eletrônicos (1) 3_u , b' :(2) 2_u , C:(5) 1_u e (4) 0_u^- encontram-se na Tabela 20. Observa-se que a contribuição do movimento rotacional para as energias rovibracionais é pequena.

Tabela 20: *Energias rovibracionais da molécula Cl_2 (em cm^{-1}) nos estados eletrônicos (1) 3_u , b' :(2) 2_u , C:(5) 1_u e (4) 0_u^- . Valores obtidos utilizando a massa reduzida da ref. [46] e em colchetes foram obtidos utilizando a massa reduzida da ref. [44].*

v	J	(1) 3_u	b' :(2) 2_u	C:(5) 1_u	(4) 0_u^-
0	0	15,02 [15,12]	17,59 [17,71]	16,72 [16,84]	16,69 [16,80]
1		41,36 [41,60]	47,24 [47,50]	45,16 [45,43]	45,32 [45,59]
2		62,17 [62,50]	70,65 [71,02]	69,01 [69,39]	68,25 [68,60]
3		79,00 [79,37]	90,03 [90,45]	88,82 [89,26]	86,60 [86,99]
4		93,31 [93,76]	105,80 [106,27]	104,59 [105,05]	101,46 [101,91]
5		108,50 [109,18]	121,64 [122,33]	119,31 [119,95]	116,67 [117,93]
0	1	15,14 [15,24]	17,72 [17,83]	16,85 [16,97]	16,82 [16,93]
1		41,47 [41,72]	47,35 [47,62]	45,28 [45,55]	45,44 [45,71]
2		62,28 [62,60]	70,74 [71,12]	69,12 [69,50]	68,69 [68,71]
3		79,10 [79,47]	90,13 [90,55]	88,92 [89,36]	86,69 [87,09]
4		93,39 [93,85]	105,88 [106,36]	104,68 [105,14]	101,55 [102,00]
5		108,59 [109,27]	121,73 [122,42]	119,40 [120,04]	116,76 [117,43]

Capítulo 4

Conclusões e Perspectivas

Neste trabalho calculamos as propriedades dinâmicas do sistema diatômico Cl_2 no estado fundamental e em 20 estados eletrônicos excitados a partir das energias *ab initio* obtidas por Macedo e de Jong [10]. Dos 23 estados eletrônicos estudados na ref. [10] o cálculo destas propriedades para dois estados eletrônicos $(2)0_u^-$ e $(4)1_u$ não foi realizado. As energias *ab initio* obtidas através de cálculos relativísticos de quatro componentes no trabalho de Macedo e de Jong [10] para estes estados não correspondiam a estados ligados ($D_e = 0$). Assim, as propriedades dinâmicas de somente 21 estados eletrônicos foram calculadas. As frequências vibracionais fundamentais (ω_e), constante anarmônica ($\omega_e x_e$) e constante rotacional (B_e) estão em excelente acordo com os dados experimentais disponíveis na literatura para estado fundamental ($X:(1)0_g^+$) e para os quatro primeiros estados excitados ($A':(1)2_u$, $A:(1)1_u$, $B':(1)0_u^-$ e $B:(1)0_u^+$). Isto sugere que as outras constantes espectroscópicas $\omega_e y_e$, α_e e γ_e também apresentam acurácia semelhante.

Para os 16 estados eletrônicos excitados restantes dados experimentais não estão disponíveis, mas novamente, o sucesso da metodologia adotada para os estados eletrônicos vastamente estudados tanto teórica quanto experimentalmente deve apresentar a mesma precisão para as constantes espectroscópicas e as energias rovibracionais. Para estes últimos 16 estados eletrônicos houve, em geral, uma boa concordância entre o método DVR e o de Dunham. Além disto, algumas constantes espectroscópicas como a constante anarmônica $\omega_e y_e$, e as constantes de acoplamento rotação-vibração α_e e γ_e estão sendo apresentadas pela primeira vez para todos os estados eletrônicos da molécula de Cl_2 estudados nesta dissertação.

As CEPs ajustadas pelas funções analíticas qBO e Rydberg no presente trabalho reproduzem com ótima precisão os potenciais para cada estado eletrônico estudado. Isto pode ser notado, quando se observa que muitas constantes espectroscópicas calculadas, seja pelo método DVR solucionando o conjunto de equações espectroscópicas Eq. (2.139), seja pelo método de Dunham, são próximas

entre si. Estas CEPs bem precisas são de fundamental importância para diversos estudos, incluindo colisões atômicas, predição de estruturas de *clusters* e reatividade química.

A forma analítica dos polinômios em coordenadas Bond Order generalizada não apresentou a mesma flexibilidade para todos os estados eletrônicos, sendo necessária a busca por outras formas analíticas que concordassem bem com as CEPs e as constantes espectroscópicas. Desta forma a função analítica de Rydberg foi empregada, pois foi a função que melhor validou a metodologia utilizada nos cálculos das propriedades dinâmicas apresentadas, pois esta função permite a descrição da profundidade do poço a partir das energias eletrônicas *ab initio* podendo assim ser fixadas durante o ajuste. Dentre todos os estados eletrônicos estudados destacam-se quatro que apresentaram valores mais distantes dos obtidos por Macedo e de Jong, que são os estados a' : $(2)0_g^+$, $(3)1_u$, $(3)0_g^+$ e $(3)0_u^-$ onde os resultados obtidos no presente trabalho e os publicados no trabalho da ref. [10] apresentaram valores bem distantes, especialmente para a constante de vibração fundamental ω_e . Esta diferença pode ser atribuída especialmente aos diferentes valores para distância de equilíbrio R_e utilizadas neste trabalho e os apresentados por Macedo e de Jong.

A perspectiva de novos trabalhos está especialmente voltada para o aperfeiçoamento da qualidade das CEPs em busca de resultados cada vez mais precisos através de outras formas analíticas como a função Rydberg generalizada, estudo detalhado sobre possíveis cruzamentos entre as CEPs pois nesta situação a ABO perde sua validade, especialmente para os estados eletrônicos mais elevados e estudos sobre as energias de excitações vibrônicas verticais e relaxamento.

Referências Bibliográficas

- [1] Lefevbre-Brion, H; Field, R. W.; *The Spectra and Dynamics of Diatomic Molecules*. Elsevier: Amsterdam, **2004**.
- [2] Peyerimhoff, S. D.; Buenker, R.; *J. Chem. Physics*. **1981**, 57, 279-296.
- [3] Tuckett, R. P.; Peyerimhoff, S. D.; *Chemical Physics Letters*. **1984**, 83, 203-213.
- [4] Mulliken, R. S.; *Physical Review Letters*. **1930**, 36, 1440-1450.
- [5] Koenders, B. G.; Wieringa, D. M.; Drabe, K. E.; Lange, C. A.; *Chem. Phys*. **1987**, 118, 113.
- [6] Li, L.; Wu, M.; Johnson, P. M.; *J. Chem. Phys*. **1987**, 86, 1131.
- [7] Malyshev, M. V.; Donnely, V. M.; Samukawa, S.; *J. Appl. Phys*. **1998**, 84, 1222-1230.
- [8] Bates, D. R.; *Adv. At. Mol. Phys*. **1985**, 20, 1-40.
- [9] Morgan, W. L.; *Chem. Plasma Process*. **1992**, 12, 449-476.
- [10] Macedo, L. G. M.; de Jong, W. A.; *J. Chem. Phys*. **2008**, 128, 041101.
- [11] Mundin, K. C.; C. Tsallis.; *Geometry optimization and conformational analysis through generalized simulated annealing. Int. J. Quantum Chem*. **1998**, 58 (4), 373-381.
- [12] Mundim, K. C.; Delavy, V. C. T.; *Otimização Global de Processos usando o Método Generalized Simulated Annealing*. Processos Químicos, SENAI. **2008**, 4, 9-23.
- [13] Nelder, J. A.; Mead, R.; *A Simplex-Method for Function Minimization. Comput. J*. **1965**, 7(4), 308-313.
- [14] Marquardt, D. W.; *An algorithm of least-squares estimation of nonlinear parameters. J. Soc. Indus. Applied Math*. **1963**, 11(2), 431-441.
- [15] Levenberg K.; *A method for the solution of a certain problems in least squares. Quart. Applied Math*. **1944**, 2:164-168.
- [16] Powell, M. J. D.; *The Computer Journal*. **1964**, 7(2):155-162.

- [17] Lewars, E. G.; *Computational Chemistry: Introduction to the theory and applications of molecular and quantum mechanics*, 1st ed.; Springer: New York, **2003**.
- [18] Atkins, P.; Friedman, R. *Molecular Quantum Mechanics*. Oxford University Press: Oxford, **2005**.
- [19] Braga, J. P. *Fundamentos de Química Quântica*, 1 ed.; Editora UFV: Viçosa, **2007**.
- [20] Levine, I.; *Molecular Spectroscopy*. John Wiley & Sons: New Jersey, **1975**.
- [21] Szabo, A.; Ostlund, N. S.; *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*. Dover Publications, Inc.: New York, **1989**.
- [22] Levine, I.; *Quantum Chemistry*, 5th ed.; Prentice-Hall: New York, **1999**.
- [23] Slater, J. C.; *Quantum Theory of Matter*. McGraw-Hill: New York, **1968**.
- [24] Hartree, D. R.; Ingham, J.; *Memoirs and Proceedings of the Manchester Literary and Philosophical Society*. **1938**, 83, 1-15.
- [25] Fock, V. Z.; *Physik*. **1930**, 61, 126-148.
- [26] Atkins, P.; de Paula, J.; Friedman, R. *Quanta, Matéria e Mudança. Uma abordagem molecular para a físico-química*. Vol. 1. LTC: Rio de Janeiro, **2011**.
- [27] Stewart, J.; *Cálculo*. Vol. 2. 5 ed.; Pioneira Thomson Learning: São Paulo, **2006**.
- [28] Boys, S. F.; *Proceedings of the Royal Society of London Series A*, **1950**, 200, 542-554.
- [29] Truhlar, D. G.; "Potential Energy Surfaces" *The Encyclopedia of Physical Science and Technology*. Academic Press: New York, **2001**.
- [30] García, E.; Laganà, A.; *Mol. Phys.* **1985**, 55, 629-639.
- [31] Murrell, J. N.; Fernandes, SC.; Huxley, P.; Varandas, A. J. C.; *Molecular Potential Energy Functions*. John Wiley: Chichester, **1984**.
- [32] Pauling, L.; *J. Am. Chem. Soc.* **1947**, 69, 542-553.
- [33] Borges, E. P.; *On q-generalization of circular and hyperbolic functions*. *J. Phys. a-Math Gen.* **1950**, 31(23), 5281-5288.

- [34] Tsallis, C.; *Possible generalization of Boltzmann-Gibbs statistics. J. Stat. Phys.* **1988**, 52(1-2), 479-487.
- [35] Sakurai, J. J.; *Modern Quantum Mechanics*. Addison-Wesley: New York, **1994**.
- [36] Halliday, D.; Resnick, R.; Walker, J.; *Fundamentos de Física*, v.1: Mecânica, 7 ed.; LTC: Rio de Janeiro, **2006**.
- [37] Merzbacher, E.; *Quantum Mechanics*. 3rd ed.; John Wiley & Sons, Inc.: New York, **1998**.
- [38] Light, J. C.; Hamilton, I. P.; Lill, J. V.; *Generalized discrete variable approximation in quantum mechanics. J. Chem. Phys.* **1985**, 83, 1400-1409.
- [39] Andrianov, I. *Simulations of ultrafast photoinduced wave packets dynamics in three dimensions*. Tese de Doutorado, Universität Berlin, Berlin, **1999**.
- [40] Salviano, L. R. *Geração de representações da variável discreta otimizadas para a solução de problemas unidimensionais*. Dissertação de Mestrado, Universidade de Brasília, Brasília, **2004**.
- [41] Soares Neto, J. J.; Costa, L. S.; *J. Chem. Phys.* **1998**, 89 (6), 3674.
- [42] Colbert, D. T.; Miller, W. H.; *J. Chem. Phys.* **1991**, 96 (3), 1982-1991.
- [43] McQuarrie, D.; Simon, J.D.; *Molecular Thermodynamics*. University Science Books: California, **1994**.
- [44] Herzberg, G. *Molecular Spectra and Molecular Structure I. Spectra of Diatomic Molecules*. Van Nostrand Reinhold Company: New York, **1950**.
- [45] Dunham, J. L.; *Phys. Rev.* **1932**, 41, 721-731.
- [46] Radzig, A. A.; Smirnov, B. M.; *Reference Data on Atoms, Molecules and Ions*. Springer-Verlag: Moscow, **1980**.
- [47] Kokh, D. B.; Alekseyev, A. B.; Buenker, R. J.; *Theoretical Study of UV photodissociation of Cl₂: Potentials, transition moments, extinction coefficients, and Cl*/Cl branching ratio. J. Chem. Phys.* **2004**, 120(24), 11549-11556.
- [48] Bermejo, D.; Jimenez, J. J.; Martinez, R. Z.; *High-resolution stimulated Raman spectroscopy of Cl-35(2), Cl-37(2) and (ClCl)-Cl-35-Cl-37. J. Mol. Spectrosc.* **2002**, 212(2), 186-193.
- [49] NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database N.69 (2010) National Institute of Standards and Technology. <http://webbook.nist.gov>. Acessado em 22 de Julho de 2011.

- [50] Asano, Y.; Yabushita, S.; *Theoretical Study on the nonadiabatic transitions in the photodissociation processes of Cl(2)*. *J. Phys. Chem. A*. **2001**, 105(43), 9873-9882.
- [51] Tellinghuisen, P. C.; Guo, B. C.; Chakraborty, D. K.; Tellinghuisen, J.; *The D'-Ja' Transition in Cl2*. *J. Mol. Spectrosc.* **1988**, 128(1), 268-277.
- [52] Ishiwata, T.; Ishiguro, A.; Obi, K.; *Optical optical double double-resonance spectroscopy of Cl2 – analysis of the Alpha-3-Pi(1u)-Chi-1-Sigma-G+system*. *J. Mol. Spectrosc.* **1991**, 147(2), 300-320.
- [53] Tellinghuisen, J.; Chakraborty, D. K.; *Identification and analysis of the D'-ja' transition and emission-spectrum of Cl2*. *Chem. Phys. Lett.* **1987**, 134(6), 565-570.
- [54] Ishiwata, T.; Kasai, Y.; Obi, K.; *Optical optical double-resonance spectroscopy of Cl2-1st observation and analysis of the Og-(3p1) ion-pair state and the lower-lying B'3-Pi(0u-) valence state*. *J. Chem. Phys.* **1991**, 95(1), 60-65.

Apêndice A - Fatores de Conversão

Massa			
	u.a	u.m.a	kg
u.a	1	$5,487261 \times 10^{-4}$	$9,114341 \times 10^{-31}$
u.m.a	1822,402954	1	$1,661 \times 10^{-27}$
Kg	$1,097451 \times 10^{30}$	$6,022 \times 10^{26}$	1

u.a = unidade atômica

u.m.a = unidade de massa atômica

kg = quilograma

Comprimento			
	a_0	Å	M
a_0	1	0,529167	$5,29167 \times 10^{-11}$
Å	1,889763	1	10^{-10}
M	$1,889763 \times 10^{10}$	10^{10}	1

a_0 = raio de Bohr

Å = angstrom

m = metro

Energia					
	E_h	cm^{-1}	eV	Kcal/mol	J
E_h	1	219474,63	27,2107	627,510	$4,359 \times 10^{-18}$
cm^{-1}	$4,5563 \times 10^{-8}$	1	$1,2398 \times 10^{-4}$	$2,8591 \times 10^{-3}$	$1,986 \times 10^{-23}$
eV	$3,6750 \times 10^{-2}$	8065,6927	1	23,061	$1,602 \times 10^{-19}$
kcal/mol	$1,5936 \times 10^{-3}$	349,755	$4,3364 \times 10^{-2}$	1	$6,947 \times 10^{-21}$
J	$2,2940 \times 10^{17}$	$5,0348 \times 10^{22}$	$6,2422 \times 10^{18}$	$1,4395 \times 10^{20}$	1

E_h = hartree

cm^{-1} = centímetro recíproco

eV = elétron-volt

kcal/mol = quilocaloria por mol

J = Joule

Apêndice B – Trabalhos Apresentados

Evento	XVI Simpósio Brasileiro de Química Teórica. 20-24 de novembro de 2011, Ouro Preto – MG, Brasil.
Título	<i>Cl₂ Dynamical Properties in the Electronic States B'':(2)1_u, (1)2_g, a:(1)1_g, a':(2)0_g⁺ and (1)0_g⁻.</i>
Autores	Daniel F. S. Machado, Valter H. C. Silva, Ricardo Gargano, Kleber C. Mundim e Heibbe C. B. de Oliveira.

Evento	IV Simpósio de Estrutura Eletrônica e Dinâmica Molecular. 24-28 de setembro de 2012, Pirenópolis – GO, Brasil.
Título	<i>Propriedades Dinâmicas do Cl₂ nos Estados Eletrônicos (2)1_g^g, (3)1_u, (3)0_g⁺, (3)1_g, (2)2_g e (4)0_g⁺.</i>
Autores	Daniel F. S. Machado, Valter H. C. Silva, Ricardo Gargano, Kleber C. Mundim e Heibbe C. B. de Oliveira.

Evento	XXXVIII Congresso de Químicos Teóricos de Expressão Latina. 2-7 de dezembro de 2012, Natal – RN, Brasil.
Título	<i>Cl₂ Dynamical Properties in the Electronic States (3)0_g⁻, (1)3_u, b':(2)2_u, C:(5)1_u and (4)0_u⁻.</i>
Autores	Daniel F. S. Machado, Valter H. C. Silva, Ricardo Gargano, Kleber C. Mundim e Heibbe C. B. de Oliveira.

Apêndice C – Artigos Publicados

Fully relativistic rovibrational energies and spectroscopic constants of the lowest $X:(1)0_g^+$, $A':(1)2_u$, $A:(1)1_u$, $B':(1)0_u^-$ and $B:(1)0_u^+$ states of molecular chlorine

Daniel F. S. Machado · Valter H. C. Silva ·
Cristiano S. Esteves · Ricardo Gargano ·
Luiz G. M. Macedo · Kleber C. Mundim ·
Heibbe C. B. de Oliveira

Received: 8 January 2012 / Accepted: 3 April 2012 / Published online: 12 May 2012
© Springer-Verlag 2012

Abstract The main goal of this paper is to present the rovibrational energies and spectroscopic constants of the Cl_2 molecular system in the relativistic states $X:(1)0_g^+$, $A':(1)2_u$, $A:(1)1_u$, $B':(1)0_u^-$ and $B:(1)0_u^+$. More precisely, we have evaluated the Cl_2 ω_e , $\omega_e x_e$, $\omega_e y_e$, α_e , γ_e and B_e rovibrational spectroscopic constants using two different procedures. The first was obtained by combining the rovibrational energies, calculated through solving Schrödinger's nuclear equation and the diatomic rovibrational energy equation. The second was obtained by using the Dunham method. The calculated properties are in good agreement with available experimental data.

Keywords Cl_2 molecular system · Potential energy curve · Rovibrational energies · Spectroscopic constants

Introduction

The study of Cl_2 is of great interest to theoretical chemists and physicists. This molecule has a wide range of other applications, it has atmospheric and environmental importance [1], it acts as a plasma processing gas for the use in plasma etching of semiconductors [2] and has ultraviolet gas laser applications [3, 4]; it is a bleaching agent for paper [5] and is used in chlorinated solvents [6], for water purification [7], and in other chemical processes including pharmaceuticals [8, 9]. High accurate theoretical potential energy curves (PECs) are of interest to understand Cl_2 spectra and to analyze nonadiabatic processes [10]. In addition, the accurate bond dissociation energy for ground and excited electronic states of Cl_2 is an important measure for its thermochemistry properties.

In a previous paper, Macedo and de Jong [11] determined a set of electronic energies at different internuclear distances for the ground state and 22 lowest excited states of the chlorine molecular system calculated within a four-component relativistic framework. The *ab initio* PECs of all possible covalent states were calculated using the relativistic complete open shell configuration interaction approach. More details of the computational procedure to determine the Cl_2 relativistic PEC can be obtained in reference [11]. The authors also calculated some spectroscopic constants (B_e , ω_e and $\omega_e x_e$) using 15th-order polynomial fit, but they did not determine the rovibrational energies of the related system.

The goal in the present work is to obtain the accurate rovibrational energies and spectroscopic constants of the Cl_2

D. F. S. Machado · V. H. C. Silva · K. C. Mundim ·
H. C. B. de Oliveira (✉)
Instituto de Química, Universidade de Brasília,
70919-970 Brasília, DF, Brazil
e-mail: heibbe@unb.br

V. H. C. Silva
Ciências Exatas e Tecnológicas, Universidade Estadual de Goiás,
CP459, 75001970 Anápolis, GO, Brazil

C. S. Esteves
Faculdade de Ciências Integradas do Pontal,
Universidade Federal de Uberlândia,
38302-000 Ituiutaba, MG, Brazil

R. Gargano
Instituto de Física, Universidade de Brasília,
CP04455, CEP 70919-970 Brasília, DF, Brazil

L. G. M. Macedo
Laboratório de Planejamento e Desenvolvimento de Fármacos,
Universidade Federal do Pará,
CP 11101, 66075-110 Belém, PA, Brazil

Table 1 Parameters obtained for Cl₂ qBO PEC of X:(1)0_g⁺, A':(1)2_u, A:(1)1_u, B':(1)0_u⁻ and B:(1)0_u⁺ relativistic states

$[\alpha]$ (hartree)	X:(1)0 _g ⁺	A':(1)2 _u	A:(1)1 _u	B':(1)0 _u ⁻	B:(1)0 _u ⁺
α_1	0.00552	0.01473	0.02484	0.01938	0.02754
α_2	-0.33159	-0.11016	-0.11325	-0.10496	-0.13303
α_3	0.26640	0.25978	0.19732	0.20517	0.24099
α_4	-0.01584	-0.08206	-0.03015	-0.03154	-0.03415
α_5	-0.00948	-0.43750	-0.36394	-0.38544	-0.44695
α_6	-0.01311	0.34131	0.28472	0.29745	0.34156
α_7	-0.00207	0.15918	0.12939	0.13695	0.15590
α_8	0.00634	-0.24486	-0.22581	-0.23890	-0.26725
α_9	0.00448	0.11278	0.10990	0.11706	0.13205
α_{10}	-0.00288	-0.02753	-0.02441	-0.02573	-0.03026
β (bohr ⁻¹)	0.65289	0.31148	0.35815	0.35096	0.31109
r_e (bohr)	3.73800	4.63821	4.64919	4.66978	4.65965
q	0.80933	2.07271	1.36456	1.40784	1.58657

system in the X:(1)0_g⁺, A':(1)2_u, A:(1)1_u, B':(1)0_u⁻ and B:(1)0_u⁺ relativistic states. More precisely, we have evaluated the Cl₂ rovibrational energies, ω_e , $\omega_e x_e$, $\omega_e y_e$, α_e , γ_e and B_e using the PEC of five covalent states published in ref[11]. To assure the accuracy of fit, the relativistic PECs was fitted using the analytical function based on polynomial q-bond order coordinates of the tenth degree (qBO) [12]. From these analytical forms, we evaluated the Cl₂ rovibrational spectroscopic constants for each state using two different procedures. The first was obtained by combining the rovibrational energies, obtained through solving Schrödinger's nuclear equation and the diatomic rovibrational energy equation. The second was determined by using the Dunham method [13].

The present work is organized as follows. "Methodologies" provides a short commentary on the methodologies adopted to determine the Cl₂ rovibrational energies and spectroscopic constants. "Results and discussion" refers to the results and the consequent discussion. Conclusions are summarized in Section 4.

Methodologies

As stated above, in the present work the Cl₂ electronic energies for ground state and for the excited states A':(1)2_u, A:(1)1_u, B':(1)0_u⁻ and B:(1)0_u⁺ were fitted using the qBO PEC that is given by

$$V^{qBO}([\alpha], q, \rho, \beta) = \sum_{j=1}^{N=10} \alpha_j \left(\exp_q(-\beta\rho) \right)^j, \quad (1)$$

where $\exp_q(-\beta\rho) = [1 - (1 - q)\beta\rho]^{1/q}$ is named the q-Exponential function [14], being a generalization of the conventional function based on the Tsallis statistic [15], $\rho = r - r_e$ and r_e is the equilibrium bond length of the diatomic

system. The q-exponential function has been applied successfully to a variety of problems in electronic structure [12, 16–20]. $[\alpha]$, q and β are adjustable parameters. All coefficients were optimized using a hybrid procedure based on the

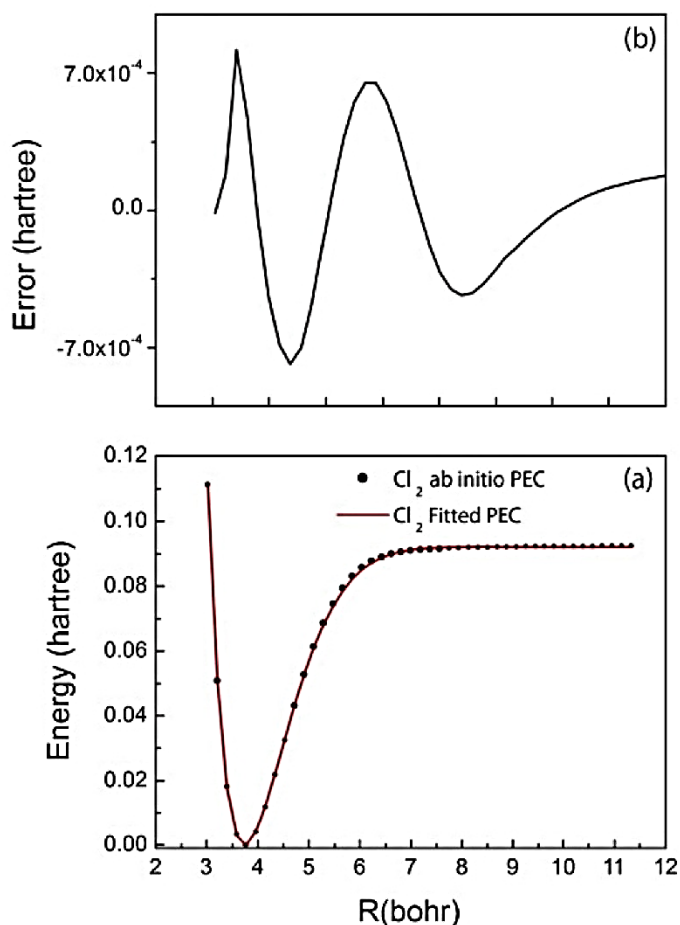


Fig. 1 (a) Comparison between the qBO (solid line) and *ab initio* (circle) PEC and (b) error between qBO and *ab initio* PEC of the X:(1)0_g⁺ relativistic state of Cl₂ system

Table 2 Calculation of Cl₂ rovibrational spectroscopic constants (in cm⁻¹) of the X:(1)0_g⁺, A':(1)2_u, A:(1)1_u, B':(1)0_u⁻ and B:(1)0_u⁺ relativistic states, determined via Dunham method. The values in brackets were obtained using the reduced mass of ref [35]

State		$\omega_e(\text{cm}^{-1})$	$\omega_e x_e(\text{cm}^{-1})$	$B_e(\text{cm}^{-1})$	$\alpha_e \times 10^{-3}(\text{cm}^{-1})$
X:(1)0 _g ⁺	This work	559.71 [563.55]	2.70 [2.74]	0.243 [0.246]	1.613 [1.646]
	Expt. [35]	564.9	2.72	0.244	1.7
	Expt. [36]	559.72	2.72		
	Expt. [37]	559.71	2.70	0.243	
	Expt. [38]			0.244	
	Theor. [11]	563	2.86	0.244	
	Theor. [39]	549.7	2.78		
	Theor. [36]	549	2.98		
A':(1)2 _u	This work	258.00 [259.77]	5.46 [5.53]	0.158 [0.160]	2.647 [2.702]
	Expt. [40]	258	5.46	0.163	
	Theor. [11]	244	4.21	0.158	
A:(1)1 _u	This work	264.00 [266.81]	5.14 [5.21]	0.157 [0.159]	2.314 [2.362]
	Expt. [41]	265	5.14		
	Expt. [42]	256	5.1		
	Theor. [11]	241	4.35	0.157	
	Theor. [39]	237.5	5.76		
	Theor. [36]	265	5.86		
B':(1)0 _u ⁻	This work	251.28 [253.00]	5.68 [5.76]	0.156 [0.158]	2.602 [2.656]
	Expt. [43]	253	5.76	0.163	
	Theor. [11]	238	4.55	0.157	
B:(1)0 _u ⁺	This work	253.64 [255.38]	4.53 [4.59]	0.156 [0.158]	2.317 [2.365]
	Expt. [36]	255.38	4.59		
	Expt. [38]			0.162	
	Theor. [11]	243	4.14	0.157	
	Theor. [39]	240	5.26		
	Theor. [36]	259	4.60		

global optimization method known as Generalized Simulated Annealing (GSA) [21–25], the simplex gradient [26] and Levenberg-Marquardt [27, 28] methods.

Considering the vibrational movement of the nuclei around the equilibrium position as approximately harmonic, the vibrational energies can be expanded near the point $v + \frac{1}{2}$. Analogous to the vibrational case, the rotational energies can be expanded near the point $j(j+1)$. So the diatomic rovibrational energy equation [29] is the following:

$$\epsilon_{ij} = \omega_e(v + \frac{1}{2}) - \omega_e x_e(v + \frac{1}{2})^2 + \omega_e y_e(v + \frac{1}{2})^3 + \dots + [B_e - \alpha_e(v + \frac{1}{2}) + \gamma_e(v + \frac{1}{2})^2 + \dots]j(j+1) \dots \quad (2)$$

where v and j are the vibrational and rotational quantum numbers, respectively. The coefficients of this expansion are called rovibrational spectroscopic constants. $B_e = \frac{h}{8\pi^2 c I_e}$, where I_e denotes the moment of inertia, c is the speed of light and h is Planck's constant.

In the first approach, the rovibrational spectroscopic constants are evaluated in the present work by combining the rovibrational energies ϵ_{ij} obtained from Schrödinger's nuclear equation and Eq. 2. Here, Schrödinger's nuclear equation is solved using the discrete variable representation (DVR) method [30–32]. From this combination one can obtain the equations for rovibrational spectroscopic constants as follows:

$$\begin{cases} \omega_e = \frac{1}{24} [14(\epsilon_{1,0} - \epsilon_{0,0}) - 93(\epsilon_{2,0} - \epsilon_{0,0}) + 23(\epsilon_{3,0} - \epsilon_{1,0})] \\ \omega_e x_e = \frac{1}{4} [13(\epsilon_{1,0} - \epsilon_{0,0}) - 11(\epsilon_{2,0} - \epsilon_{0,0}) + 3(\epsilon_{3,0} - \epsilon_{1,0})] \\ \omega_e y_e = \frac{1}{6} [3(\epsilon_{1,0} - \epsilon_{0,0}) - 3(\epsilon_{2,0} - \epsilon_{0,0}) + 3(\epsilon_{3,0} - \epsilon_{1,0})] \\ \alpha_e = \frac{1}{8} [-12(\epsilon_{1,1} - \epsilon_{0,1}) + 4(\epsilon_{2,1} - \epsilon_{0,1}) + 4\omega_e - 923\gamma_e] \\ \gamma_e = \frac{1}{4} [-2(\epsilon_{1,1} - \epsilon_{0,1}) + (\epsilon_{2,1} - \epsilon_{0,1}) + 2\omega_e x_e - 9\omega_e y_e] \end{cases} \quad (3)$$

Another methodology used to evaluate the spectroscopic constants was that of Dunham [13], which is obtained by

Results and discussion

In this section we present results of dynamics properties of the Cl_2 system in the $X:(1)0_g^+$, $A':(1)2_u$, $A:(1)1_u$, $B':(1)0_u^-$ and $B:(1)0_u^+$ relativistic states. Table 1 shows the fitted parameters of the qBO PEC that generate the best Cl_2 rovibrational and spectroscopic constants, for all relativistic states studied in this work.

Fig. 1a shows both the Cl_2 *ab initio* and fitted PEC of the $X:(1)0_g^+$ state. Figure 1b presents the error between *ab initio* and fitted energies. To avoid a proliferation of figures, only the PEC of the $X:(1)0_g^+$ state was included in Fig. 1. The results of the maximum (minimum) deviation and the χ^2 error found between values for the *ab initio* and fitted energies were: 1.21×10^{-3} (1.30×10^{-5}) and 1.19×10^{-5} , 8.28×10^{-4} (2.52×10^{-5}) and 1.12×10^{-5} , 5.47×10^{-4} (7.88×10^{-5}) and 3.31×10^{-6} , 2.48×10^{-4} (1.31×10^{-6}) and 2.44×10^{-7} and 1.46×10^{-4} (4.16×10^{-7}) and 6.86×10^{-8} hartree for the $X:(1)0_g^+$, $A':(1)2_u$, $A:(1)1_u$, $B':(1)0_u^-$ and $B:(1)0_u^+$ relativistic states, respectively. From these results we can see close agreement between the *ab initio* and fitted energies. Although this is not the focus of this work, it is important to point out that the success of the fitting procedure is, in part, due to the q-exponential function's flexibility. This function is more delocalized than the conventional exponential function, so that for $q > 1$, decay of the q-exponential function is slower than for a conventional exponential one. If $q < 1$, the decay is faster, reaching zero at $\frac{1}{1-q}$. At the limit $q \rightarrow 1$, the generalized qBO PEC (Eq. 1) is equivalent to the usual bond order one. Note that for the different values of q parameters the q-exponential function becomes more (less) diffuse for higher (lower) values than one. In all cases, the deviations of the q parameter are relevant to fit, being approximately: 0.20, 1.07, 0.36, 0.40 and 0.58 for fit of $X:(1)0_g^+$, $A':(1)2_u$, $A:(1)1_u$, $B':(1)0_u^-$ and $B:(1)0_u^+$ PECs, respectively.

The Cl_2 $X:(1)0_g^+$, $A':(1)2_u$, $A:(1)1_u$, $X:(1)0_g^+$ and $B':(1)0_u^-$ rovibrational spectroscopic constants obtained through the Dunham method and nuclear Schrödinger solutions (via Eq. 3) are shown in Tables 2 and 3, respectively. We used two different experimental values for Cl_2 reduced mass equal to 17.73 u (^{35}Cl) and 17.48942 u (^{37}Cl) obtained from ref [34] and ref [35], respectively.

All values of ω_e , $\omega_e x_e$ and B_e are in excellent agreement with experimental data [35–43]. This is particularly notable for the $X:(1)0_g^+$ relativistic state, the deviation between $\omega_e(\omega_e x_e)$ calculated in this work and that in ref [34] is $0.00(0.00) \text{ cm}^{-1}$, when we used the Dunham method, and under $0.48(0.00) \text{ cm}^{-1}$ when we calculated via Eq. 3, both using the reduced mass obtained from ref [34]. In contrast, for the same state and using the reduced mass obtained from ref [35], the deviation between $\omega_e(\omega_e x_e)[\alpha_e]$ calculated in this

work and that in ref [35] is under $1.35(0.02)[0.054] \text{ cm}^{-1}$, when we used the Dunham method, and $0.87(0.01)[0.06] \text{ cm}^{-1}$ when we calculated via Eq. 3. This is a very satisfactory result. The values of ω_e , $\omega_e x_e$ and α_e obtained according to the Dunham method are very close to those determined via Eq. 3. Indeed, the Dunham method presented results closer to the experimental one, when compared to those obtained using Eq. 3. It is also important to emphasize that although we used the same *ab initio* energies as Macedo and de Jong [11] our results present the best agreement with experimental results available in literature. Although the deviations are small, it is worth stressing that even when a qBO PEC of the tenth degree is used we can still have a slight (χ^2) problem of accuracy in the electronic energy fit procedure.

Table 4 lists a set of rovibrational energies obtained by solving the Schrödinger nuclear equation with v varying between 0 and 6, and j between 0 and 1. In this case, we again used the same two values for Cl_2 reduced mass, as cited above. The difference of values for rovibrational energies using the reduced mass obtained from ref [34] and ref [35], respectively, are relatively large. For example, for the $\varepsilon_{0,0}$ this difference is about 1.91 cm^{-1} , while for the $\varepsilon_{6,0}$ it is about 23.33 cm^{-1} .

Conclusions

In this paper we have calculated dynamics properties of $X:(1)0_g^+$, $A':(1)2_u$, $A:(1)1_u$, $B':(1)0_u^-$ and $B:(1)0_u^+$ relativistic states of Cl_2 system. To this end, we used the PEC obtained using correlated four-component relativistic calculations. The calculated values of equilibrium vibrational frequency (ω_e), anharmonic constant ($\omega_e x_e$) and rotational constant (B_e) are in excellent agreement with experimental data available in the literature. This fact suggests that the results of other spectroscopic constants and rovibrational energies presented in this work have the same accuracy. This accurate Cl_2 PEC study, for different relativistic states, is of fundamental importance to many issues, including atom-atom collisions, prediction of cluster structures, and chemical reactivity.

Acknowledgments The authors gratefully acknowledge the support given to this work by grants from National Council for Scientific and Technological Development (CNPq) Brazilian Agency Foundation.

References

1. Maric D, Burrows JP, Meller R, Moortgat GK (1993) A study of the UV-visible absorption-spectrum of molecular chlorine. *J Photochem Photobiol A* 70(3):205–214
2. Malyshev MV, Donnelly VM, Samukawa S (1998) Ultrahigh frequency versus inductively coupled chlorine plasmas: comparisons of Cl and Cl-2 concentrations and electron temperatures measured by

- trace rare gases optical emission spectroscopy. *J Appl Phys* 84 (3):1222–1230
- Bates DR (1985) Ion Ion Recombination in an Ambient Gas. *Adv Atom Mol Phys* 20:1–40
 - Morgan WL (1992) A critical-evaluation of low-energy electron-impact cross-sections for plasma processing modeling. I: Cl₂, F₂, and HCl. *Plasma Chem Plasma P* 12(4):449–476
 - Edelstein SM (1948) The role of chemistry in the development of dyeing and bleaching. *J Chem Edu* 25(3):144. doi:10.1021/ed025p144
 - Lu C, Bjerg PL, Zhang FJ, Broholm MM (2011) Sorption of chlorinated solvents and degradation products on natural clayey tills. *Chemosphere* 83(11):1467–1474. doi:10.1016/j.chemosphere.2011.03.007
 - Aoki T (1989) Continuous-flow method for simultaneous determination of monochloramine, dichloramine, and free chlorine - application to a water-purification plant. *Environ Sci Technol* 23(1):46–50
 - SanchezPedreno C, Ortuno JA, Hernandez J (1996) Determination of chlorine and dissolved oxygen in waters and of ascorbic acid in pharmaceuticals by iodimetric potentiometric titration using a plasticized poly(vinyl chloride) membrane electrode. *Anal Chim Acta* 333(1–2):107–113
 - Pinkston KE, Sedlak DL (2004) Transformation of aromatic ether- and amine-containing pharmaceuticals during chlorine disinfection. *Environ Sci Technol* 38(14):4019–4025. doi:10.1021/Es0353681
 - Clark AP, Brouard M, Quadrini F, Vallance C (2006) Atomic polarization in the photodissociation of diatomic molecules. *Phys Chem Chem Phys* 8(48):5591–5610. doi:10.1039/B612590e
 - de Macedo LGM, de Jong WA (2008) Fully relativistic calculations on the potential energy surfaces of the lowest 23 states of molecular chlorine. *J Chem Phys* 128(4). doi:10.1063/1.2827457
 - Esteves CS, de Oliveira HCB, Ribeiro L, Gargano R, Mundim KC (2006) Modeling diatomic potential energy curves through the generalized exponential function. *Chem Phys Lett* 427(1–3):10–13. doi:10.1016/j.cplett.2006.06.020
 - Dunham JL (1932) The Energy Levels of a Rotating Vibrator. *Phys Rev* 41(6):721–731
 - Borges EP (1998) On a q-generalization of circular and hyperbolic functions. *J Phys a-Math Gen* 31(23):5281–5288
 - Tsallis C (1988) Possible generalization of Boltzmann-Gibbs statistics. *J Stat Phys* 52(1–2):479–487
 - Salviano LR, Esteves CS, de Oliveira HCB, Mundim KC, Ribeiro L, Gargano R (2010) Use of generalized exponential function to build three-dimensional reactive surfaces. *Physica A* 389(17):3604–3612. doi:10.1016/j.physa.2010.04.031
 - Mundim KC (2005) An analytical procedure to evaluate electronic integrals for molecular quantum mechanical calculations. *Physica A* 350(2–4):338–348. doi:10.1016/j.physa.2004.11.062
 - de Oliveira HCB, Esteves CS, Gargano R, do Nascimento MAC, Malbouisson LAC, Mundim KC (2008) Molecular properties calculations using the q-Integral method. *Int J Quantum Chem* 108 (13):2540–2549. doi:10.1002/Qua.21706
 - de Oliveira HCB, Rangel FC, Esteves CS, Vieira FMC, Mundim KC (2009) Calculation of MP(2) and coupled-cluster molecular properties using the q-integral method. *J Phys Chem A* 113 (52):14691–14698. doi:10.1021/Jp904807b
 - Rangel FC, de Oliveira HCB, Montel ALB, Mundim KC (2010) Calculation of DFT molecular properties using the q-Integral method. *Physica A* 389(22):5208–5215. doi:10.1016/j.physa.2010.06.030
 - Mundim KC, Tsallis C (1996) Geometry optimization and conformational analysis through generalized simulated annealing. *Int J Quantum Chem* 58(4):373–381
 - Moret MA, Pascutti PG, Mundim KC, Bisch PM, Nogueira E (2001) Multifractality, Levinthal paradox, and energy hypersurface. *Phys Rev E* 63(2)
 - Lopez LEE, Gargano R, Mundim KC, Neto JJS (2002) The Na+ HF reactive probabilities calculations using two different potential energy surfaces. *Chem Phys Lett* 361(3–4):271–276
 - de Andrade MD, Mundim KC, Malbouisson LAC (2005) GSA algorithm applied to electronic structure: Hartree-Fock-GSA method. *Int J Quantum Chem* 103(5):493–499. doi:10.1002/Qua.20580
 - De Andrade MD, Nascimento M, Mundim K, Malbouisson L (2006) GSA algorithm applied to electronic structure II: UHF-GSA method. *Int J Quantum Chem* 106(13):2700–2705. doi:10.1002/Qua.21080
 - Nelder JA, Mead R (1965) A Simplex-Method for Function Minimization. *Comput J* 7(4):308–313
 - Marquardt DW (1963) An algorithm for least-squares estimation of nonlinear parameters. *J Soc Indust Applied Math* 11(2):431–441
 - Levenberg K (1944) A method for the solution of certain problems in least squares. *Quart Applied Math* 2:164–168. doi:citeulike-article-id:2946351
 - Murrell JN, Carter S, Farantos SC, Huxley P, Varandas AJC (1984) *Molecular potential energy functions*. Wiley, New York
 - Neto JJS, Costa LS (1998) Numerical generation of optimized discrete variable representations. *Braz J Phys* 28(1):1–11
 - Light JC, Carrington T (2000) Discrete-variable representations and their utilization. *Adv Chem Phys* 114:263–310
 - Light JC, Hamilton IP, Lill JV (1985) Generalized discrete variable approximation in quantum mechanics. *J Chem Phys* 82(3):1400–1409. doi:citeulike-article-id:8249090
 - Boudon V, Champion JP, Gabard T, Loëte M, Michelot F, Pierre G, Rotger M, Wenger C, Rey M (2004) Symmetry-adapted tensorial formalism to model rovibrational and rovibronic spectra of molecules pertaining to various point groups. *J Mol Spectrosc* 228(2):620–634. doi:10.1016/j.jms.2004.02.022
 - Radzig AA, Smirnov BM (1985) *Reference Data on Atoms, Molecules and Ions*. Springer-Verlag, Berlin ; New York
 - Herzberg G (1989) *Molecular spectra and molecular structure, vol 1. Spectra of diatomic molecules*, 2nd edn. Krieger, Malabar
 - Kokh DB, Alekseyev AB, Buenker RJ (2004) Theoretical study of the UV photodissociation of Cl₂: Potentials, transition moments, extinction coefficients, and Cl*/Cl branching ratio. *J Chem Phys* 120(24):11549–11556. doi:10.1063/1.1753554
 - Bermejo D, Jimenez JJ, Martinez RZ (2002) High-resolution stimulated Raman spectroscopy of Cl-35(2), Cl-37(2), and (ClCl)-Cl-35-Cl-37. *J Mol Spectrosc* 212(2):186–193. doi:10.1006/jmmsp.2002.8535
 - NIST Chemistry WebBook ,NIST Standard Reference Database Number 69 (2010) National Institute of Standards and Technology. <http://webbook.nist.gov>. Accessed 22 July 2011
 - Asano Y, Yabushita S (2001) Theoretical study on the nonadiabatic transitions in the photodissociation processes of Cl(2). *J Phys Chem A* 105(43):9873–9882. doi:10.1021/Jp0120561
 - Tellinghuisen PC, Guo BC, Chakraborty DK, Tellinghuisen J (1988) The D'-Ja' Transition in Cl₂. *J Mol Spectrosc* 128(1):268–277
 - Ishiwata T, Ishiguro A, Obi K (1991) Optical double-resonance spectroscopy of Cl₂ - analysis of the Alpha-3-Pi(1u)-Chi-1-Sigma-G+system. *J Mol Spectrosc* 147(2):300–320
 - Tellinghuisen J, Chakraborty DK (1987) Identification and analysis of the D'-Ja' transition in the emission-spectrum of Cl-2. *Chem Phys Lett* 134(6):565–570
 - Ishiwata T, Kasai Y, Obi K (1991) Optical double-resonance spectroscopy of Cl₂-1st observation and analysis of the Og-(3p1) ion-pair state and the lower-lying B' 3-Pi(0u-) valence state. *J Chem Phys* 95(1):60–65