



**Universidade de Brasília**  
**Pós-Graduação em Física**  
**Mestrado em Física**

Rhuiago Mendes de Oliveira

**Cálculo das Propriedades Dinâmicas dos Sistemas  
Moleculares  $\text{H}_2\text{O-He}$ ,  $\text{H}_2\text{O-Ne}$ ,  $\text{H}_2\text{O-Ar}$ ,  $\text{H}_2\text{O-Kr}$ ,  
 $\text{H}_2\text{O-Xe}$ ,  $\text{CCl}_4\text{-He}$ ,  $\text{CCl}_4\text{-Ar}$ ,  $\text{CCl}_4\text{-Ne}$ ,  $\text{CCl}_4\text{-O}_2$ ,  
 $\text{CCl}_4\text{-D}_2\text{O}$  e  $\text{CCl}_4\text{-ND}_3$ .**

Brasília

Agosto de 2014

Rhuiago Mendes de Oliveira

**Cálculo das Propriedades Dinâmicas dos Sistemas  
Moleculares  $\text{H}_2\text{O-He}$ ,  $\text{H}_2\text{O-Ne}$ ,  $\text{H}_2\text{O-Ar}$ ,  $\text{H}_2\text{O-Kr}$ ,  
 $\text{H}_2\text{O-Xe}$ ,  $\text{CCl}_4\text{-He}$ ,  $\text{CCl}_4\text{-Ar}$ ,  $\text{CCl}_4\text{-Ne}$ ,  $\text{CCl}_4\text{-O}_2$ ,  
 $\text{CCl}_4\text{-D}_2\text{O}$  e  $\text{CCl}_4\text{-ND}_3$ .**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Física, da Universidade Brasília, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre.

Orientador: Prof. Dr. Ricardo Gargano

Co-orientador: Prof. Dr. Luíz F. Roncaratti

Brasília

Agosto de 2014

# *Agradecimentos*

A minha família, por tudo que sempre fizeram por mim.

Aos meus pais, Carlos Alberto Mendes de Almeida e Ana Cláudia Oliveira, em especial ao meu pai, agradeço por todo o amor e todo apoio dado a mim em todas as etapas de minha vida. Sou eternamente grato.

Aos meus avós, José Mendes da Paz e Maria Almeida, por sempre me incentivarem a estudar e pelo exemplo de vida.

A minha madrastra, Eliziana que sempre soube compreender meu esforço.

A minhas irmãs, Ruana e Raiana, por estarem sempre ao meu lado.

A todos os professores da pós-graduação de física, que contribuíram para minha formação acadêmica, moral e ética.

Ao meu orientador, professor Ricardo Gargano, sou muito grato pela ótima orientação e pela infinita compreensão e apoio.

Ao meu co-orientador, Luíz F. Roncaratti, pelos questionamentos e dicas que contribuíram enormemente para a existência desta (Ronca a constante de Plank é  $6,26069(11) \times 10^{-34}$  J.s).

Aos meus colegas de mestrado, obrigado pelos momentos de descontração, e pela ajuda nas horas difíceis; tenho a todos muita estima.

A meus amigos e amigas extras ao curso pela constante amizade.

A minha princesa Josélia, pelo apoio, paciência e companhia durante esta jornada.

A CAPES, pelo apoio financeiro.

E por último, mas não menos importante, a Deus, que iluminou o meu caminho para trilhar mais este degrau de vida estudantil.

## *Resumo*

O objetivo principal deste trabalho foi o cálculo das energias e constantes espectroscópicas rovibracionais de dois conjuntos de sistemas moleculares: água com os gases nobres ( $\text{H}_2\text{O-He}$ ,  $\text{H}_2\text{O-Ne}$ ,  $\text{H}_2\text{O-Ar}$ ,  $\text{H}_2\text{O-Kr}$  e  $\text{H}_2\text{O-Xe}$ ) e moléculas envolvendo o tetracloreto ( $\text{CCl}_4\text{-He}$ ,  $\text{CCl}_4\text{-Ne}$ ,  $\text{CCl}_4\text{-Ar}$ ,  $\text{CCl}_4\text{-O}_2$ ,  $\text{CCl}_4\text{-D}_2\text{O}$  e  $\text{CCl}_4\text{-ND}_3$ ). Todos estes cálculos foram realizados usando duas metodologias diferentes (Método das variáveis discretas e método de Dunham) e curvas de energias potenciais analíticas do tipo ILJ (do inglês "Improved Lennard-Jones) com parâmetros ajustáveis obtidos experimentalmente. Os resultados obtidos pelas duas metodologias estão em um excelente acordo e os mesmos podem ser utilizados como referência para futuros experimentos de espectroscopia.

## *Abstract*

The goal of this work was the calculation of the rovibrational energies and rovibrational spectroscopy constants of two sets of molecular systems: water with noble gas ( $\text{H}_2\text{O-He}$ ,  $\text{H}_2\text{O-Ne}$ ,  $\text{H}_2\text{O-Ar}$ ,  $\text{H}_2\text{O-Kr}$  and  $\text{H}_2\text{O-Xe}$ ) and molecules composed by tetrachloride ( $\text{CCl}_4\text{-He}$ ,  $\text{CCl}_4\text{-Ne}$ ,  $\text{CCl}_4\text{-Ar}$ ,  $\text{CCl}_4\text{-O}_2$ ,  $\text{CCl}_4\text{-D}_2\text{O}$  and  $\text{CCl}_4\text{-ND}_3$ ). These calculations were determined using two different methodologies (discrete variable method and Dunham method) and Improved Lennard-Jones analytical potential energy curves with experimentally adjusted parameters. The discrete variable method and Dunham results are in an excellent agreement and they can be used as a standard for spectroscopic experiments.

## *Lista de Figuras*

Figura 2.1 - Representação do sistema de coordenadas de um sistema molecular composto por $N$ elétrons e $M$ núcleos. . . . .	14
Figura 2.2 - Curva de um potencial real com as componentes de atração e repulsão. Figura retirada da referência [1]. . . . .	20
Figura 2.3 - Curvas de energia potencial para interação da água com os gases nobres.	21
Figura 2.4 - Curvas de energia potencial dos sistemas que envolvem a molécula $\text{CCl}_4$ .	22
Figura 2.5 - Representação de dois núcleos ( $M_1$ e $M_2$ ) num sistema de coordenadas fixos. . . . .	23
Figura 2.6 - $O'$ é a origem do novo sistema de coordenadas, que é fixado no centro de massa, $\mu$ é a massa reduzida e $\mathbf{R}_{12}$ é a posição do núcleo 2 em relação ao núcleo 1. . . . .	26
Figura 3.1 - Representação dos níveis vibracionais obtidos para os sistemas envolvendo a água e os gases nobres. . . . .	44
Figura 3.2 - Curvas de energia potencial com os respectivos níveis de energias vibracionais para cada sistema envolvendo a molécula $\text{CCl}_4$ . . . . .	48

## *Lista de Tabelas*

Tabela 2.1 - Parâmetros das CEPs para cada sistema molecular envolvendo a água e os gases nobres. . . . .	21
Tabela 2.2 - Parâmetros das CEPs dos sistemas moleculares envolvendo a molécula CCl <sub>4</sub> . . . . .	22
Tabela 3.1 - Energias rovibracionais $E_{(v,J)}$ em unidade de (cm <sup>-1</sup> ) obtidas para os sistemas envolvendo a água e os gases nobres. . . . .	43
Tabela 3.2 - Constantes espectroscópicas rovibracionais (cm <sup>-1</sup> ) obtidas para os sistemas envolvendo a água e os gases nobres. . . . .	45
Tabela 3.3 - Energias rovibracionais $E_{(v,J)}$ em unidade de (cm <sup>-1</sup> ) para cada sistema envolvendo a molécula CCl <sub>4</sub> . . . . .	47
Tabela 3.4 - Constantes espectroscópicas rovibracionais em unidade de (cm <sup>-1</sup> ) para cada sistema envolvendo a molécula CCl <sub>4</sub> . . . . .	49



# *Sumário*

<b>1</b>	<b>Introdução</b>	<b>10</b>
<b>2</b>	<b>Métodos Utilizados na Solução de Sistemas Moleculares</b>	<b>13</b>
2.1	O Sistema Molecular . . . . .	13
2.2	Aproximação de Born-Oppenheimer . . . . .	15
2.3	Solução da Equação de Schrödinger Eletrônica . . . . .	18
2.3.1	O Modelo do Potencial Improved Lennard-Jones (ILJ) . . . . .	19
2.3.2	Curvas de Energias Potenciais . . . . .	20
2.4	Solução da Equação de Schrödinger Nuclear . . . . .	22
2.4.1	O Problema de Dois Corpos: Caso Clássico . . . . .	23
2.5	Método da Representação da Variável Discreta . . . . .	29
2.5.1	DVR com Pontos Iguais Espaçados . . . . .	32
2.6	Propiedades Espectroscópicas Rovibracionais . . . . .	34
2.6.1	Espectro Rotacional . . . . .	35
2.6.2	Espectro Vibracional . . . . .	36
2.6.3	Espectro Rovibracional . . . . .	37
2.6.4	Método de Dunham . . . . .	39
<b>3</b>	<b>Resultados e Discussões</b>	<b>41</b>

3.1	Sistemas envolvendo a molécula de água . . . . .	42
3.2	Sistemas CCl <sub>4</sub> com outros átomos e moléculas . . . . .	45
<b>4</b>	<b>Conclusões e Perspectivas</b>	<b>50</b>
	<b>Referências</b>	<b>52</b>
	<b>Apêndice A – Fatores de Conversão</b>	<b>54</b>

# *1 Introdução*

A Física Atômica e Molecular representa um ramo fundamental da Física Moderna, pois consegue descrever de maneira bem acurada a estrutura de sistemas atômicos e moleculares. Suas aplicações estendem-se desde a Física até a Medicina, passando pela Química, Biologia, Farmácia, entre outras. As propriedades dos átomos e moléculas são determinadas de forma acurada pela Mecânica Quântica. Desta forma, para estudar quanticamente sistemas moleculares estáveis e não-estáveis, na maioria das vezes recorre-se a uma das aproximações mais importantes da Física Atômica e Molecular, a Aproximação de Born-Oppenheimer [2].

O estudo das forças intermoleculares e de sua influência sobre a dinâmica molecular é de fundamental importância, pois estas forças determinam uma grande variedade de propriedades microscópicas e macroscópicas da matéria. Estas forças definem as propriedades de clusters fracamente ligados na fase gasosa, que são relevantes para as suas propriedades ópticas.

Devido ao isolamento da polarizabilidade das moléculas envolvendo gases nobre, podemos investigar moléculas mais complexas de grande interesse científico. Como exemplos, podemos citar as similaridades das polarizabilidades do argônio com a água e do kriptônio com a amônia. Desta forma, os gases nobres podem funcionar como protótipos no estudo da polarizabilidade das moléculas.

Complexos formados entre a molécula de água e outros elementos de camada fechada (interações não-covalentes) desempenham um papel muito importante tanto na química como na física da atmosfera. Em particular, complexos envolvendo água e componentes do ar tem sido sugeridos como possíveis contribuintes da absorção da radiação solar na região do infravermelho [3, 4], este fato afeta o balanço energético da atmosfera terrestre.

A investigação dos eventos de dispersão entre a molécula de tetracloreto de carbono ( $\text{CCl}_4$ ) e outras espécies atômicas e moleculares tem tido muito interesse pela comunidade científica [1]. De maneira resumida observa-se que a interação entre o  $\text{CCl}_4$  e uma outra espécie é caracterizada por uma componente de van-der-Waals, uma vez que o valor de polarizabilidade do  $\text{CCl}_4$  ( $\alpha = 10,5 \text{ \AA}^3$ ) está prevista para ser muito mais elevada do que a de um átomo pesado, como por exemplo  $\alpha = 4,04 \text{ \AA}^3$  para o xenônio [5, 6]. A molécula de  $\text{CCl}_4$  exibe uma estrutura de alta simetria sem momento de dipolo permanente.

Para os sistemas  $\text{CCl}_4\text{-He}$ ,  $\text{CCl}_4\text{-Ne}$  e  $\text{CCl}_4\text{-Ar}$ , assim como os sistemas envolvendo a água e os gases nobres, a dispersão de indução e atração também mostra uma dependência menor na orientação molecular, a polarizabilidade destas moléculas têm um comportamento quase isotrópico. Desta maneira esses sistemas podem também ser tratados como um sistema diatômico, cuja energia de interação é dada por um potencial efetivo radial  $V(R)$ . Como as interações não covalentes são muito difíceis de tratar explicitamente de forma ab initio, recorreu-se a um trabalho experimental [1] para se obter as curvas de energia  $V(R)$  dos sistemas  $\text{CCl}_4$  e as outras moléculas.

Recentemente, Roncaratti e colaboradores [7], realizaram um estudo sistemático e consistente da força de interação envolvida nestes tipos de sistemas por meio de experimentos de dispersão de feixe moleculares e do uso de uma função de energia potencial adequada [8]. Com estes recursos, Roncaratti e colaboradores construíram várias curvas de energia potencial para vários sistemas moleculares.

Neste trabalho, determinaremos as energias e as constantes espectroscópicas rovibracionais dos sistemas envolvendo a água ( $\text{H}_2\text{O-He}$ ,  $\text{H}_2\text{O-Ne}$ ,  $\text{H}_2\text{O-Ar}$ ,  $\text{H}_2\text{O-Kr}$  e  $\text{H}_2\text{O-Xe}$ ) e o tetracloreto de carbono ( $\text{CCl}_4\text{-He}$ ,  $\text{CCl}_4\text{-Ne}$ ,  $\text{CCl}_4\text{-Ar}$ ,  $\text{CCl}_4\text{-O}_2$ ,  $\text{CCl}_4\text{-D}_2\text{O}$  e  $\text{CCl}_4\text{-ND}_3$ ) cujas curvas de energias potenciais foram obtidas por Roncaratti e colaboradores [1].

Esta dissertação está organizada como descrito a seguir: O capítulo 2 apresenta a fundamentação teórica utilizada no desenvolvimento deste trabalho. Primeiramente desenvolvemos o problema molecular envolvendo sua separação, através da Aproximação de Born-Oppenheimer (ABO).

Em seguida, descrevemos o método Representação da Variável Discreta (DVR) para a solução da equação de Schrödinger nuclear, e obter as energias e constantes espectroscópicas rovibracionais. O segundo método que apresentamos para encontrar as constantes espectroscópicas, foi o método de Dunham [9]. De acordo com Dunham, usando a teoria de perturbação é possível encontrar uma expressão para a energia rovibracional de uma molécula diatômica em termos das derivadas do potencial na distância internuclear de equilíbrio  $R_e$ .

No capítulo 3, são apresentados e discutidos, os resultados para os níveis de energia rovibracionais e para as constantes espectroscópicas rovibracionais de cada um dos sistemas obtidos pelos dois métodos utilizados.

No quarto e último capítulo dessa dissertação são apresentadas as conclusões a respeito dos sistemas estudados neste trabalho, além de perspectivas para trabalhos futuros.

## 2 *Métodos Utilizados na Solução de Sistemas Moleculares*

Em 1925, Erwin Schrödinger propôs um novo formalismo para teoria quântica. Schrödinger baseou-se em evidências experimentais de que os movimentos de partículas microscópicas devem obedecer as leis ondulatórias, e não as leis do movimento de Newton, como ocorre com as partículas macroscópicas.

Assim as propriedades dos átomos e moléculas são determinados pela mecânica quântica através da solução da equação de Schrödinger para o movimento dos elétrons e núcleos, o que constitui um problema quântico de muitos corpos.

### 2.1 O Sistema Molecular

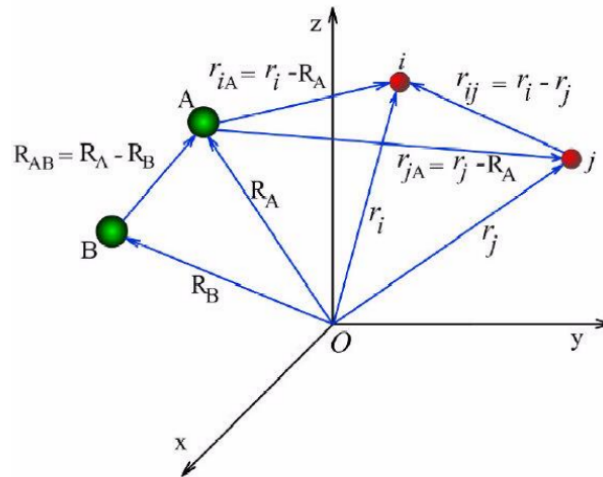
Considere o sistema molecular formado por  $N$  elétrons e  $M$  núcleos, como mostrado na figura 2.1.

Os índices  $A$  e  $B$  representam os núcleos e os índices  $i$  e  $j$  representam os elétrons,  $R_{AB} = |R_A - R_B|$  é a distância entre os núcleos  $A$  e  $B$ ,  $r_{iA} = |r_i - R_A|$ , é a distância entre o elétron  $i$  e o núcleo  $A$  e  $r_{ij} = |r_i - r_j|$  é a distância entre os elétrons  $i$  e  $j$ .

Para descrever de forma apropriada um sistema molecular qualquer, devemos recorrer à equação de Schrödinger (independente do tempo e sem correções relativísticas) dada por:

$$\hat{H}\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}), \quad (2.1)$$

onde  $\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R})$  representa a função de onda do sistema, sendo  $\mathbf{r}$  o conjunto das coordenadas



**Figura 2.1** – Representação do sistema de coordenadas de um sistema molecular composto por  $N$  elétrons e  $M$  núcleos.

eletrônicas e  $\mathbf{R}$  o conjunto das coordenadas nucleares.

O hamiltoniano não relativístico de um sistema molecular constituído de  $N$  elétrons e  $M$  núcleos é dado por:

$$\hat{H} = \hat{T}_e(\mathbf{r}) + \hat{T}_n(\mathbf{R}) + \hat{V}_n(\mathbf{R}) + \hat{V}_{ne}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) + \hat{V}_e(\mathbf{r}), \quad (2.2)$$

cada operador desse hamiltoniano, escrito em unidades atômicas ( $\hbar = m_e = e = 1$ ), é definido da seguinte forma:

1.  $\hat{T}_e(\mathbf{r}) = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2$  representa o operador energia cinética dos elétrons.
2.  $\hat{T}_n(\mathbf{R}) = -\sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2$  representa o operador energia cinética dos núcleos.
3.  $\hat{V}_n(\mathbf{R}) = \sum_{A=1}^{M-1} \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}$  representa o operador energia potencial da interação núcleo-núcleo.
4.  $\hat{V}_{ne}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = -\sum_{A=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_A}{r_{iA}}$  é o operador que corresponde a interação elétron-núcleo.
5.  $\hat{V}_e(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}}$  é o operador energia potencial referente a interação elétron-elétron.

Nos operadores acima,  $M_A$  e  $Z_A$  correspondem respectivamente a massa e o número

atômico do núcleo  $A$ ,  $\nabla_A^2$  é o Laplaciano em relação as coordenadas nucleares e  $\nabla_i^2$  é o Laplaciano em relação as coordenadas eletrônicas.

Substituindo (2.2) em (2.1) obtêm-se:

$$\left[ -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 - \sum_{A=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{A=1}^{M-1} \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \right] \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}). \quad (2.3)$$

Para um sistema quântico de muitos corpos, a Eq. (2.3) é muito difícil de ser solucionada sem a utilização de aproximações. Uma aproximação básica para aplicação da mecânica quântica à moléculas e sólidos é a aproximação de Born-Oppenheimer [2], que consiste basicamente em separar os movimentos nucleares e eletrônicos.

## 2.2 Aproximação de Born-Oppenheimer

Os núcleos são muito mais massivos que os elétrons ( $\frac{m_p}{m_e} \sim 1840$ ). Portanto, os elétrons se movem muito mais rápidos que os núcleos, desta maneira considera-se que os núcleos estejam parados enquanto que os elétrons realizam seus movimentos.

De acordo com o teorema adiabático, se a perturbação aplicada a um sistema for suficientemente lenta, o sistema é capaz de adaptar-se à nova configuração e assim seu autoestado é conservado [2]. Assim expressa-se a função de onda do sistema molecular em termos da expansão adiabática da seguinte forma:

$$\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \phi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \chi(\mathbf{R}), \quad (2.4)$$

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

Substituindo a expressão (2.4) na Eq. (2.3), obtêm-se:

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



$$= E\phi(\mathbf{r}; \mathbf{R})\chi(\mathbf{R}), \quad (2.5)$$

portanto:

$$\begin{aligned} & -\frac{1}{2}\sum_{i=1}^N \nabla_i^2 [\phi(\mathbf{r}; \mathbf{R})\chi(\mathbf{R})] - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 [\phi(\mathbf{r}; \mathbf{R})\chi(\mathbf{R})] - \sum_{A=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_A}{r_{iA}} \phi(\mathbf{r}; \mathbf{R})\chi(\mathbf{R}) + \\ & + \sum_{A=1}^{M-1} \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \phi(\mathbf{r}; \mathbf{R})\chi(\mathbf{R}) + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \phi(\mathbf{r}; \mathbf{R})\chi(\mathbf{R}) = E\phi(\mathbf{r}; \mathbf{R})\chi(\mathbf{R}). \end{aligned} \quad (2.6)$$

Atuando o Laplaciano no segundo termo do lado esquerdo da Eq. (2.6), temos:

$$\nabla_A^2 [\phi(\mathbf{r}; \mathbf{R})\chi(\mathbf{R})] = [\nabla_A^2 \phi(\mathbf{r}; \mathbf{R})]\chi(\mathbf{R}) + 2\nabla_A \phi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \cdot \nabla_A \chi(\mathbf{R}) + \phi(\mathbf{r}; \mathbf{R})[\nabla_A^2 \chi(\mathbf{R})], \quad (2.7)$$

de acordo com aproximação adiabática a função de onda eletrônica  $\phi(\mathbf{r}; \mathbf{R})$  varia bem lentamente, ou não sofre variação considerável para uma configuração nuclear qualquer  $\mathbf{R}$ . Logo é razoável considerar que:

$$\nabla_A^2 \phi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \approx 0 \quad (2.8)$$

e

$$\nabla_A \phi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \approx 0. \quad (2.9)$$

Assim:

$$\nabla_A^2 [\phi(\mathbf{r}; \mathbf{R})\chi(\mathbf{R})] \approx \phi(\mathbf{r}; \mathbf{R})[\nabla_A^2 \chi(\mathbf{R})]. \quad (2.10)$$

Portanto a Eq. (2.10), representa matematicamente a aproximação de Born-Oppenheimer (ABO).

Substituindo a Eq. (2.10) na Eq. (2.7), temos:

$$\begin{aligned} & -\frac{1}{2}\chi(\mathbf{R})\sum_{i=1}^N \nabla_i^2 \phi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) - \phi(\mathbf{r}; \mathbf{R})\sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 \chi(\mathbf{R}) - \sum_{A=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_A}{r_{iA}} \phi(\mathbf{r}; \mathbf{R})\chi(\mathbf{R}) + \\ & + \sum_{A=1}^{M-1} \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \phi(\mathbf{r}; \mathbf{R})\chi(\mathbf{R}) + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \phi(\mathbf{r}; \mathbf{R})\chi(\mathbf{R}) = E\phi(\mathbf{r}; \mathbf{R})\chi(\mathbf{R}). \end{aligned} \quad (2.11)$$

Dividindo ambos os lados da Eq. (2.11) por  $\phi(\mathbf{r}; \mathbf{R})\chi(\mathbf{R})$ , temos:

$$\begin{aligned} & -\frac{1}{2\phi(\mathbf{r}; \mathbf{R})} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 \phi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) - \frac{1}{\chi(\mathbf{R})} \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 \chi(\mathbf{R}) + \\ & - \sum_{A=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{A=1}^{M-1} \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} = E, \end{aligned} \quad (2.12)$$

podemos escrever a equação acima como:

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

Para que a igualdade (2.13) seja válida, os dois lados devem ser iguais a uma constante que dependa de  $\mathbf{R}$ . Assim podemos fazer:

$$\frac{1}{2\phi(\mathbf{r}; \mathbf{R})} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 \phi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) + \sum_{A=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_A}{r_{iA}} - \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} = -\varepsilon(\mathbf{R}) \quad (2.14)$$

e

$$-\frac{1}{\chi(\mathbf{R})} \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 \chi(\mathbf{R}) + \sum_{A=1}^{M-1} \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} - E = -\varepsilon(\mathbf{R}). \quad (2.15)$$

Multiplicando a Eq. (2.14) por  $-\phi(\mathbf{r}; \mathbf{R})$  e a Eq. (2.15) por  $\chi(\mathbf{R})$ , obtêm-se:

$$\left[ -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \right] \phi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = +\varepsilon(\mathbf{R})\phi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \quad (2.16)$$

e

$$\left[ -\sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 + V(\mathbf{R}) \right] \chi(\mathbf{R}) = E\chi(\mathbf{R}), \quad (2.17)$$

onde

$$V(\mathbf{R}) = \sum_{A=1}^{M-1} \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} + \varepsilon(\mathbf{R}). \quad (2.18)$$

Portanto através da ABO, separamos a equação de Schrödinger independente do tempo em duas, a parte eletrônica e a parte nuclear. A equação (2.16) descreve o problema eletrônico,

cuja solução para um conjunto de configurações nucleares nos fornece um conjunto de funções eletrônicas  $\phi(\mathbf{r}; \mathbf{R})$  e suas energias eletrônicas  $\varepsilon(\mathbf{R})$  correspondentes.

A Eq. (2.17) é a equação de Schrödinger nuclear. Sua solução descreve a dinâmica molecular, dentre os quais os movimentos de translação, vibração e rotação.

## 2.3 Solução da Equação de Schrödinger Eletrônica

Como mencionado anteriormente, a Eq. (2.16) descreve o movimento do elétrons. Podemos reescrevê-la de uma forma mais compacta:

$$\hat{H}_e \phi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = \varepsilon(\mathbf{R}) \phi(\mathbf{r}; \mathbf{R}), \quad (2.19)$$

onde o hamiltoniano  $\hat{H}_e$  descreve o movimento dos elétrons para uma dada configuração nuclear e  $\varepsilon(\mathbf{R})$  corresponde as energias eletrônicas do sistema para cada configuração nuclear.

Existem vários métodos para resolver a equação de Schrödinger eletrônica. Dentre os mais conhecidos, estão: O Hartree-Fock, o Hartree-Fock restrito, o Hartree-Fock não-restrito e o Método de Configuração de interação (CI), entre outros [2, 10]. Neste trabalho como mencionado antes, têm como objetivo encontrar as energias vibracionais, rotacionais e as constantes espectroscópicas rovibracionais dos sistemas moleculares  $\text{H}_2\text{O-He}$ ,  $\text{H}_2\text{O-Ne}$ ,  $\text{H}_2\text{O-Ar}$ ,  $\text{H}_2\text{O-Kr}$ ,  $\text{H}_2\text{O-Xe}$ ,  $\text{CCl}_4\text{-He}$ ,  $\text{CCl}_4\text{-Ar}$ ,  $\text{CCl}_4\text{-Ne}$ ,  $\text{CCl}_4\text{-O}_2$ ,  $\text{CCl}_4\text{-D}_2\text{O}$  e  $\text{CCl}_4\text{-ND}_3$ . Portanto, devemos resolver a equação de Schrödinger nuclear para obter essas propriedades.

Sendo assim, não apresentaremos uma discussão detalhada da parte eletrônica, pois ela é apenas uma parte do problema como um todo. A solução desta equação nos fornece o potencial efetivo  $V(\mathbf{R})$  à que os núcleos estão sujeitos. Para obter o potencial efetivo dos sistemas usaremos a forma analítica Improved Lennard-Jones (ILJ), que será apresentada na próxima subseção.

### 2.3.1 O Modelo do Potencial Improved Lennard-Jones (ILJ)

As moléculas estão sujeitas a duas forças distintas, no limite de menor e maior separação. Essas forças são respectivamente, a força repulsiva em distâncias menores e a força atrativa a distâncias longas. O potencial de Lennard-Jones (LJ) [11], proposto em 1924 por John Lennard-Jones, é um modelo matemático simples que descreve este comportamento das moléculas. O LJ é dado por:

$$V(R) = 4\varepsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{R} \right)^{12} - 2 \left( \frac{\sigma}{R} \right)^6 \right], \quad (2.20)$$

onde  $\varepsilon$  é a profundidade do potencial e  $\sigma$  é a distância internuclear de equilíbrio. Na equação acima o primeiro termo descreve a repulsão e o segundo termo descreve a atração.

Experiências realizadas envolvendo gases-nobles, têm sido usadas para verificar a confiança de uma função (potencial) de interação proposta recentemente [8]. Esta função envolve apenas um parâmetro a mais que o modelo LJ, e é portanto, chamada de Improved Lennard-Jones (ILJ). O Potencial ILJ elimina a maioria das insuficiências de curto e longo alcance do modelo LJ, e tem a seguinte forma:

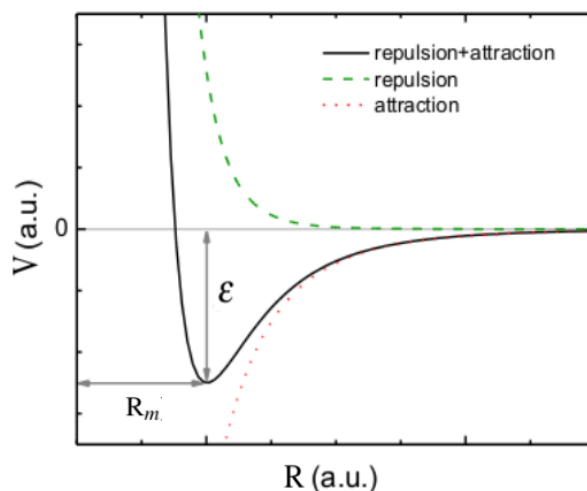
$$V(R) = \varepsilon \left[ \frac{m}{n(R) - m} \left( \frac{R_m}{R} \right)^{n(R)} - \frac{n(R)}{n(R) - m} \left( \frac{R_m}{R} \right)^m \right], \quad (2.21)$$

onde  $\varepsilon$  e  $R_m$  representam respectivamente a profundidade do potencial e a sua localização, veja figura 2.2.

Na Eq. (2.21) o primeiro termo descreve a repulsão ao passo que o segundo termo descreve a atração. O expoente do segundo termo, assume os seguintes valores:  $m = 6$  para sistemas que contenham átomos ou moléculas neutro-neutro,  $m = 4$  para sistemas ion-neutro e  $m = 1$  para casos ion-ion. O termo  $n(R)$  é dado por:

$$n(R) = \beta + 4 \left( \frac{R}{R_m} \right)^2, \quad (2.22)$$

onde  $\beta$  é um fator relacionado à dureza dos dois elementos (átomos) que interagem.



**Figura 2.2** – Curva de um potencial real com as componentes de atração e repulsão. Figura retirada da referência [1].

### 2.3.2 Curvas de Energias Potenciais

A partir da aproximação de Born-Oppenheimer, separamos a equação de Schrödinger independente do tempo em duas: a parte eletrônica e a parte nuclear. A equação de Schrödinger eletrônica é responsável pela descrição dos movimentos dos elétrons para uma configuração nuclear qualquer.

As superfícies de energias potenciais (SEPs), são funções que representam o potencial efetivo para o movimento vibracional molecular ou colisões moleculares que depende das coordenadas internucleares[12]. Neste trabalho nossos sistemas, são sistemas diatômicos, então as superfícies de energias potenciais (SEPs) são conhecidas como curvas de energias potenciais (CEPs).

Para construirmos as curvas de energias potenciais (CEPs), precisamos de um conjunto formado pelas soluções da equação de Schrödinger eletrônica. Essas soluções são geralmente funções analíticas com vários parâmetros ajustáveis. Os parâmetros devem ser ajustados de tal forma que as curvas de energias potenciais reproduzam da melhor maneira o estado eletrônico do sistema molecular em análise.

Como mencionado antes, usamos o modelo ILJ para calcular o potencial efetivo. Para os

sistemas em estudo, o ILJ fica:

$$V(R) = \varepsilon \left[ \frac{6}{n(R) - 6} \left( \frac{R_m}{R} \right)^{n(R)} - \frac{n(R)}{n(R) - 6} \left( \frac{R_m}{R} \right)^6 \right] \quad (2.23)$$

e

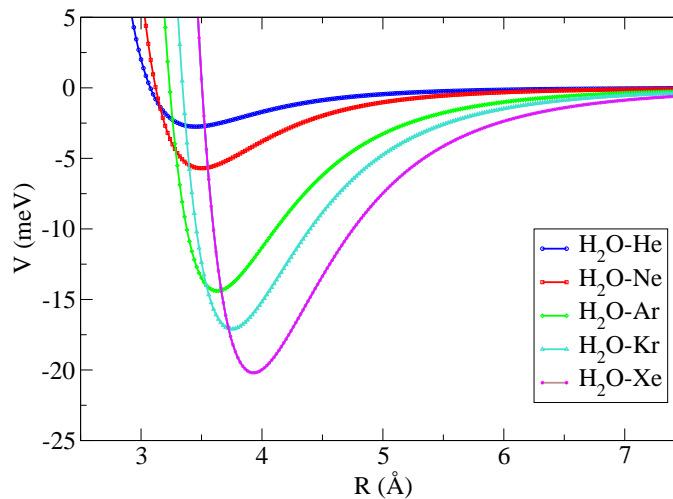
$$n(R) = 9 + 4 \left( \frac{R}{R_m} \right)^2. \quad (2.24)$$

Os parâmetros  $\varepsilon$  e  $R_m$  dos sistemas formados pela molécula de água e os gases nobres, são dados na tabela 2.1 [1]:

Sistema	$\varepsilon$ (meV)	$R_m$ (Å)
H <sub>2</sub> O-He	2,75	3,45
H <sub>2</sub> O-Ne	5,70	3,50
H <sub>2</sub> O-Ar	14,40	3,63
H <sub>2</sub> O-Kr	17,10	3,75
H <sub>2</sub> O-Xe	20,20	3,93

**Tabela 2.1** – Parâmetros das CEPs para cada sistema molecular envolvendo a água e os gases nobres.

Assim, usando os dados da tabela (2.1) e as Eqs. (2.23) e (2.24), podemos representar, como mostrada na figura 2.3, as CEPs para a interação da água com os gases nobres.



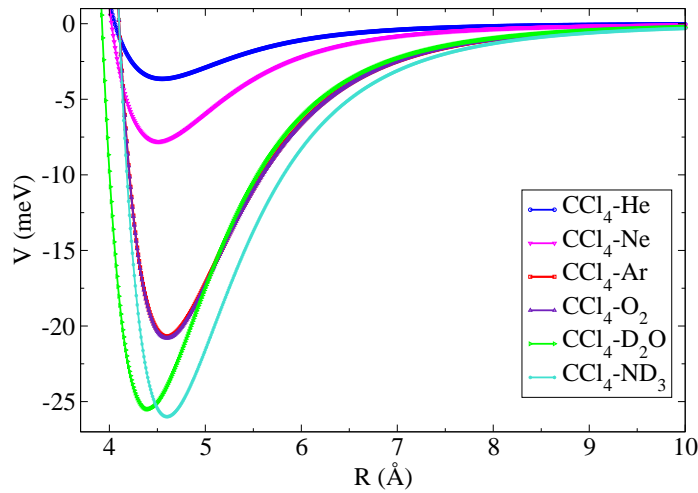
**Figura 2.3** – Curvas de energia potencial para interação da água com os gases nobres.

Para os sistemas que envolvem a molécula CCl<sub>4</sub>, os parâmetros potenciais são dados na tabela 2.2 [1]

Sistema	$\epsilon(\text{meV})$	$R_m(\text{\AA})$
CCl <sub>4</sub> -He	3,65	4,55
CCl <sub>4</sub> -Ne	7,80	4,51
CCl <sub>4</sub> -Ar	20,7	4,60
CCl <sub>4</sub> -O <sub>2</sub>	20,8	4,60
CCl <sub>4</sub> -D <sub>2</sub> O	25,5	4,40
CCl <sub>4</sub> -ND <sub>3</sub>	26,0	4,60

**Tabela 2.2** – Parâmetros das CEPs dos sistemas moleculares envolvendo a molécula CCl<sub>4</sub>.

As curvas de energias potenciais para esses sistemas, são mostradas na figura 2.4.



**Figura 2.4** – Curvas de energia potencial dos sistemas que envolvem a molécula CCl<sub>4</sub>.

## 2.4 Solução da Equação de Schrödinger Nuclear

Como vimos na seção 2.1, a equação de Schrödinger nuclear é dada por:

$$\left[ -\sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 + V(\mathbf{R}) \right] \chi(\mathbf{R}) = E\chi(\mathbf{R}), \quad (2.25)$$

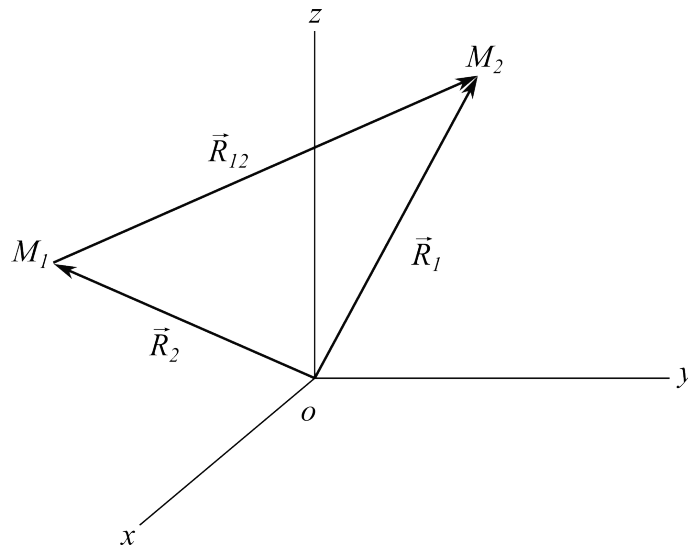
sendo  $V(\mathbf{R}) = \sum_{A=1}^{M-1} \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} + \epsilon(\mathbf{R})$  que corresponde ao potencial efetivo à que os núcleos estão sujeitos.

Todos os sistemas moleculares aqui estudados serão aproximados para um problema de dois corpos. Desta forma, mostraremos na subseção 2.4.1 como adaptar a Eq. (2.25) para o

presente estudo.

### 2.4.1 O Problema de Dois Corpos: Caso Clássico

Na figura 2.5, estão representados as massas dos núcleos ( $M_1$  e  $M_2$ ) e as suas respectivas posições ( $R_1$  e  $R_2$ ) em relação ao sistema de coordenadas de referência fixo.  $\mathbf{R}_{12}$  representa a distância entre os dois núcleos.



**Figura 2.5** – Representação de dois núcleos ( $M_1$  e  $M_2$ ) num sistema de coordenadas fixos.

O hamiltoniano para esse sistema molecular é dado por:

$$H = T + V = \frac{1}{2M_1} \mathbf{P}_1 \cdot \mathbf{P}_1 + \frac{1}{2M_2} \mathbf{P}_2 \cdot \mathbf{P}_2 + V(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2), \quad (2.26)$$

onde  $\mathbf{P}_1 = M_1 \dot{\mathbf{R}}_1$  e  $\mathbf{P}_2 = M_2 \dot{\mathbf{R}}_2$  são os momentos lineares dos núcleos 1 e 2. Na equação acima, o primeiro e o segundo termo representam a energia cinética e o terceiro representa o potencial que governa os núcleos.

Para facilitar a descrição de um problema de dois corpos, reescrevemos a posição dos núcleos em termos do centro de massa  $\mathbf{R}_{CM}$  e da posição relativa entre os núcleos  $\mathbf{R}_{12}$ , que são respectivamente dados por:

$$\mathbf{R}_{CM} = \frac{M_1 \mathbf{R}_1 + M_2 \mathbf{R}_2}{M_1 + M_2} \quad (2.27)$$



e

$$\mathbf{R}_{12} = \mathbf{R}_2 - \mathbf{R}_1. \quad (2.28)$$

Portanto as posições dos núcleos 1 e 2 são:

$$\mathbf{R}_1 = \mathbf{R}_{CM} - \frac{M_2}{M_1 + M_2} \mathbf{R}_{12} \quad (2.29)$$

$$\mathbf{R}_2 = \mathbf{R}_{CM} + \frac{M_1}{M_1 + M_2} \mathbf{R}_{12}. \quad (2.30)$$

Substituindo as Eqs. (2.29) e (2.30) na Eq. (2.26), e observando que o potencial  $V(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2)$  depende apenas da distância relativa entre os núcleos, temos:

$$\hat{H} = \frac{1}{2M} \mathbf{P}_{CM} \cdot \mathbf{P}_{CM} + \frac{1}{2\mu} \mathbf{P}_{12}^2 + V(\mathbf{R}_{12}), \quad (2.31)$$

onde  $\mathbf{P}_{CM} = M\dot{\mathbf{R}}_{CM}$ ,  $M=M_1+M_2$  e  $\mu = \frac{M_1M_2}{M_1+M_2}$ , que correspondem respectivamente ao momento linear do centro de massa, a massa total e a massa reduzida do sistema.

Dessa maneira, o problema de dois corpos foi separado em duas partes: o problema da partícula livre com massa  $M$  e o problema de uma partícula de massa reduzida  $\mu$  sujeita a ação do potencial  $V(\mathbf{R}_{12})$ .

Por meio da correspondência entre as variáveis dinâmicas da Mecânica Clássica e dos operadores da Mecânica Quântica, a Eq. (2.31) pode ser reescrita como segue:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2M} \nabla_{CM}^2 - \frac{1}{2\mu} \nabla_{12}^2 + V(R_{12}). \quad (2.32)$$

A Eq. (2.32) pode ser reescrita da seguinte forma:

$$\hat{H} = \hat{H}_{CM} + \hat{H}_{12} \quad (2.33)$$

onde

$$\hat{H}_{CM} = -\frac{1}{2M} \nabla_{CM}^2 \quad (2.34)$$

e

$$\hat{H}_{12} = -\frac{1}{2\mu}\nabla_{12}^2 + V(R_{12}), \quad (2.35)$$

sendo que  $\hat{H}_{CM}$  descreve o movimento da molécula como um todo, ou seja, seu movimento de translação; enquanto que  $\hat{H}_{12}$  descreve os movimentos internos (rotação e vibração) dos núcleos.

Portanto a equação de Schrödinger nuclear independente do tempo pode ser escrita como:

$$[\hat{H}_{CM} + \hat{H}_{12}]\chi(\mathbf{R}_{CM}, \mathbf{R}_{12}) = E\chi(\mathbf{R}_{CM}, \mathbf{R}_{12}). \quad (2.36)$$

Como o hamiltoniano nuclear é separável, podemos escrever a função de onda nuclear da seguinte forma:

$$\chi(\mathbf{R}_{CM}, \mathbf{R}_{12}) = \varphi_{CM}(\mathbf{R}_{CM})\varphi_{12}(\mathbf{R}_{12}). \quad (2.37)$$

Substituindo a Eq. (2.37) na Eq. (2.36), obtêm-se:

$$\varphi_{12}(\mathbf{R}_{12})\hat{H}_{CM}\varphi_{CM}(\mathbf{R}_{CM}) + \varphi_{CM}(\mathbf{R}_{CM})\hat{H}_{12}\varphi_{12}(\mathbf{R}_{12}) = E\varphi_{CM}(\mathbf{R}_{CM})\varphi_{12}(\mathbf{R}_{12}). \quad (2.38)$$

Dividindo ambos os lados da equação (2.38) por  $\varphi_{CM}(\mathbf{R}_{CM})\varphi_{12}(\mathbf{R}_{12})$ , temos:

$$\frac{\hat{H}_{CM}\varphi_{CM}(\mathbf{R}_{CM})}{\varphi_{CM}(\mathbf{R}_{CM})} + \frac{\hat{H}_{12}\varphi_{12}(\mathbf{R}_{12})}{\varphi_{12}(\mathbf{R}_{12})} = E. \quad (2.39)$$

A equação acima, só é verdadeira, se cada termo do primeiro membro for igual a uma constante, que quando somadas forneçam a energia  $E$ , ou seja,  $E = E_{trans} + E_{int}$ .  $E_{trans}$  representa a energia do movimento de translação da molécula e  $E_{int} = E_{rot} + E_{vib}$  é a energia devido ao movimento interno dos núcleos (rotação e vibração)[13].

Portanto da Eq. (2.39), temos:

$$\hat{H}_{CM}\varphi_{CM}(\mathbf{R}_{CM})\varphi_{CM}(\mathbf{R}_{CM}) = E_{trans} \quad (2.40)$$

e

$$\hat{H}_{12}\varphi_{12}(\mathbf{R}_{12})\varphi_{12}(\mathbf{R}_{12}) = E_{int}. \quad (2.41)$$

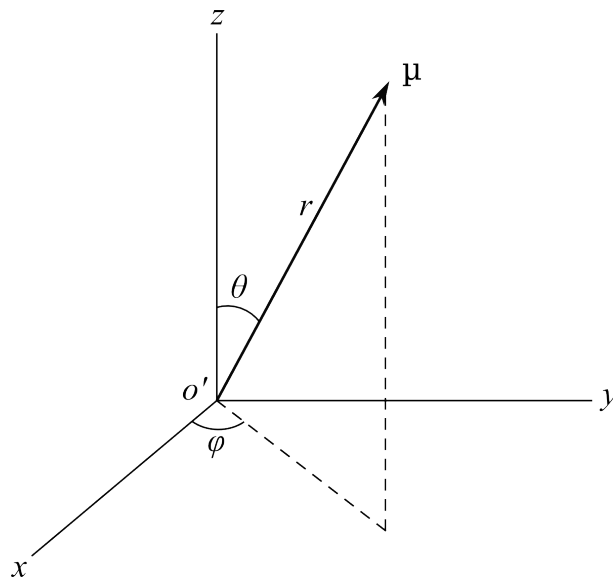
Assim, para obter a solução da equação de Schrödinger nuclear devemos resolver as Eqs. (2.40) e (2.41). A Eq. (2.40) corresponde ao problema de uma partícula livre, com massa  $M$ , cujas soluções são bem conhecidas [14, 15, 16]. Considerando que a molécula diatômica não esteja sujeita a nenhuma força externa, a energia de translação é contante, dessa maneira por conveniência e simplicidade podemos adotar  $E_{trans} = 0$ . Logo a energia total do sistema dependerá apenas dos movimentos internos, e assim  $E = E_{int}$ .

Dessa maneira, resolver a Eq. (2.39), se resume na resolução da Eq. (2.41). A partir da solução desta equação pode-se determinar completamente a dinâmica nuclear da molécula diatômica.

Explicitando o hamiltoniano  $\hat{H}_{12}$ , na Eq. (2.41), obtêm-se:

$$\left[ -\frac{1}{2\mu} \nabla_{12}^2 + V(R_{12}) \right] \varphi_{12}(\mathbf{R}_{12}) = E_{int} \varphi_{12}(\mathbf{R}_{12}). \quad (2.42)$$

Para explorar a simetria esférica do potencial  $V(R_{12})$ , introduziremos um novo sistema de coordenadas com origem fixa no centro de massa da molécula:



**Figura 2.6** –  $O'$  é a origem do novo sistema de coordenadas, que é fixado no centro de massa,  $\mu$  é a massa reduzida e  $\mathbf{R}_{12}$  é a posição do núcleo 2 em relação ao núcleo 1.

Reescrevendo a Eq. (2.42) em coordenadas esféricas, temos:

$$-\frac{1}{2\mu} \left[ \frac{\partial^2}{\partial R_{12}^2} + \frac{2}{R_{12}} \frac{\partial}{\partial R_{12}} - \frac{\hat{L}^2}{R_{12}^2} - 2\mu V(R_{12}) \right] \varphi_{12}(\mathbf{R}_{12}) = E_{int} \varphi_{12}(\mathbf{R}_{12}), \quad (2.43)$$

onde  $\hat{L}^2$  é o operador laplaciano que é dado por:

$$\hat{L}^2 = \frac{-1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) - \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2}. \quad (2.44)$$

Como o potencial  $V(R_{12})$  não depende das variáveis angulares, então o hamiltoniano pode ser separado em uma parte radial ( $\mathbf{R}_{12}$ ) e outra angular ( $\theta, \varphi$ ). Dessa maneira a função de onda fica:

$$\varphi_{12}(\mathbf{R}_{12}) = \Psi(R_{12}) Y_j^{m_j}(\theta, \varphi), \quad (2.45)$$

onde  $Y_j^{m_j}(\theta, \varphi)$  são os harmônicos esféricos, autofunções do operador  $\hat{L}^2$  [12]. Assim a Eq. (2.43), pode ser reescrita da seguinte forma:

$$-\frac{1}{2\mu} \left[ \frac{\partial^2}{\partial R_{12}^2} + \frac{2}{R_{12}} \frac{\partial}{\partial R_{12}} - \frac{\hat{L}^2}{R_{12}^2} - 2\mu V(R_{12}) \right] \Psi(R_{12}) Y_j^{m_j}(\theta, \varphi) = E_{int} \Psi(R_{12}) Y_j^{m_j}(\theta, \varphi). \quad (2.46)$$

Sabendo que  $\hat{L}^2 Y_j^{m_j}(\theta, \varphi) = j(j+1) Y_j^{m_j}(\theta, \varphi)$ , temos:

$$\begin{aligned} & \frac{1}{2\mu} [Y_j^{m_j}(\theta, \varphi) \frac{d^2 \Psi(R_{12})}{dR_{12}^2} + \frac{2Y_j^{m_j}(\theta, \varphi)}{R_{12}} \frac{d\Psi(R_{12})}{dR_{12}} - \Psi(R_{12}) \frac{\hat{L}^2 Y_j^{m_j}(\theta, \varphi)}{R_{12}^2} + \\ & - 2\mu Y_j^{m_j}(\theta, \varphi) V(R_{12}) \Psi(R_{12})] \Psi(R_{12}) Y_j^{m_j}(\theta, \varphi) = E_{int} \Psi(R_{12}) Y_j^{m_j}(\theta, \varphi). \end{aligned} \quad (2.47)$$

sendo que as derivadas parciais foram substituídas por derivadas ordinárias.

Dividindo ambos os lados da Eq. (2.47) por  $Y_j^{m_j}(\theta, \varphi)$ , temos:

$$-\frac{1}{2\mu} \left[ \frac{d^2 \Psi(R_{12})}{dR_{12}^2} + \frac{2}{R_{12}} \frac{d\Psi(R_{12})}{dR_{12}} - \Psi(R_{12}) \frac{j(j+1)}{R_{12}^2} - 2\mu V(R_{12}) \Psi(R_{12}) \right] = E_{int} \Psi(R_{12}), \quad (2.48)$$

onde  $j$  representa o número quântico rotacional da molécula diatômica.

Como a função de onda depende apenas da parte radial, propõe-se a seguinte substituição:

$$\tilde{\Psi}(R_{12}) = R_{12}\Psi(R_{12}). \quad (2.49)$$

Substituindo (2.49) em (2.48), temos:

$$-\frac{1}{2\mu} \frac{d^2\tilde{\Psi}(R_{12})}{dR_{12}^2} + \tilde{V}(R_{12})\tilde{\Psi}(R_{12}) = E_{int}\tilde{\Psi}(R_{12}), \quad (2.50)$$

onde  $\tilde{V}(R_{12}) = \frac{j(j+1)}{2\mu R_{12}^2} + V(R_{12})$  é o potencial efetivo.

Para resolver a Eq. (2.50) usa-se o método variacional [2, 17], que consiste em expandir a função de onda  $\tilde{\Psi}(R_{12})$  da seguinte forma:

$$\tilde{\Psi}(R_{12}) \approx \sum_{j=1}^n c_j \eta_j(R_{12}), \quad (2.51)$$

onde  $c_j$  são os coeficientes da expansão a serem determinados e  $\eta_j(R_{12})$  são funções de base conhecidas.

Dessa maneira a substituição da Eq. (2.51) na Eq. (2.50), transforma a equação diferencial de segunda ordem (Eq. (2.50)), na seguinte equação matricial:

$$\mathbf{HC} = \mathbf{ESC}, \quad (2.52)$$

onde  $\mathbf{H} = \mathbf{T} + \mathbf{V}$  e  $\mathbf{S}$  é a matriz de sobreposição.

Assim os elementos de matrizes  $\mathbf{T}$ ,  $\mathbf{V}$  e  $\mathbf{S}$  são dados por:

$$T_{ij} = \frac{1}{2\mu} \int_0^\infty \frac{d\eta_i^*(R_{12})}{dR_{12}} \frac{d\eta_j(R_{12})}{dR_{12}} dR_{12}, \quad (2.53)$$

$$V_{ij} = \int_0^\infty \eta_i^*(R_{12}) \tilde{V}(R_{12}) \eta_j(R_{12}) dR_{12} \quad (2.54)$$

e

$$S_{ij} = \int_0^\infty \eta_i^*(R_{12}) \eta_j(R_{12}) dR_{12}. \quad (2.55)$$

onde os elementos de matrizes  $T_{ij}$ ,  $V_{ij}$  e  $S_{ij}$ , serão calculados via método DVR (do inglês “Dis-

crete Variable Representation”) que será estudado na próxima seção.

## 2.5 Método da Representação da Variável Discreta

A equação de Schrödinger para sistemas com muitas partículas não pode ser resolvida de forma exata, portanto é necessário introduzir aproximações que busquem a melhor solução possível. O método da representação da variável discreta (DVR) é uma aproximação que se baseia na expansão da função de onda em um conjunto de funções de base ortonormais  $\phi_i(R_{12})$ ;  $i = 1, \dots, N$  e a utilização de regras de quadraturas para calcular as integrais envolvidas [18].

Assim, os elementos de matrizes de energia potencial  $V_{ij}$  (calculados apenas nos pontos de quadraturas gaussianas) tornam-se diagonais e os elementos de matrizes do operador energia cinética  $T_{ij}$  passam ser calculados analiticamente.

Para expandir a solução  $\tilde{\Psi}(R_{12})$  em termos das funções  $\phi_i(R)$  como função de base, onde  $\phi_j$  é um conjunto de funções pertencentes ao espaço  $L^2$  com a seguinte propriedade:

$$\phi_j(R_k) = \delta_{jk}(j, k = 1, 2, \dots, n), \quad (2.56)$$

sendo que  $R_k$  representa os pontos de quadratura gaussiana onde as funções de base serão avaliadas.

Portanto expandindo  $\tilde{\Psi}(R_{12})$  como uma combinação de  $\phi_j(R)$ , e omitindo a indexação  $R_{12}$ , temos:

$$\tilde{\Psi}(R) \approx \sum_{j=1}^n c_j \phi_j(R), \quad (2.57)$$

onde  $c_j$  são os coeficientes da expansão a serem determinados e as funções  $\phi_j(R)$  representam a discretização da variável  $R$ .

Usando a notação de Dirac, para obter a representação da variável discreta, temos:

$$\phi_j(R) = \langle R | \phi_j \rangle. \quad (2.58)$$

Inserindo a relação de completudeza  $\sum_{i=1}^n |f_i\rangle\langle f_i| = \mathbf{1}$  na Eq. (2.58), obtêm-se:

$$\phi_j(R) = \sum_{i=1}^n \langle R|f_i\rangle\langle f_i|\phi_j\rangle = \sum_{i=1}^n f_i(R)\langle f_i|\phi_j\rangle \quad (2.59)$$

onde as integrais dos elementos da matriz  $\langle f_i|\phi_j\rangle$  podem ser calculados através de quadraturas gaussianas, como segue:

$$\langle f_i|\phi_j\rangle \approx \sum_{k=1}^n w_k f_i^*(R_k)\phi_j(R_k), \quad (2.60)$$

$w_k$  são os pesos correspondentes aos pontos  $R_k$  da quadratura.

Substituindo (2.60) em (2.59), obtêm-se:

$$\phi_j(R) = \sum_{i=1}^n \sum_{k=1}^n f_i(R)w_k f_i^*(R_k)\phi_j(R_k). \quad (2.61)$$

Como as funções de base  $\phi_j(R_k)$  são ortogonais (Eq. (2.56)), portanto a Eq. (2.61) fica:

$$\phi_j(R) = \sum_{i=1}^n w_j f_i(R)f_i^*(R_k). \quad (2.62)$$

Assim, para um ponto qualquer  $R_j$  da quadratura, temos:

$$\phi_j(R_j) = w_j \sum_{i=1}^n f_i(R_j)f_i^*(R_j). \quad (2.63)$$

Se  $w_j \sum_{i=1}^n f_i(R_j)f_i^*(R_j) = 1$  (funções de base normalizada), então o peso associado a cada ponto da quadratura é dado por:

$$w_j = \frac{1}{\sum_{i=1}^n f_i(R_j)f_i^*(R_j)}. \quad (2.64)$$

No entanto, as funções de base  $\phi_j(R)$  não estão normalizadas em todos os pontos da quadratura, portanto precisamos normalizá-las fazendo:

$$\bar{\phi}_j(R) = \lambda_j \phi_j(R), \quad (2.65)$$

onde  $\lambda_j$  é a constante de normalização [19] e a função  $\bar{\phi}_j(R)$  deve satisfazer a seguinte condição:

$$\langle \bar{\phi}_j | \bar{\phi}_j \rangle = 1, \quad (2.66)$$

assim, substituindo (2.65) em (2.66), temos:

$$\lambda_j^2 \langle \phi_j | \phi_j \rangle = 1. \quad (2.67)$$

Utilizando mais uma vez as quadraturas gaussianas, temos:

$$\lambda_j^2 \sum_{k=1}^n w_k \phi_j^*(R_k) \phi_j(R_k) = 1, \quad (2.68)$$

usando a ortogonalidade das funções primitivas  $\phi_j(R_k)$  (Eq. (2.56)), temos:

$$\lambda_j^2 w_j = 1. \quad (2.69)$$

Portanto, a constante de normalização é:

$$\lambda_j = \frac{1}{\sqrt{w_j}}. \quad (2.70)$$

Assim, substituindo as Eqs. (2.70) e (2.63) na Eq. (2.65), obtemos a função de base discreta normalizada  $\bar{\phi}_j(R)$ :

$$\bar{\phi}_j(R_j) = \sqrt{w_j} \sum_{i=1}^n f_i(R_j) f_i^*(R_j). \quad (2.71)$$

Finalmente expandindo a função de onda utilizando a representação da variável discreta normalizada  $\bar{\phi}_j(R)$ , temos:

$$\tilde{\Psi}(R) \approx \sum_{j=1}^n c_j \bar{\phi}_j(R). \quad (2.72)$$

Substituindo (2.72) em (2.54), temos:

$$V_{ij} = \int_0^\infty \bar{\phi}_j^*(R) \tilde{V}(R) \bar{\phi}_i(R) dR. \quad (2.73)$$

Repetindo o procedimento das quadraturas gaussianas, podemos reescrever a Eq. (2.73),



como segue:

$$V_{ij} = \sum_{k=1}^n \bar{\phi}_j^*(R_k) \tilde{V}(R_k) \bar{\phi}_i(R_k) w_k, \quad (2.74)$$

onde  $\bar{\phi}_j(R_k) = \delta_{jk}$  (funções de base ortogonais), portanto a matriz de energia potencial  $\mathbf{V}$  torna-se diagonal. Essa é uma das principais características do DVR.  $R_k$  são os pontos da quadratura gaussiana que são os autovalores da matriz cujos elementos são dados por:

$$R_{ij} = \langle f_i | \hat{R} | f_j \rangle. \quad (2.75)$$

### 2.5.1 DVR com Pontos Igualmente Espaçados

Para calcular os elementos de matriz do operador energia cinética, podemos utilizar as quadraturas gaussianas com pontos igualmente espaçados [19, 20], pertencentes a um intervalo [a,b]. De modo que cada ponto da quadratura gaussiana seja dado por:

$$R_i = a + \frac{(b-a)}{N} i, \quad (2.76)$$

onde  $i = 1, 2, \dots, N-1$ ; e considerando que a função de base seja nula nas extremidades, isso sugere que podemos utilizar as funções de onda de uma partícula numa caixa como funções de base [21]:

$$f_n(R) = \sqrt{\frac{2}{b-a}} \sin \left[ \frac{n\pi(R-a)}{b-a} \right], \quad (2.77)$$

onde  $n = 1, 2, \dots, N-1$ .

Os elementos de matriz do operador energia cinética são dados por:

$$T_{ij} = \langle R_i | \hat{T} | R_j \rangle, \quad (2.78)$$

onde  $\hat{T}$  é o operador diferencial energia cinética e tem a seguinte forma:

$$\hat{T} = -\frac{1}{2\mu} \frac{d^2}{dR^2}. \quad (2.79)$$

Introduzindo a relação de fechamento na Eq. (2.78) e explicitando o operador energia

cinética  $\hat{T}$ , obtemos a representação da variável discreta do operador  $T_{ij}$ , que é dada por:

$$T_{ij} = -\frac{1}{2\mu} \frac{(b-a)}{N} \sum_n^{N-1} \frac{d^2 f_n(R_i)}{dR^2} f_n(R_j). \quad (2.80)$$

Substituindo (2.77) em (2.80), temos:

$$T_{ij} = -\frac{1}{2\mu} \frac{(b-a)}{N} \frac{2}{(b-a)} \sum_n^{N-1} \left\{ \frac{d^2}{dR^2} \left( \sin \left[ \frac{n\pi(R_j-a)}{b-a} \right] \right) \right\} \sin \left[ \frac{n\pi(R_i-a)}{b-a} \right]. \quad (2.81)$$

onde a derivada segunda fica:

$$\frac{d^2}{dR^2} \left( \sin \left[ \frac{n\pi(R_j-a)}{b-a} \right] \right) = - \left( \frac{n\pi}{(b-a)} \right)^2 \sin \left[ \frac{n\pi(R_j-a)}{b-a} \right]. \quad (2.82)$$

Portanto, substituindo a expressão (2.82) em (2.81), temos:

$$T_{ij} = \frac{1}{2\mu} \left( \frac{\pi}{(b-a)} \right)^2 \frac{2}{N} \sum_n^{N-1} n^2 \sin \left[ \frac{n\pi(R_j-a)}{b-a} \right] \sin \left[ \frac{n\pi(R_i-a)}{b-a} \right]. \quad (2.83)$$

Pela Eq. (2.75),  $(R_i-a) = \frac{(b-a)}{N}i$  e de maneira análoga  $(R_j-a) = \frac{(b-a)}{N}j$ , substituindo essas expressões em (2.83), obtemos a seguinte representação da variável discreta da matriz energia cinética:

$$T_{ij} = \frac{1}{2\mu} \left( \frac{\pi}{(b-a)} \right)^2 \frac{2}{N} \sum_{n=1}^{N-1} n^2 \sin \left( \frac{n\pi i}{N} \right) \sin \left( \frac{n\pi j}{N} \right) \quad (2.84)$$

Para realizar a soma em  $n$  na Eq. (2.84) analiticamente, consideremos primeiro o caso em que  $j \neq i$ . Assim o produto dos senos dentro da somatória pode ser reescrito da seguinte forma:

$$\sin \left( \frac{n\pi i}{N} \right) \sin \left( \frac{n\pi j}{N} \right) = \frac{1}{2} [\cos(nA) - \cos(nB)], \quad (2.85)$$

onde  $A$  e  $B$  são:

$$A = \frac{\pi(j-i)}{N} \quad (2.86)$$

$$B = \frac{\pi(j+i)}{N}. \quad (2.87)$$

Reescrevendo a soma dos cossenos, e considerando apenas a parte real, temos:

$$\sum_{n=1}^{N-1} n^2 \cos(nA) = -\frac{\partial^2}{\partial A^2} \operatorname{Re} \sum_{n=1}^{N-1} n^2 e^{inA}, \quad (2.88)$$

onde  $i$  representa o número imaginário.

A soma  $\sum_{n=1}^{N-1} n^2 e^{inA}$  representa uma progressão geométrica, que somada de  $n = 1$  à  $N - 1$ , nos leva à  $e^{iNA} - e^{iA} / e^{iA} - 1$ . Aqui não demostramos o cálculo, mas com algumas relações trigonométricas, obtêm-se:

$$\sum_{n=1}^{N-1} n^2 e^{inA} = -\frac{1}{2} + \frac{1}{2} \frac{\sin(NA - A/2)}{\sin(A/2)}. \quad (2.89)$$

Assim, substituindo as Eqs. (2.89), (2.88) e (2.85) na Eq. (2.84), temos:

$$T_{ij} = \frac{1}{2\mu} \frac{1}{(b-a)^2} \frac{\pi^2}{2} \left[ \frac{1}{\sin^2\left(\frac{\pi(i-j)}{2N}\right)} - \frac{1}{\sin^2\left(\frac{\pi(i+j)}{2N}\right)} \right], \quad (2.90)$$

e no caso em que  $j = i$ , temos:

$$T_{ij} = \frac{1}{2\mu} \frac{1}{(b-a)^2} \frac{\pi^2}{2} \left[ \frac{(2N^2 + 1)}{3} - \frac{1}{\sin^2\left(\frac{\pi i}{N}\right)} \right]. \quad (2.91)$$

Portanto, o DVR diagonaliza o potencial da matriz hamiltoniana, e permite que os elementos da matriz energia cinética sejam obtidos analiticamente por expressões simples dadas pelas Eqs. (2.90) e (2.91).

## 2.6 Propiedades Espectroscópicas Rovibracionais

A aproximação de Born-Oppenheimer nos possibilitou separar a equação de Schrödinger independente do tempo em duas partes, a eletrônica e a nuclear. Essa aproximação foi realizada considerando os núcleos fixos para cada configuração eletrônica do sistema. No entanto os núcleos não permanecem parados quando a dinâmica de uma molécula é analisada, e a descrição dos movimentos nucleares fornece algumas propriedades internas do sistema molecular.

Os núcleos de uma molécula são dotados basicamente de dois tipos de movimentos internos: rotação e vibração. Experimentalmente verificou-se que esses movimentos tem escala de tempo bem diferente (aproximadamente 100 vibrações para cada rotação), portanto, a energia destes também é diferente, isso possibilita estudar esses dois movimentos de maneira separada.

Para determinar as constantes espectroscópicas rovibracionais utilizamos dois métodos diferentes. O primeiro utiliza as soluções da equação de Schrödinger nuclear (Eq. 2.62) e uma equação espectroscópica para energias rovibracionais. O segundo método compara a equação espectroscópica com a forma analítica da curva de energia potencial escrita como uma série de Taylor em torno da posição de equilíbrio  $R_e$ .

### 2.6.1 Espectro Rotacional

O movimento rotacional puro de uma molécula diatômica pode ser aproximado para o sistema ideal denominado rotor rígido simples. A distância internuclear, neste caso, é constante e deve ser utilizado o sistema de coordenadas do centro de massa do sistema, reduzindo-se ao problema de um corpo. Assim quando se obtém a solução da equação de Schrödinger para um rotor rígido, as energias rotacionais permitidas são:

$$E_j = \frac{\hbar^2 J(J+1)}{2I} \quad (2.92)$$

onde  $J$  é o número quântico rotacional, que pode assumir os valores,  $J = 0, 1, 2, \dots$ , e  $I = \mu R_e^2$  é o momento de inércia do sistema molecular, sendo  $\mu$  a massa reduzida do sistema e  $R_e$  a distância internuclear de equilíbrio.

De acordo com as regras de seleção para transições induzidas por dipolo elétrico para o rotor rígido, só são permitidos transições para o estado estacionário adjacente, ou seja  $\Delta J = \pm 1$ . Assim a diferença entre dois níveis rotacionais é dada por:

$$\Delta J = E_{j+1} - E_j = \frac{\hbar^2 J(J+1)(J+2)}{2I} - \frac{\hbar^2 J(J+1)}{2I} = \frac{\hbar^2 J(J+1)}{I}. \quad (2.93)$$

Os níveis energéticos rotacionais apresentam uma dependência quadrática com  $J$ , isso

determina um espaçamento maior entre os níveis a medida que o valor de  $J$  aumenta. A constante rotacional  $B$  é determinada pelo coeficiente  $\hbar^2/2I$  que aparece na Eq. (2.93). Em  $\text{cm}^{-1}$ ,  $B$  é dada pela seguinte maneira:

$$B = \frac{\hbar^2}{2Ihc}. \quad (2.94)$$

Substituindo a expressão do momento de inércia na Eq. (2.94) e considerando o sistema no equilíbrio, obtemos:

$$B_e = \frac{\hbar^2}{2\mu R_{eq}^2 hc}, \quad (2.95)$$

que é constante rotacional de equilíbrio.

## 2.6.2 Espectro Vibracional

O movimento vibracional puro de uma molécula ditômica pode ser modelado para o caso de um oscilador harmônico quântico. As soluções da equação de Schrödinger para o oscilador harmônico são obtidas se e somente se a energia for restrita à valores discretos, dados por:

$$E_v = hc\omega_e \left( v + \frac{1}{2} \right), \quad (2.96)$$

onde  $v$  é o número quântico vibracional, que pode assumir os valores  $v = 0, 1, 2, \dots$ , e  $\omega_e$  é frequência vibracional fundamental.

As regras de seleção para transições induzidas por dipolos elétricos para o oscilador harmônico permitem transições somente entre estados adjacentes, ou seja  $\Delta v = \pm 1$ . A diferença entre dois níveis vibracionais adjacentes é dada por:

$$\Delta E = E_{v+1} - E_v = \left( v + \frac{3}{2} \right) hc\omega_e - \left( v + \frac{1}{2} \right) hc\omega_e = hc\omega_e. \quad (2.97)$$

Observa-se que o espaçamento entre os níveis adjacentes é sempre constante, independe do valor de  $v$ . No entanto essa aproximação corresponde parcialmente à realidade, pois não funciona muito bem para níveis energéticos mais elevados. Para distâncias internucleares distantes do equilíbrio o espaçamento entre os níveis deixa de ser constante devido à anarmonicidade da curva de energia potencial. Assim, para melhorar a aproximação, adiciona-se termos que

introduzam essa anarmonicidade no sistema.

O potencial de Morse [22], que não possui base teórica, é formado empiricamente para ser aplicado na descrição tanto da parte harmônica quanto anarmônica da CEP. Este potencial tem a seguinte forma:

$$V(R) = D_e(1 - e^{\beta(R-R_e)}), \quad (2.98)$$

onde  $D_e$  é a energia de dissociação,  $\beta$  é um parâmetro que determina se o potencial é de curto ( $\beta$  grande) ou longo alcance ( $\beta$  pequeno).

A partir da utilização deste potencial na equação de Schrödinger são obtidos os seguintes autovalores:

$$E_v = \left(v + \frac{1}{2}\right) hc\omega_e - \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 hc\omega_e x_e + \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 hc\omega_e y_e + \dots, \quad (2.99)$$

onde  $\omega_e x_e$  e  $\omega_e y_e$  são as constantes espectroscópicas não harmônicas de vibração do sistema molecular.

Em unidades ( $cm^{-1}$ ), a Eq. (2.99) fica:

$$E_v = \left(v + \frac{1}{2}\right) \omega_e - \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 \omega_e x_e + \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 \omega_e y_e + \dots \quad (2.100)$$

Dessa forma, o espaçamento entre os níveis adjacentes diminui a medida que  $v$  aumenta. Para estados vibracionais próximos da distância de equilíbrio,  $v$  pequeno, o espaçamento entre os níveis são muitos próximos aos dados pela Eq. (2.97), pois as correções anarmônicas são pequenas quando comparadas à  $\omega_e$ .

### 2.6.3 Espectro Rovibracional

Até aqui, tratamos o movimento rotacional e vibracional separadamente. No entanto, esses movimentos acontecem simultaneamente dando origem a uma estrutura fina nas bandas vibracionais. Dessa maneira o formalismo adotado nas duas últimas subseções não descreve este acoplamento entre o movimento rotacional e vibracional.

O espectro rovibracional nos fornece mais informações do que o rotacional, pois além de fornecer as distâncias interatômicas no estado fundamental ( $v = 0$ ), também fornece as distâncias para estados vibracionais excitados ( $v = 1, 2, \dots$ ).

Uma maneira de calcular os níveis de energia rovibracionais é a partir da soma dos hamiltonianos dos dois movimentos:

$$\hat{H}_{rov} = \hat{H}_{rot} + \hat{H}_{vib}. \quad (2.101)$$

Assim os autovetores da Eq. (2.101) é a soma dos autovalores de  $\hat{H}_{rot}$  e  $\hat{H}_{vib}$ . Portanto as energias rovibracionais são:

$$E_{rov}(v, J) = \left(v + \frac{1}{2}\right) \omega_e + B_e J(J+1), \quad (2.102)$$

onde  $B_e = \frac{\hbar}{2Ihc}$ , é a constante rotacional de equilíbrio.

O acoplamento surge da dependência vibracional da constante rotacional, pois ao mesmo tempo que ocorre o movimento rotacional ocorrem vibrações que geram oscilações na distância internuclear  $R-R_e$ , onde essas oscilações dependem da função de onda vibracional e do número quântico  $v$ . Assim, a constante rotacional considera essas oscilações no cálculo do momento de inércia. Dessa maneira  $B_e$  apresenta uma pequena dependência vibracional, que pode ser representada através de uma expansão em torno do ponto  $(v + 1/2)$ , dada por:

$$B_v = B_e - \alpha_e \left(v + \frac{1}{2}\right) + \gamma_e \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 + \dots, \quad (2.103)$$

onde  $B_v$  é a constante rotacional com correção vibracional e as constantes  $\alpha_e$  e  $\gamma_e$  são denominadas constantes espectroscópicas rovibracionais.

Portanto, a energia rovibracional de um nível  $(v, J)$  pode ser escrita a partir de todas as contribuições vibracionais (harmônicas e anarmônicas) e rotacionais (rígidas e não rígidas), fornecendo a seguinte expressão:

$$E_{v,J} = \left(v + \frac{1}{2}\right) \omega_e - \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 \omega_e x_e + \left(v + \frac{1}{2}\right)^3 \omega_e \gamma_e + \dots +$$

$$+ \left[ B_e - \alpha_e \left( v + \frac{1}{2} \right) + \gamma_e \left( v + \frac{1}{2} \right)^2 + \dots \right] J(J+1) + \dots \quad (2.104)$$

Substituindo os valores das energias rovibracionais  $E_{(v,J)}$  obtidas através da resolução da equação de Schrödinger nuclear pode-se montar um sistema de equações para as constantes espectroscópicas rovibracionais, como segue:

$$\begin{aligned} \omega_e &= \frac{1}{24} [14(E_{1,0} - E_{0,0}) - 93(E_{2,0} - E_{0,0}) + 23(E_{3,0} - E_{1,0})] \\ \omega_e x_e &= \frac{1}{4} [13(E_{1,0} - E_{0,0}) - 11(E_{2,0} - E_{0,0}) + 3(E_{3,0} - E_{1,0})] \\ \omega_e y_e &= \frac{1}{6} [3(E_{1,0} - E_{0,0}) - 3(E_{2,0} - E_{0,0}) + (E_{3,0} - E_{1,0})] \\ \alpha_e &= \frac{1}{8} [-12(E_{1,1} - E_{0,1}) + 4(E_{2,1} - E_{0,1}) + 4\omega_e - 23\omega_e y_e] \\ \gamma_e &= \frac{1}{4} [-2(E_{1,1} - E_{0,1}) + (E_{2,1} - E_{0,1}) + 2\omega_e x_e - 9\omega_e y_e]. \end{aligned} \quad (2.105)$$

#### 2.6.4 Método de Dunham

O segundo método utilizado para encontrar as constantes espectroscópicas foi o método de Dunham [9]. Em 1932, Dunham utilizando teoria de perturbação, encontrou uma expressão para a energia rovibracional de uma molécula diatômica em termos das derivadas do potencial na distância internuclear de equilíbrio  $R_e$ . A expansão do potencial em torno de  $R_e$  é dada por:

$$\begin{aligned} V(R) = V(R_e) + \frac{1}{2!} \left( \frac{d^2V}{dR^2} \right)_{R_e} (R - R_e)^2 + \frac{1}{3!} \left( \frac{d^3V}{dR^3} \right)_{R_e} (R - R_e)^3 + \\ + \frac{1}{4!} \left( \frac{d^4V}{dR^4} \right)_{R_e} (R - R_e)^4 + C. \end{aligned} \quad (2.106)$$

Reescrevendo a Eq. (2.106) de forma mais simples, temos:

$$V(\rho) = V(0) + \frac{1}{2}d_2\rho^2 + \frac{1}{6}d_3\rho^3 + \frac{1}{24}d_4\rho^4 + C, \quad (2.107)$$

onde  $\rho=R-R_e$  é o deslocamento em relação à distância internuclear de equilíbrio e  $d_2$ ,  $d_3$  e  $d_4$  são a segunda, terceira e quarta derivada, respectivamente, do potencial em  $\rho=0$ .



Como mostrado por Dunham as constantes espectroscópicas rovibracionais que multiplicam  $(\nu + \frac{1}{2})$  na Eq. (2.104), podem ser escritas em termos das derivadas do potencial, através de uma comparação entre as Eqs. (2.104) e (2.107). A segunda derivada é dada pela mesma expressão de um oscilador harmônico:

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{d_2}{m}}. \quad (2.108)$$

Identificando  $\nu$  como  $c\omega_e$ , obtêm-se:

$$\omega_e = \frac{1}{2\pi C} \sqrt{\frac{d_2}{m}}. \quad (2.109)$$

A constante  $\alpha_e$  pode ser determinada através da derivada terceira do potencial, dada por:

$$d_3 = -3 \frac{d_2}{R_e} \left( 1 + \frac{\alpha_e \omega_e}{6B_e^2} \right), \quad (2.110)$$

isolando  $\alpha_e$ , temos:

$$\alpha_e = -6B_e^2 \left( \omega_e^{-1} + \frac{R_e d_3}{3\omega_e d_2} \right), \quad (2.111)$$

onde  $B_e$  é dada por:

$$B_e = \frac{1}{4\pi C \mu R_e^2}. \quad (2.112)$$

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

$$d_4 = \frac{d_2}{R_e^2} \left[ 15 \left( 1 + \frac{\alpha_e \omega_e}{6B_e^2} \right)^2 - \frac{8\omega_e x_e d_2}{B_e R_e^2} \right]. \quad (2.113)$$

Portanto, isolando  $\omega_e x_e$ , temos:

$$\omega_e x_e = \frac{B_e R_e}{8d_2} \left[ \frac{d_2}{R_e^2} \left( 15 \left( 1 + \frac{\alpha_e \omega_e}{6B_e^2} \right)^2 \right) - d_4 \right]. \quad (2.114)$$

A princípio, derivadas de maior ordem podem ser obtidas através de termos mais altos da Eq. (2.107), no entanto as derivadas até a quarta ordem são suficientes para a obtenção destas constantes.

### 3 *Resultados e Discussões*

Neste capítulo apresentamos os resultados das propriedades dinâmicas dos sistemas moleculares  $\text{H}_2\text{O-He}$ ,  $\text{H}_2\text{O-Ne}$ ,  $\text{H}_2\text{O-Ar}$ ,  $\text{H}_2\text{O-Kr}$ ,  $\text{H}_2\text{O-Xe}$ ,  $\text{CCl}_4\text{-He}$ ,  $\text{CCl}_4\text{-Ne}$ ,  $\text{CCl}_4\text{-Ar}$ ,  $\text{CCl}_4\text{-O}_2$ ,  $\text{CCl}_4\text{-D}_2\text{O}$  e  $\text{CCl}_4\text{-ND}_3$  com outras moléculas no estado eletrônico fundamental. Para realizar esse estudo utilizamos a forma analítica ILJ (Eq. (2.23)), que foi inserida na equação de Schrödinger nuclear (Eq. (2.50)). As soluções desta equação foram obtidas através do método DVR, utilizando como funções primitivas as autofunções de uma partícula em uma caixa, dadas pela Eq. (2.77), aplicando quadraturas gaussianas igualmente espaçadas. Dessa maneira os elementos da matriz energia cinética foram obtidos analiticamente através das Eqs. (2.90) e (2.91). Através deste tratamento as soluções da equação de Schrödinger nuclear foram inseridas na Eq. (2.105) e as constantes espectroscópicas rovibracionais foram determinadas bem como o espectro rovibracional.

Por razões de comparação, também foram obtidas as constantes espectroscópicas por aplicação do método de Dunham que utiliza a teoria de perturbação para encontrar uma expressão para as constantes espectroscópicas de cada sistema em termos das derivadas da curva de energia potencial.

Os resultados são apresentados em duas seções diferentes onde estão dispostos as energias rovibracionais e as constantes espectroscópicas obtidas pelas duas metodologias adotadas.

### 3.1 Sistemas envolvendo a molécula de água

Para efeitos de apresentação dos resultados e comparação dos mesmos, os sistemas em análise serão mostrados e ordenados em termos crescentes de massa reduzida ( $\text{H}_2\text{O-He} < \text{H}_2\text{O-Ne} < \text{H}_2\text{O-Ar} < \text{H}_2\text{O-Kr} < \text{H}_2\text{O-Xe}$ ).

Os parâmetros da CEP de cada sistema ( $\epsilon$  e  $R_m$ ) foram mostrados na tabela (2.1). Para o sistema  $\text{H}_2\text{O-He}$ , cuja distância de equilíbrio é  $R_m=3,45 \text{ \AA}$  ( $6,5 a_0$ ), a distância internuclear variou entre  $5,0$  e  $15,0 a_0$ , sendo este intervalo dividido em 500 quadraturas gaussianas (o mesmo número foi adotado para todos os sistemas estudados). A energia de dissociação deste sistema é,  $\epsilon = D_e = 2,75 \text{ meV}$  ( $22,18007 \text{ cm}^{-1}$ ), assim apenas as energias menores que  $D_e$  estarão na CEP. As energias vibracionais, considerando o número quântico rotacional  $J = 0$  e  $J = 1$ , e as constantes espectroscópicas rovibracionais (veja Tabela 3.1) foram obtidas usando a massa reduzida de  $5969,881379236 \text{ u.a}$  [23].

No estudo do sistema  $\text{H}_2\text{O-Ne}$ , que possui distância de equilíbrio  $R_m = 3,50 \text{ \AA}$ , ( $6,6 a_0$ ). Sendo assim a distância internuclear no método DVR variou de  $5,5$  a  $15,5 a_0$ . A energia de dissociação para este sistema é,  $\epsilon = D_e = 5,70 \text{ meV}$ , que corresponde a  $45,973236 \text{ cm}^{-1}$ , assim apenas as energias menores que  $D_e$  estarão na CEP. Todos esses cálculos foram realizados utilizando a massa reduzida de  $17349,900255779 \text{ u.a}$  [23]. A tabela (3.1) mostra as energias rovibracionais encontradas para este sistema.

Para o estudo do sistema  $\text{H}_2\text{O-Ar}$ , que possui distância de equilíbrio,  $R_m = 3,63 \text{ \AA}$  ( $6,9 a_0$ ), a distância internuclear no método DVR variou de  $6,0$  a  $16,0 a_0$ . A energia de dissociação para este sistema é  $\epsilon = D_e = 14,40 \text{ meV}$ , que corresponde a  $116,142912 \text{ cm}^{-1}$ , assim apenas as energias menores que  $D_e$  estarão na CEP. Todos esses cálculos, mostrados na tabela 3.1, foram realizados utilizando a massa reduzida de  $22632,691640466 \text{ u.a}$  [23].

Para o estudo do sistema  $\text{H}_2\text{O-Kr}$ , que possui distância de equilíbrio,  $R_m = 3,75 \text{ \AA}$  ( $7,1 a_0$ ), o intervalo da distância internuclear considerado para resolver via DVR a equação de Schrödinger nuclear foi de  $6,0$  a  $16,0 a_0$ . A energia de dissociação para este sistema é  $\epsilon$

=  $D_e = 17,10$  meV, que corresponde a  $137,919708$   $\text{cm}^{-1}$ , apenas as energias menores que  $D_e$  estarão na CEP (veja tabela 3.1). Todos esses cálculos foram realizados utilizando a massa reduzida de  $27028,62085392$  u.a [23].

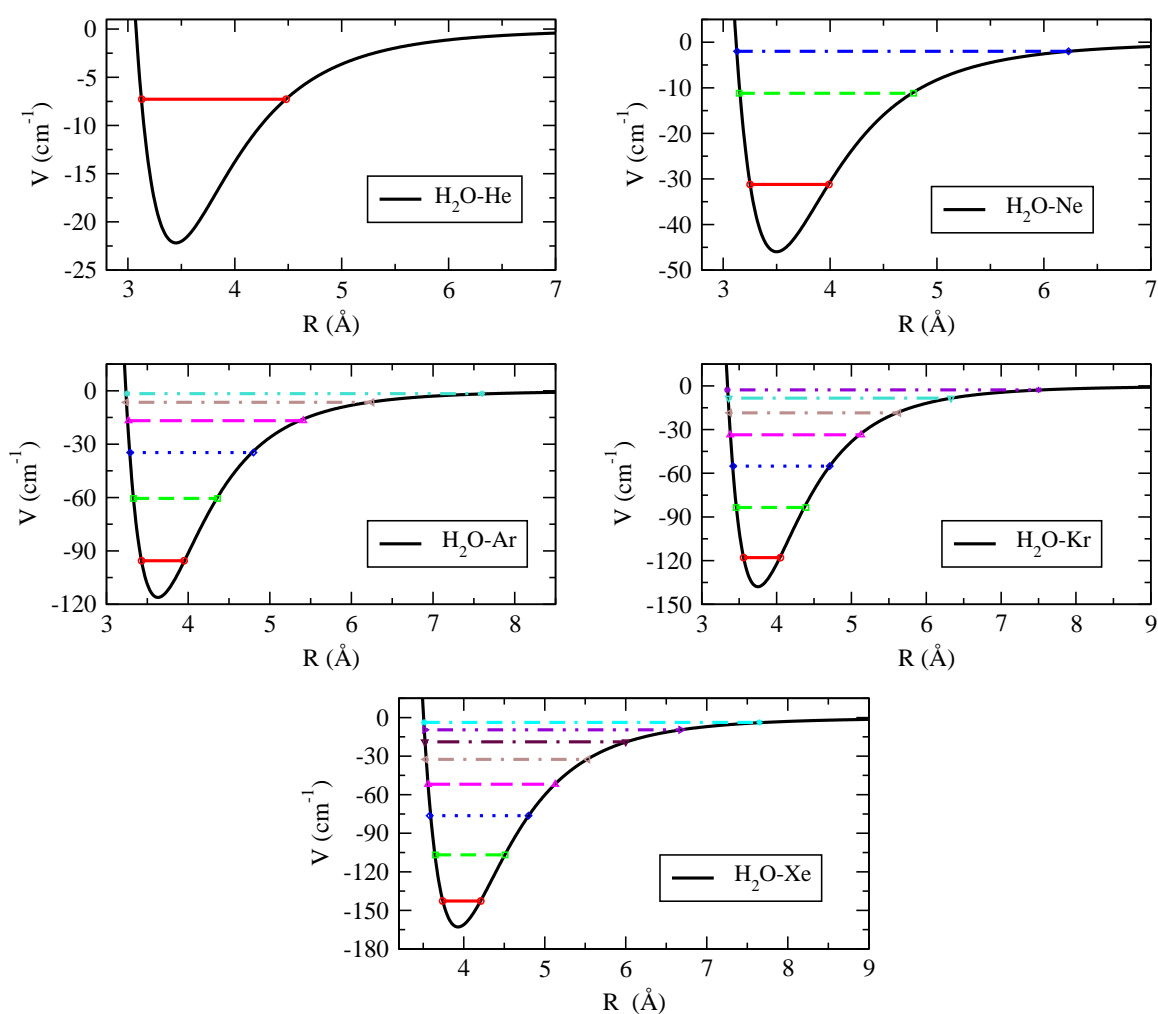
Por fim, para o sistema  $\text{H}_2\text{O-Xe}$ , as melhores energias rovibracionais (tabela 3.1) foram obtidas considerando a distância internuclear variando de  $6,5$  a  $16,5$   $a_0$  ( $R_m = 3,93 \text{ \AA} = 7,4 a_0$ ). Para todos estes cálculos foi usado uma massa reduzida de  $28874,390283885$  u.a [23]. A energia de dissociação para este sistema é de  $20,20$  meV ( $162,922696$   $\text{cm}^{-1}$ ) o que comporta um total de oito níveis vibracionais.

$v$	$J$	$\text{H}_2\text{O-He}$	$\text{H}_2\text{O-Ne}$	$\text{H}_2\text{O-Ar}$	$\text{H}_2\text{O-Kr}$	$\text{H}_2\text{O-Xe}$
0		14,9389294	14,6849685	20,7871811	19,9974639	20,24042
1		–	34,7038841	55,5150623	54,7118003	56,2456131
2		–	43,9437453	81,5120134	82,6352272	86,4634976
3		–	–	99,2319313	104,060417	111,000908
4	0	–	–	109,731924	119,430441	130,059916
5		–	–	114,941168	129,424882	144,011833
6		–	–	–	135,110855	153431779
7		–	–	–	–	159,161078
0		14,9390164	14,6850032	20,7872069	19,9974844	20,2404376
1		–	34,7039113	55,5150855	54,7118193	56,2456295
2		–	43,943763	81,5120336	82,6352445	86,4635127
3		–	–	99,2319482	104,060432	111,000922
4	1	–	–	109,731937	119,430454	130,059928
5		–	–	114,941178	129,424893	144,011844
6		–	–	–	135,110864	153,431788
7		–	–	–	–	159,161085

**Tabela 3.1** – Energias rovibracionais  $E_{(v,J)}$  em unidade de ( $\text{cm}^{-1}$ ) obtidas para os sistemas envolvendo a água e os gases nobres.

Podemos observar na tabela 3.1, que para todos os sistemas as energias vibracionais estão muito próximas das energias rovibracionais, isso significa que as energias rotacionais são muito pequenas. A explicação deste resultado pode ser vista pela Eq. (2.92), observa-se que a energia rotacional de uma molécula diatômica é inversamente proporcional a massa reduzida, assim quanto maior a massa reduzida menor será a energia rotacional. Isso fica claro quando analisamos a tabela 3.1, pois a energia rotacional diminui a medida que a massa reduzida de cada sistema aumenta ( $\text{H}_2\text{O-He} < \text{H}_2\text{O-Ne} < \text{H}_2\text{O-Ar} < \text{H}_2\text{O-Kr} < \text{H}_2\text{O-Xe}$ ).

A quantidade de níveis vibracionais de cada sistema estudado, bem como os espaçamentos destes, são mostrados figura 3.1. Analisando esta figura, observemos que todos os sistemas estudados, exceto o sistema H<sub>2</sub>O-He pois este só possui um nível vibracional dentro da CEP, estão de acordo com a teoria, pois a medida que o número vibracional ( $\nu$ ) cresce, o espaçamento entre os níveis diminui, isso deve ao fato de que a curva de energia potencial do sistema está ficando cada vez mais anarmônica à medida que a distância internuclear do sistema vai aumentando.



**Figura 3.1** – Representação dos níveis vibracionais obtidos para os sistemas envolvendo a água e os gases nobres.

Como mencionado anteriormente, usamos duas abordagens diferentes para o cálculo das constantes espectroscópicas rovibracionais dos sistemas formados pela molécula de água com os gases nobres. Usando as energias rovibracionais (obtidas via método DVR), não foram

possíveis determinar as constantes espectroscópicas dos sistemas H<sub>2</sub>O-He e H<sub>2</sub>O-Ne. O motivo fica claro quando analisamos a Eq. (2.105), ou seja, temos que ter no mínimo quatro níveis vibracionais ( $v = 0, 1, 2$  e  $3$ ) dentro do poço da curva de energia potencial para que as constantes sejam determinadas corretamente.

Usando o método de Dunham, encontramos as constantes espectroscópicas rovibracionais de todos os sistemas, os valores encontrados pelos dois métodos estão dispostos na tabela 3.2. Podemos ver a partir desta tabela, que os resultados obtidos pelas duas diferentes metodologias estão em uma excelente concordância. Este fato demonstra a coerência entre as duas metodologias e reforça a qualidade dos nossos resultados. Pela tabela 3.2 observemos que as constantes de maior contribuição ( $\omega_e$  e  $\omega_e x_e$ ) possuem valores semelhantes pelas duas metodologias adotadas, o mesmo não se repete com a constante  $\alpha_e$ , isso deve ser mais investigado para saber o real motivo desta discrepância.

Sistema	Método	$\omega_e$	$\omega_e x_e$	$\omega_e y_e$	$\alpha_e$	$\gamma_e$
H <sub>2</sub> O-He	DVR	–	–	–	–	–
	Dunham	38,68	18,99	–	0,16	–
H <sub>2</sub> O-Ne	DVR	–	–	–	–	–
	Dunham	32,20	6,35	–	0,02	–
H <sub>2</sub> O-Ar	DVR	43,89	4,70	0,07	$2,03 \times 10^{-06}$	$-1,12 \times 10^{-07}$
	Dunham	43,20	4,52	–	0,008	–
H <sub>2</sub> O-Kr	DVR	41,78	3,61	0,04	$6,70 \times 10^{-07}$	$-5,04 \times 10^{-08}$
	Dunham	41,70	3,55	–	0,005	–
H <sub>2</sub> O-Xe	DVR	41,89	2,97	0,01	$4,19 \times 10^{-07}$	$-8,71 \times 10^{-08}$
	Dunham	41,84	3,02	–	0,005	–

**Tabela 3.2** – Constantes espectroscópicas rovibracionais ( $\text{cm}^{-1}$ ) obtidas para os sistemas envolvendo a água e os gases nobres.

## 3.2 Sistemas CCl<sub>4</sub> com outros átomos e moléculas

A fim de melhor apresentar e comparar os nossos resultados, os sistemas analisados são apresentados em ordem crescente de energia de dissociação, ou seja, CCl<sub>4</sub>-He < CCl<sub>4</sub>-Ne < CCl<sub>4</sub>-Ar < CCl<sub>4</sub>-O<sub>2</sub> < CCl<sub>4</sub>-D<sub>2</sub>O < CCl<sub>4</sub>-ND<sub>3</sub>. Começamos nossa análise, apresentando os resultados para os primeiros 15 níveis de energia, juntamente com a curva de energia potencial

de cada sistema.

Para efeitos de simulação, a distância internuclear de cada sistema variou entre 7,0 e 20,0  $a_0$ , sendo este intervalo dividido em 500 quadraturas gaussianas, exceto para o sistema  $\text{CCl}_4\text{-D}_2\text{O}$ , cuja distância internuclear variou entre 6,6 e 19,6  $a_0$ , sendo este intervalo também dividido em 500 quadraturas gaussianas. A massa reduzida calculada para cada sistema foi: 7111,247054129 u.a para o sistema  $\text{CCl}_4\text{-He}$ , 32518,194552552 u.a para o complexo  $\text{CCl}_4\text{-Ne}$ , 57807,912323289 u.a para o complexo  $\text{CCl}_4\text{-Ar}$  e 48284,647591743 u.a, 32301,751007352 u.a, 32332,857708102 u.a para os sistemas  $\text{CCl}_4\text{-O}_2$ ,  $\text{CCl}_4\text{-D}_2\text{O}$  e  $\text{CCl}_4\text{-ND}_3$  respectivamente [23].

A Tabela 3.3 apresenta o número máximo de energias rovibracionais que cada sistema envolvendo a molécula  $\text{CCl}_4$  comporta. Também podemos observar na tabela 3.3, que para todos os sistemas as energias vibracionais estão muito próximas das energias rovibracionais, isso significa que as energias rotacionais são muito pequenas. A explicação deste resultado pode ser vista pela Eq. (2.92), observa-se que a energia rotacional de uma molécula diatômica é inversamente proporcional a massa reduzida, assim quanto maior a massa reduzida menor será a energia rotacional. Isso fica claro quando analisamos a tabela 3.3, pois a energia rotacional diminui à medida que a massa reduzida de cada sistema aumenta ( $\text{CCl}_4\text{-He} < \text{CCl}_4\text{-Ne} < \text{CCl}_4\text{-D}_2\text{O} < \text{CCl}_4\text{-ND}_3 < \text{CCl}_4\text{-O}_2 < \text{CCl}_4\text{-Ar}$ ).

A representação destes níveis dentro da CEP de cada sistema podem ser vistos na figura 3.2. Analisando esta figura, mais uma vez observemos que todos os sistemas estudados, exceto o sistema  $\text{CCl}_4\text{-He}$  pois este só possui dois níveis vibracionais dentro da CEP, estão de acordo com a teoria, pois à medida que o número vibracional ( $\nu$ ) cresce, o espaçamento entre os níveis diminui, isso deve-se ao fato de que a curva de energia potencial do sistema tornar-se mais anarmônica à medida que a distância internuclear do sistema vai aumentando.

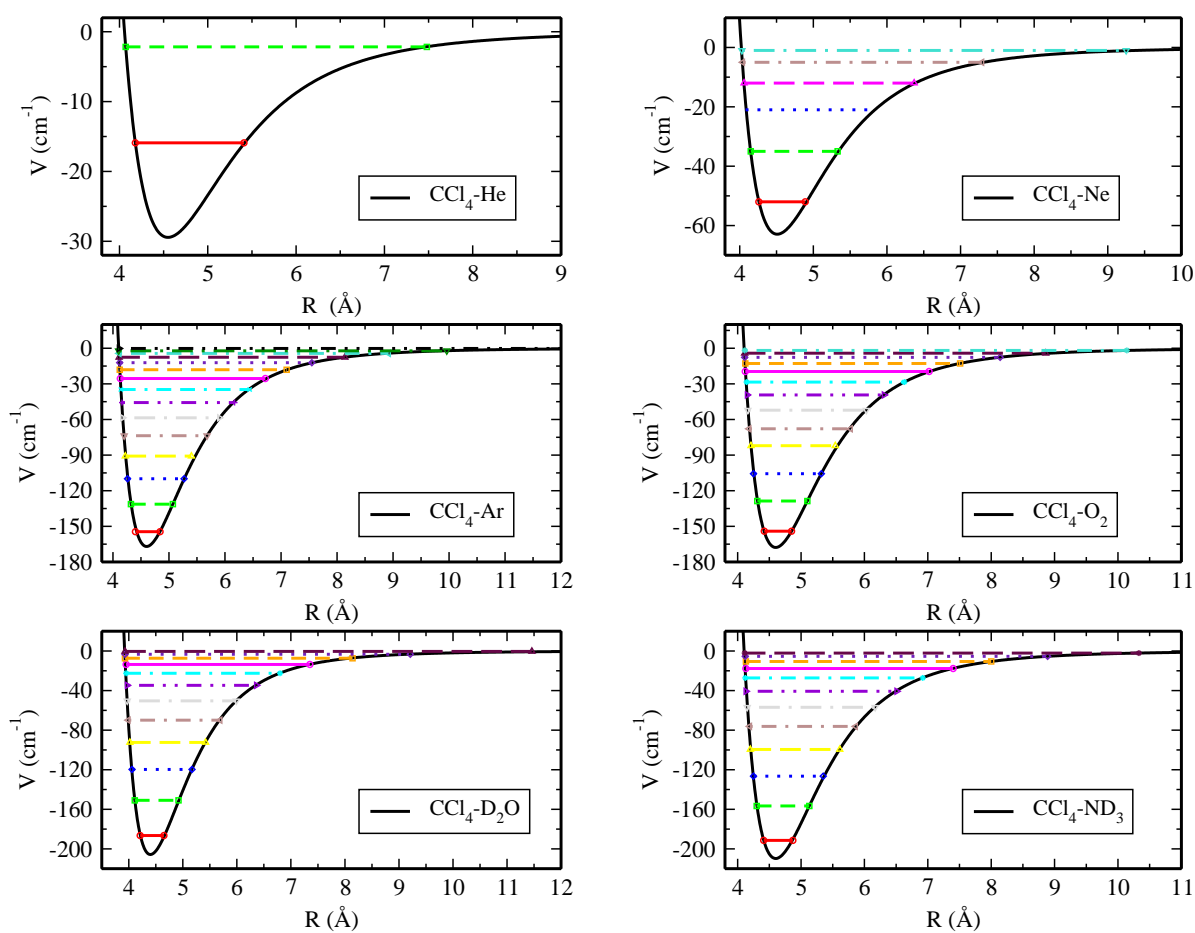
Na tabela 3.4 são mostradas todas as constantes espectroscópicas rovibracionais para todos os sistemas envolvendo a molécula  $\text{CCl}_4$ . Ressaltamos que aqui também não foi possível determinar, usando a Eq. (2.105), as constantes espectroscópicas do sistema  $\text{CCl}_4\text{-He}$ , pois este complexo tem somente dois níveis vibracionais.

$\nu$	$J$	CCl <sub>4</sub> -He	CCl <sub>4</sub> -Ne	CCl <sub>4</sub> -Ar	CCl <sub>4</sub> -O <sub>2</sub>	CCl <sub>4</sub> -D <sub>2</sub> O	CCl <sub>4</sub> -ND <sub>3</sub>
0		13,4506053	10,1824782	12,5217936	13,7073162	19,3294528	18,6872718
1		27,2977691	27,5177132	35,9084062	39,1397328	54,7546416	53,1042755
2		–	40,9761402	57,1304386	61,9859063	85,970829	83,6680086
3		–	50,7733537	76,2213937	82,29093	113,068	110,454596
4		–	57,2496907	93,2207133	100,10896	136,158467	133,557582
5		–	60,9363013	108,175719	115,506464	155,38615	153,094784
6		–	–	121,144106	128,566443	170,938595	169,217209
7	0	–	–	132,19702	139,393556	183,060652	182,119542
8		–	–	141,422563	148,119647	192,066044	192,050222
9		–	–	148,929271	154,908352	198,340545	199,316997
10		–	–	154,848648	159,956747	202,367086	204,287465
11		–	–	159,335577	163,494408	205,292532	207,597368
12		–	–	162,566741	165,900338	–	–
13		–	–	164,803408	–	–	–
14		–	–	166,784868	–	–	–
0		13,4506528	10,18249	12,5218001	13,7073239	19,3294654	18,687277
1		27,2977982	27,5177239	35,9084124	39,1397402	54,7546536	53,1042804
2		–	40,9761497	57,1304446	61,9859134	85,9708404	83,6680132
3		–	50,773362	76,2213995	82,2909368	113,068011	110,4546
4		–	57,2496974	93,2207187	100,108966	136,158477	133,557586
5		–	60,9363064	108,175724	115,50647	155,386159	153,094788
6		–	–	121,144111	128,566449	170,938604	169,217212
7	1	–	–	132,197025	139,393562	183,06066	182,119545
8		–	–	141,422567	148,119652	192,06605	192,050225
9		–	–	148,929275	154,908357	198,340551	199,317
10		–	–	154,848651	159,956751	202,36709	204,287467
11		–	–	159,33558	163,494411	205,292536	207,59737
12		–	–	162,566743	165,900341	–	–
13		–	–	164,80341	–	–	–
14		–	–	166,784871	–	–	–

**Tabela 3.3** – Energias rovibracionais  $E_{(\nu,J)}$  em unidade de ( $\text{cm}^{-1}$ ) para cada sistema envolvendo a molécula CCl<sub>4</sub>.

Dois características merecem destaque na tabela 3.4. Primeira, podemos observar uma boa concordância dos resultados obtidos com as duas metodologias (DVR e Dunham) usadas. Este fato reforça a qualidade e a confiabilidade dos cálculos realizados. A segunda é a ausência de um padrão nos valores obtidos para as constantes espectroscópicas. Este fato é provavelmente devido a alta anarmonicidade da curva de energia potencial dos sistemas envolvendo a molécula CCl<sub>4</sub>. Pela tabela 3.4 observemos mais uma vez que as constantes de maior contribuição ( $\omega_e$  e  $\omega_e x_e$ ) possuem valores semelhantes pelas duas metodologias adotadas,





**Figura 3.2** – Curvas de energia potencial com os respectivos níveis de energias vibracionais para cada sistema envolvendo a molécula CCl<sub>4</sub>.

o mesmo não se repete com a constante  $\alpha_e$ , isto deve, como já mencionado, ser mais investigado para saber o real motivo desta diferença.

Sistema	Método	$\omega_e$	$\omega_e x_e$	$\omega_e y_e$	$\alpha_e$	$\gamma_e$
CCl <sub>4</sub> -He	DVR	–	–	–	–	–
	Dunham	30,96	9,16	–	0,04	–
CCl <sub>4</sub> -Ne	DVR	21,41	2,10	0,03	$6,08 \times 10^{-07}$	$-2,23 \times 10^{-08}$
	Dunham	21,35	2,04	–	0,003	–
CCl <sub>4</sub> -Ar	DVR	25,58	1,10	0,005	$-1,64 \times 10^{-07}$	$-2,94 \times 10^{-08}$
	Dunham	25,57	1,10	–	0,0008	–
CCl <sub>4</sub> -O <sub>2</sub>	DVR	28,06	1,32	0,007	$-6,34 \times 10^{-08}$	$-1,14 \times 10^{-08}$
	Dunham	28,05	1,32	–	0,001	–
CCl <sub>4</sub> -D <sub>2</sub> O	DVR	39,72	2,17	0,01	$-6,14 \times 10^{-07}$	$-7,80 \times 10^{-09}$
	Dunham	39,70	2,15	–	0,002	–
CCl <sub>4</sub> -ND <sub>3</sub>	DVR	38,34	1,98	0,01	$-1,25 \times 10^{-07}$	$-1,75 \times 10^{-08}$
	Dunham	38,33	1,97	–	0,001	–

**Tabela 3.4** – Constantes espectroscópicas rovibracionais em unidade de ( $\text{cm}^{-1}$ ) para cada sistema envolvendo a molécula CCl<sub>4</sub>.

## 4 *Conclusões e Perspectivas*

Neste trabalho foi determinado, pela primeira vez na literatura, as energias e as constantes espectroscópicas rovibracionais para dois conjuntos de moléculas. O primeiro foi para sistemas envolvendo a molécula de água e os gases nobres ( $\text{H}_2\text{O-He}$ ,  $\text{H}_2\text{O-Ne}$ ,  $\text{H}_2\text{O-Ar}$ ,  $\text{H}_2\text{O-Kr}$  e  $\text{H}_2\text{O-Xe}$ ), enquanto o segundo foi para sistemas formados com o tetracloreto de carbono ( $\text{CCl}_4$ ), ou seja,  $\text{CCl}_4\text{-He}$ ,  $\text{CCl}_4\text{-Ar}$ ,  $\text{CCl}_4\text{-Ne}$ ,  $\text{CCl}_4\text{-O}_2$ ,  $\text{CCl}_4\text{-D}_2\text{O}$  e  $\text{CCl}_4\text{-ND}_3$ .

Os resultados obtidos pelas duas metodologias (DVR e Dunham) para as constantes espectroscópicas rovibracionais de maior contribuição, ou seja  $\omega_e$  e  $\omega_e x_e$ , ficaram em uma excelente concordância. Este fato reforça a confiabilidade dos resultados encontrados. O mesmo não se repete com a constante  $\alpha_e$ , que é uma constante com contribuição relativamente pequena, portanto, como já mencionado, este fato deve ser mais investigado para saber o real motivo desta diferença.

Foi verificado que, apesar de terem energias de dissociação relativamente pequenas, os sistemas  $\text{H}_2\text{O-He}$  e  $\text{CCl}_4\text{-He}$  possuem um e dois níveis vibracionais, respectivamente. Estes resultados mostram que, apesar de fracamente ligados, estes complexos podem ser manter ligados.

Usando um espectrômetro de absorção no infravermelho de múltiplas passagens com um laser de cascata quântico, Liu e colaboradores [24] observaram dois níveis rovibracionais para o complexo  $\text{H}_2\text{O-Ar}$  no estado fundamental. Tais resultados estão em bom acordo com os nossos resultados teóricos. Esta concordância é muito importante, pois todos os resultados obtidos neste trabalho poderão ser utilizados como padrões para futuros experimentos de espectroscopia envolvendo  $\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{CCl}_4$ .

Além do mais, este estudo detalhado da dinâmica dos complexos formados por gases nobres e a molécula de água poderá auxiliar na compreensão da hidratação de átomos de Gás nobres. Além disso, este estudo pode ser também considerado como um modelo protótipo para descrever interações hidrofóbicas, as quais são essenciais para uma compreensão detalhada de interações mais complexas entre água e moléculas biológicas [24].

Como perspectivas futuras, pretendemos aplicar as mesmas metodologias usadas neste trabalho para estudar os seguintes sistemas que já dispomos de curvas de energia potenciais experimentais:

- Sistemas envolvendo a molécula  $\text{CH}_3$  com os gases nobres
- Sistemas formados pela molécula  $\text{NH}_3$  com os gases nobres
- Sistemas formados pelo  $\text{D}_2\text{O}$  com as moléculas  $\text{D}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$  e  $\text{CH}_2$
- Sistemas formados pelo  $\text{ND}_3\text{O}$  com as moléculas  $\text{D}_2$ ,  $\text{O}_2$  e  $\text{CH}_2$

Além disto, pretendemos estudar de forma detalhada moléculas diatômicas homonucleares e heteronucleares envolvendo gases nobres.

## Referências

- [1] RONCARATTI, L. F. *Quantum effects in molecular beam scattering experiments: characterization of the interaction in weakly bound complexes*. Tese (Doutorado) — Università Degli di Perugia, 2009.
- [2] SZABO, A.; OSTLUND, N. *Modern Quantum Chemistry*. 2<sup>a</sup> edição. ed. [S.l.]: Dover Publications, INC. Minoela, 1996.
- [3] PETERS, K. P. A. L. C.; BOSCH, H. *Science*, p. 1329, 2003.
- [4] HEADRICK, H. K. T. R. D. H. J. D. J.; VAIDA, V. *J. Phys. Chem*, v. 107, p. 10680, 2003.
- [5] KUMAR, A. *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, v. 591, p. 91, 2002.
- [6] COOPER, T. N. O. N. M. C. G.; BRION, C. E. *Chem. Phys*, v. 223, p. 59, 1997.
- [7] PIRANI, L. F. R. L. B. D. C. F.; TARANTELLI, F. *J. Chem. Phys. A*, v. 113, p. 15223, 2009.
- [8] CAPPELLETTI, F. P. S. B. L. F. R. P. C. D.; VECCHIOCATIVI, F. *Phys. Chem. Chem. Phys*, v. 10, p. 5477–5640, 2008.
- [9] DUNHAM, J. L. *Phys. Rev.*, v. 41, p. 721–731, 1932.
- [10] SCHAEFER., H. F. *Methods of Eletronic Structure Theory*. 3<sup>a</sup>. ed. [S.l.]: Plenum New York, 1977.
- [11] JONES., J. *Proc. Roy. Soc.A.*, v. 106, p. 464, 1924.
- [12] BOYS, S. F. *Proceedings of the Royal Society of London Series A.*, v. 200, p. 542–554, 1950.
- [13] BATES, D. R. *Adv. At. Mol. Phys.*, v. 20, p. 1–40, 1985.
- [14] COHEN T. C., D. B.; F., L. *Quantum Mechanics*. [S.l.]: Wiley Interscience.
- [15] EISBERG, R. R. R. *Física Quântica*. [S.l.: s.n.].
- [16] LEVINE, I. *Quantum Chemistry*. 5th ed. ed. [S.l.]: Dover Publications, INC. Minoela, 1999.
- [17] NETO J. J. S.; COSTA, L. S. *Brazilian J Phys*, v. 28, 1998.
- [18] ANDRIANOV, I. *Simulations of ultrafast photoinduced wave pakets dynamics in three dimensions*. Tese (Doutorado) — Universitat Berlin, 1999.

- [19] SALVIANO, L. R. *Geração de representações da variável discreta otimizadas para a solução de problemas unidimensionais*. Dissertação (Mestrado) — Universidade de Brasília, 2004.
- [20] NETO J. J.; COSTA, L. S. S. *J. Chem. Phys*, v. 89 (6), p. 3674, 1998.
- [21] COLBERT D. T.; MILLER, W. H. *J. Chem. Phys*, v. 96 (3), p. 1982–1991, 1991.
- [22] RYDBERG, R. *Z Phys*, v. 73, 1931.
- [23] RADIZIG, B. M. S. A. A. *Reference Data on Atoms, Molecules, and Ions*. [S.l.]: Springer-Verlag (Berlin and New York, 1985).
- [24] LIU X; XU, Y. *Journal of Molecular Spectroscopy*, v. 301, p. 1–8, 2014.

## APÊNDICE A – Fatores de Conversão

### Massa

Unidade de medida	u.a	u.m.a	Kg
u.a	1	$5,485804 \times 10^{-4}$	$9,109397 \times 10^{-31}$
u.m.a	1822,887	1	$1,6605402 \times 10^{-27}$
Kg	$1,09776746 \times 10^{30}$	$6,0221367 \times 10^{26}$	1

u.a = unidade atômica, u.m.a = unidade de massa atômica e Kg = quilograma

### Comprimento

Unidade de medida	$a_0$	Å	M
$a_0$	1	0,529172249	$5,2917097 \times 10^{-11}$
Å	1,88974384	1	$10^{-10}$
M	$1,88974384 \times 10^{10}$	$10^{10}$	1

$a_0$  = raio de Bohr, Å = angstrom e M = metro

### Energia

Unidade de medida	eV	J	$\text{cm}^{-1}$
eV	1	$1,6022 \times 10^{-19}$	8065,48
J	$6,2415 \times 10^{18}$	1	$5,0340 \times 10^{22}$
$\text{cm}^{-1}$	$1,23985 \times 10^{-4}$	$1,9865 \times 10^{-23}$	1

eV = elétron-volt, J = Joule e  $\text{cm}^{-1}$  = centímetro recíproco