



UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA  
INSTITUTO DE FÍSICA

Dissertação de Mestrado

**Dinâmica e Espectroscopia de Complexos de van  
der Waals Formados pela Amônia e Gases Nobres**

Camila D'Avila Braga Silva

Brasília, 24 de fevereiro de 2016

Camila D'Avila Braga Silva

**Dinâmica e Espectroscopia de Complexos de van der Waals  
Formados pela Amônia e Gases Nobres**

Dissertação submetida ao Instituto de Física da Universidade de Brasília como parte dos requisitos para a obtenção do grau de Mestre em Física.

**Orientador:** Prof. Dr. Ricardo Gargano

” Não ligo de viver no mundo de um homem, desde que eu possa ser uma mulher nele.”

*Marilyn Monroe*

## Agradecimentos

À guerreira que me carregou no ventre e me ensinou o valor da honestidade e da honra, minha mãe.

Ao homem da minha vida que é meu exemplo de trabalho e dignidade, meu paizinho.

Aos meus irmãos, Digo e Lolô, por os ter ao meu lado em todos os momentos. Vocês são o meu casamento perfeito.

À minha sobrinha, Gabriela, pela luz que ela carrega dentro de si e compartilha com todos.

Àquele que tem o mérito do meu amor, Paulo Sette, meu namorado, meu noivo, amante e amigo. Obrigada por me aguentar quando estou com fome e pela paciência nos momentos em que os livros tiveram mais a minha atenção do que você.

Ao meu mestre de capoeira, Luiz Renato, pelo incentivo e entusiasmo incessantes.

Aos meus amigos amados, Loló e Duds, que compartilham comigo o esforço dessa jornada acadêmica e que são meus irmãos de coração.

A um amigo muito querido, Erick, pelas ajudas e conversas regadas a *milkshake*.

A todos os meus amigos que participam da minha vida e contribuíram de alguma forma nesse trajeto.

Ao meu orientador, Ricardo Gargano, que conseguiu tornar essa caminhada mais leve e tranquila.

Aos professores da pós-graduação pela minha formação acadêmica e pelos ensinamentos que levarei para a vida.

Aos funcionários da UnB pela ajuda com as burocracias.

À CAPES, pelo apoio financeiro.

Àquele que me concedeu o dom da vida e a graça da certeza de um novo amanhecer depois da tempestade... Deus, obrigada pelo dom de enxergar a natureza por meio da minha arte.

## Resumo

Neste trabalho, calculamos pela primeira vez na literatura as energias e constantes espectroscópicas rovibracionais dos sistemas formados pela amônia ( $\text{NH}_3$ ) e os gases nobres  $\text{Ng} = \text{He}, \text{Ne}, \text{Ar}, \text{Kr}$  e  $\text{Xe}$ . Para o cálculo das constantes espectroscópicas empregamos dois métodos diferentes: Dunham e outro que utiliza as energias rovibracionais (aqui calculadas pelo método das variáveis discretas). Em ambos os cálculos, empregamos as curvas de energias potenciais (CEPs) do tipo Lennard Jones convencional e aprimorada. Tais CEPs, que descrevem muito bem sistemas com interação do tipo van der Waals, foram obtidas usando os parâmetros ajustáveis energia de dissociação e distância de equilíbrio a partir de dados experimentais. Os resultados obtidos para as constantes espectroscópicas  $\omega_e$  e  $\omega_e x_e$ , usando as duas diferentes metodologias, ficaram em um excelente acordo entre si para todos os sistemas estudados  $\text{NH}_3\text{-Ng}$ . Verificamos também que os valores obtidos para as energias dos sistemas  $\text{NH}_3\text{-He}$  e  $\text{H}_2\text{O-He}$  e as constantes espectroscópicas rovibracionais dos sistemas  $\text{NH}_3\text{-Kr}$  e  $\text{H}_2\text{O-Kr}$  ficaram muito próximas, indicando uma similaridade muito grande entre esses complexos. Também em relação ao sistema  $\text{NH}_3\text{-He}$ , percebemos que apesar deste sistema ter energia de dissociação relativamente pequena ele possui um nível vibracional e pode se manter ligado.

## Abstract

In this work, we calculated for the first time in the literature the rovibrational energies and spectroscopic constants for the systems formed by ammonia ( $\text{NH}_3$ ) and noble gases ( $\text{Ng}=\text{He, Ne, Ar, Kr and Xe}$ ). For the spectroscopic constant calculations, we used two different methods: Dunham and another one that uses rovibrational energies (here calculated by discrete variable method). In both cases, we used the conventional and Improved Lennard Jones potential energy curves (PECs). These PECs, that describe very well van der Waals systems, were obtained using the dissociation and equilibrium distance adjustable parameters from experimental data. The  $\omega_e$  and  $\omega_e x_e$  spectroscopic constant results, obtained by the two methods used, were in excellent agreement with each other for all  $\text{NH}_3\text{-Ng}$  studied systems. We also verified that the obtained values for rovibrational energies for the  $\text{NH}_3\text{-He}$  e  $\text{H}_2\text{O-He}$  and spectroscopic constants for the  $\text{NH}_3\text{-Kr}$  e  $\text{H}_2\text{O-Kr}$  systems were very close, indicating a very great similarity among these systems. Also in relation to  $\text{NH}_3\text{-He}$  system, we realize that although this system has a relatively small dissociation energy it has one vibrational level and can stay bonded.

# Sumário

<b>1</b>	<b>Introdução</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Sistemas Moleculares</b>	<b>4</b>
2.1	Desenvolvendo o Problema Molecular . . . . .	4
2.1.1	Aproximação de Born-Oppenheimer . . . . .	6
2.1.2	Equação de Schrödinger Eletrônica . . . . .	10
2.2	Aprimoramento do Modelo Lennard-Jones . . . . .	10
2.3	Solução da Equação de Schrödinger Nuclear . . . . .	12
2.3.1	O Problema de Dois Corpos . . . . .	12
2.3.2	A Força Central . . . . .	15
2.3.3	Método Variacional . . . . .	18
2.4	Método da Representação da Variável Discreta . . . . .	21
2.4.1	Expansão da Solução $F(R_{12})$ em Funções de Base . . . . .	21
2.4.2	Representação da Variável Discreta com Pontos Iguamente Espaçados . . . . .	25
<b>3</b>	<b>Cálculo das Constantes Espectroscópicas</b>	<b>29</b>
3.0.1	Espectro Rotacional . . . . .	29
3.0.2	Espectro Vibracional . . . . .	31
3.0.3	Espectro Rovibracional . . . . .	32
3.1	Método de Dunham . . . . .	35

<b>4</b>	<b>Resultados e Discussões</b>	<b>41</b>
4.1	Curvas de Energias Potenciais . . . . .	42
4.2	Sistemas constituídos por amônia . . . . .	44
4.2.1	Forma analítica ILJ . . . . .	44
4.2.2	Forma analítica Lennard Jones . . . . .	49
4.3	Sistemas NH <sub>3</sub> -Ng, H <sub>2</sub> O-Ng e H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -Ng comparados . . . . .	52
<b>5</b>	<b>Conclusões e Perspectivas</b>	<b>61</b>
<b>A</b>	<b>Fatores de Conversão</b>	<b>66</b>
<b>B</b>	<b>Cálculo dos Elementos Da Matriz Energia Cinética através do Método DVR</b>	<b>68</b>

## Lista de Tabelas

4.1	Parâmetros experimentais [17] usados para o cálculo das CEPs de cada sistema molecular de amônia com gases nobres. . . . .	42
4.2	Energias rovibracionais $E_{(\nu,J)}$ em $\text{cm}^{-1}$ dos sistemas de amônia com gases nobres. . . . .	45
4.3	Energias rotacionais obtidas através da diferença entre as energias rovibracionais e as energias vibracionais. . . . .	46
4.4	Constantes espectroscópicas rovibracionais ( $\text{cm}^{-1}$ ) obtidas pela forma analítica Improved Lennard Jones dos sistemas de amônia com gases nobres. . . . .	48
4.5	Constantes espectroscópicas rovibracionais ( $\text{cm}^{-1}$ ) obtidas pela forma analítica Lennard Jones dos sistemas de $\text{NH}_3\text{-Ng}$ . . . . .	50
4.6	Energias rovibracionais $E_{(\nu,J)}$ em $\text{cm}^{-1}$ dos sistemas de amônia com gases nobres a partir da forma analítica Lennard Jones. . . . .	51
4.7	Parâmetros experimentais (energia de dissociação e distância de equilíbrio) usados para o cálculo das CEPs de cada sistema molecular de água com gases nobres. . . . .	53
4.8	Parâmetros experimentais (energia de dissociação e distância de equilíbrio) usados para o cálculo das CEPs do sistema molecular de peróxido de hidrogênio com gases nobres. . . . .	53
4.9	Energias rovibracionais $E_{(\nu,J)}$ em $\text{cm}^{-1}$ dos sistemas de $\text{H}_2\text{O}$ com gases nobres. . . . .	55
4.10	Energias rovibracionais $E_{(\nu,J)}$ em $\text{cm}^{-1}$ dos complexos de $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Ng}$ . . . . .	56

4.11	Constantes espectroscópicas rovibracionais ( $\text{cm}^{-1}$ ) obtidas pela forma analítica ILJ dos complexos de água com gases nobres. . . . .	59
4.12	Constantes espectroscópicas rovibracionais ( $\text{cm}^{-1}$ ) obtidas pela forma analítica Improved Lennard Jones dos sistemas de peróxido de hidrogênio com gases nobres. . . . .	60

## Lista de Figuras

2.1	Representação das coordenadas de um sistema molecular poliatômico.	4
2.2	Curva de energia potencial evidenciando as componentes de atração e repulsão [17]. . . . .	11
2.3	Representação de dois núcleos, $M_1$ e $M_2$ , em coordenadas cartesianas.	12
2.4	$O'$ é a origem do sistema, onde está fixado o centro de massa, $\mu$ é a massa reduzida, $\theta$ e $\phi$ representam a orientação em relação à $O'XYZ$ , do vetor $\mathbf{R}_{12}$ . . . . .	16
3.1	Molécula diatômica vibrando e girando em torno de seu eixo que passa pelo centro de massa (CM). . . . .	33
4.1	Curvas de energia potencial dos sistemas $\text{NH}_3\text{-Ng}$ obtidas por meio do modelo Improved Lennard Jones . . . . .	43
4.2	Níveis vibracionais puros ( $J=0$ ) dos sistemas $\text{NH}_3\text{-Ng}$ . . . . .	47
4.3	Comparação das CEPs obtidas para os sistemas $\text{NH}_3\text{-Ng}$ , $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Ng}$ e $\text{H}_2\text{O-Ng}$ . . . . .	58

## Capítulo 1

# Introdução

Os complexos de van der Waals de espécies moleculares ligadas a gases nobres são de fundamental importância para a nossa compreensão das interações químicas fracas. Esses complexos são modelos ideais desde que o gás nobre se comporte como *structureless probe*<sup>1</sup> reduzindo a complexidade do modelo para descrever a interação [1, 2].

O conhecimento das interações intermoleculares fracas, geralmente determinadas pelos parâmetros de um potencial intermolecular, é uma informação necessária para muitos cálculos de modelação em sistemas complexos tais como plasmas, lasers, combustões, materiais, moléculas de interesse biológico, atmosfera, química e física afins [3]. Diante disso, a caracterização detalhada desses potenciais e o desenvolvimento de funções analíticas adequadas são fundamentais para a descrição das propriedades macroscópicas e microscópicas da matéria. Igualmente, o estudo da interação intermolecular entre moléculas hidrogenadas e espécies neutras é de grande interesse para a compreensão da presença e o papel das ligações de hidrogênio em vários ambientes [4]. Dentro desses possíveis sistemas com ligações de hidrogênio temos a amônia com os gases nobres, que é o foco do presente trabalho.

A amônia foi a primeira molécula poliatômica detectada no meio interes-

---

<sup>1</sup>Termo usado para testar somente a parte radial. A parte angular, que leva em conta o efeito da estereodinâmica, não é levado em consideração.

---

telar, e provou ser uma importante ferramenta espectroscópica no estudo desse ambiente. Além disso, como a molécula de  $\text{NH}_3$  possui a inversão do nitrogênio [5, 6], complexos que contém amônia também são um modelo perfeito para estudar o acoplamento entre os modos inter- e intramolecular e a energia que corresponde à mudança entre esses estados [7, 8]. Também é uma excelente molécula para investigação das condições físicas de gás molecular denso e um bom termômetro de nuvem molecular [9]. Bem como, na comunidade da astronomia há grande necessidade de uma caracterização precisa de moléculas como a amônia, pois recentemente e num futuro próximo os telescópios darão um vasto número de dados de alta resolução que não poderão ser interpretados sem esses estudos [10].

Até o presente momento, não existem na literatura dados espectroscópicos teóricos e experimentais de complexos envolvendo a molécula da amônia com gases nobres, sendo o complexo  $\text{NH}_3\text{-Ar}$  [11, 12, 13, 14, 15] a única exceção. Por outro lado, Roncaratti e colaboradores [4], realizaram um estudo sistemático e consistente da força de interação envolvida em sistemas com gases nobres por meio de experimentos de dispersão de feixes moleculares. Com estes recursos, eles construíram várias curvas de energia potencial para alguns sistemas, entre os quais complexos envolvendo a molécula de amônia e gases nobres.

Neste trabalho, determinaremos as energias e as constantes espectroscópicas rovibracionias dos sistemas envolvendo amônia e gases nobres -  $\text{NH}_3\text{-He}$ ,  $\text{NH}_3\text{-Ne}$ ,  $\text{NH}_3\text{-Ar}$ ,  $\text{NH}_3\text{-Kr}$  e  $\text{NH}_3\text{-Xe}$  -, cujas curvas de energia potencial foram obtidas por Roncaratti e colaboradores.

Do ponto de vista teórico estudar as propriedades espectroscópicas, assim como qualquer outro objeto de estudo a nível atômico e molecular, exige resolver a Equação de Schrödinger do sistema molecular, isto é, estudar o comportamento dos núcleos e dos elétrons em uma molécula. Encontrar as soluções da equação de Schrödinger desses sistemas é impraticável quando se tenta resolvê-la para o sistema completo, elétrons e núcleos, sendo necessário fazer aproximações que, no caso deste trabalho, foi usada a aproximação Born-Oppenheimer.

---

Em vista disso, para determinarmos as constantes espectroscópicas rovibracionais, que são o nosso objeto de estudo, fizemos uso de duas metodologias: Representação da Variável Discreta (DVR) e método de Dunham. A primeira, combina as soluções da equação de Schrödinger Nuclear com uma equação espectroscópica que associa estas soluções com as constantes espectroscópicas ligadas à contribuição harmônica,  $\omega_e$ , contribuição anarmônica,  $\omega_e x_e$  e  $\omega_e y_e$ , constante rotacional,  $B_e$  (rotor rígido), e constante de acoplamento rovibracional,  $\alpha_e$  e  $\gamma_e$ . A segunda metodologia consiste basicamente na expansão do potencial em uma série de Taylor, então relaciona-se as derivadas segunda à sétima em torno da distância internuclear de equilíbrio,  $R_e$ , com as constantes rovibracionais.

Perante o exposto, organizamos nosso estudo em 5 capítulos, onde os capítulos 2 e 3 são dedicados à fundamentação teórica utilizada no desenvolvimento deste trabalho. No capítulo 4 são apresentados e discutidos os resultados para os níveis de energia e constantes espectroscópicas rovibracionais dos sistemas de amônia com gases nobres, assim como a comparação desses sistemas com os sistemas de água e gases nobres [31] e os de peróxido de hidrogênio com gases nobres [32] obtidos pelos dois métodos mencionados. No quinto e último capítulo desta dissertação são apresentadas as conclusões a respeito dos sistemas estudados neste trabalho, além de perspectivas para trabalhos futuros. E por fim, nos apêndices A e B temos os fatores de conversão usados e o cálculo dos elementos da matriz energia cinética através do método DVR para pontos igualmente espaçados de forma detalhada, respectivamente.

## Capítulo 2

# Sistemas Moleculares

### 2.1 Desenvolvendo o Problema Molecular

Quando consideramos um sistema formado por  $M$  núcleos e  $N$  elétrons podemos representá-lo da seguinte forma [16]

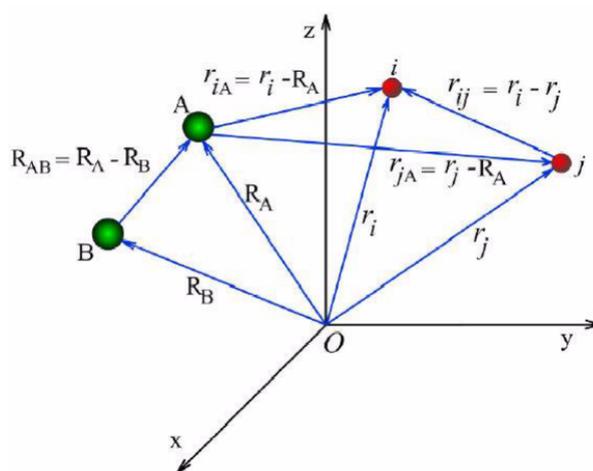


Figura 2.1: Representação das coordenadas de um sistema molecular poliatômico.

onde os índices  $A$  e  $B$  indicam os núcleos,  $i$  e  $j$  se referem aos elétrons,  $R_{AB} = |R_A - R_B|$  é a distância internuclear de  $A$  até  $B$ ,  $r_{iA} = |r_i - R_A|$  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  $j$ .

Em se tratando de um sistema molecular fazemos o uso da equação de Schrödinger não relativística e independente do tempo:

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

sendo  $\psi(\mathbf{r},\mathbf{R})$  a função de onda do sistema,  $\mathbf{r}$  as coordenadas eletrônicas e  $\mathbf{R}$  as coordenadas nucleares.

O hamiltoniano não relativístico para N elétrons e M núcleos e, por consequência, para a molécula diatômica, é igual a

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

usando as unidades atômicas  $\hbar=m_e=e=1$  a equação (2.2) torna-se

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 - \sum_{A=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_A}{r_{Ai}} + \sum_{A=1}^{M-1} \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (2.3)$$

em que o primeiro termo é operador energia cinética dos elétrons, o segundo o operador energia cinética dos núcleos, o terceiro a interação coulombiana entre os núcleos e os elétrons, o quarto a interação coulombiana entre os núcleos e, por fim, o quinto a interação coulombiana entre os elétrons.  $M_A$  e  $Z_A$  é a massa e o número atômico do núcleo A, respectivamente.

Substituindo a equação (2.3) na equação (2.1), temos a seguinte expressão:

$$\left[ \frac{-1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 - \sum_{A=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_A}{r_{Ai}} + \sum_{A=1}^{M-1} \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \right] \psi(\mathbf{r},\mathbf{R}) = E\psi(\mathbf{r},\mathbf{R}). \quad (2.4)$$

Essa equação (2.4) é extremamente complexa e solucioná-la se torna uma tarefa muito difícil. Dessa forma, precisamos fazer o uso de aproximações para obtermos a solução desejada. No caso desse trabalho, a aproximação usada é a aproximação de Born-Oppenheimer (ABO).

### 2.1.1 Aproximação de Born-Oppenheimer

Pelo fato do núcleo ser mais massivo que os elétrons, ele se move muito devagar. A ABO trata desse movimento, isto é, qualitativamente essa aproximação considera o núcleo fixo com os elétrons se movimentando ao seu redor. Fazendo o uso do teorema adiabático, que afirma que se a perturbação num sistema for lenta o suficiente, o sistema possui a capacidade de ajustar-se à nova configuração e seu autoestado é conservado [16].

A partir desse teorema podemos aplicar a expansão adiabática na função de onda do sistema molecular:

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

na qual  $\phi(\mathbf{r}; \mathbf{R})$  é a função de onda eletrônica que depende de forma explícita das coordenadas eletrônicas e parametricamente das coordenadas nucleares e  $\chi(\mathbf{R})$  é a função de onda nuclear que descreve o movimento molecular. Agora, substituindo essa expansão na função de onda da equação (2.5), encontramos

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

que nos leva a

$$\begin{aligned}
& -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 [\phi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \chi(\mathbf{R})] - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 [\phi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \chi(\mathbf{R})] \\
& - \sum_{A=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_A}{r_{Ai}} \phi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \chi(\mathbf{R}) + \sum_{A=1}^{M-1} \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \phi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \chi(\mathbf{R}) \\
& + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \phi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \chi(\mathbf{R}) = E \phi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \chi(\mathbf{R}).
\end{aligned} \tag{2.7}$$

Desenvolvendo o laplaciano do segundo termo da equação acima temos:

$$\nabla_A^2 [\phi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \chi(\mathbf{R})] = [\nabla_A^2 \phi(\mathbf{r}; \mathbf{R})] \chi(\mathbf{R}) + 2 \nabla_A \phi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \nabla_A \chi(\mathbf{R}) + \phi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) [\nabla_A^2 \chi(\mathbf{R})]. \tag{2.8}$$

Por meio da aproximação adiabática percebemos que  $\nabla_A^2 \phi(\mathbf{r}; \mathbf{R})$  e  $\nabla_A \phi(\mathbf{r}; \mathbf{R})$  não possuem uma contribuição significativa devido à função de onda eletrônica não sofrer uma variação considerável para uma configuração nuclear qualquer  $\mathbf{R}$ , portanto

$$\nabla_A^2 [\phi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \chi(\mathbf{R})] \approx \phi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) [\nabla_A^2 \chi(\mathbf{R})]. \tag{2.9}$$

A equação (2.9) representa, matematicamente, a aproximação Born-Oppenheimer.

Empregando a ABO, podemos separar a equação de Schrödinger independente do tempo em duas partes, eletrônica e nuclear. Para tanto, vamos substituir a equação (2.9) na equação (2.7)

$$\begin{aligned}
& -\frac{1}{2} \chi(\mathbf{R}) \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 \phi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) - \phi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 \chi(\mathbf{R}) \\
& - \sum_{A=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_A}{r_{Ai}} \phi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \chi(\mathbf{R}) + \sum_{A=1}^{M-1} \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \phi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \chi(\mathbf{R}) \\
& + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \phi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \chi(\mathbf{R}) = E \phi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \chi(\mathbf{R}),
\end{aligned} \tag{2.10}$$

reescrevendo a equação acima

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

Dividindo (2.11) por  $\phi(\mathbf{r};\mathbf{R})\chi(\mathbf{R})$ , chegamos a

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

Para essa igualdade ser verdadeira, ambos os lados devem se igualar a uma constante dependente de  $\mathbf{R}$ . Assim, usaremos  $-\epsilon(\mathbf{R})$ , logo

$$-\frac{1}{\chi(\mathbf{R})} \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 \chi(\mathbf{R}) + \sum_{A=1}^{M-1} \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} - E = -\epsilon(\mathbf{R}), \tag{2.13}$$

e

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

Vamos, agora, multiplicar (2.13) por  $\chi(\mathbf{R})$  e (2.14) por  $-\phi(\mathbf{r};\mathbf{R})$

$$\left[ -\sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 \chi(\mathbf{R}) + \sum_{A=1}^{M-1} \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} - E \right] \chi(\mathbf{R}) = -\epsilon(\mathbf{R}) \chi(\mathbf{R}), \tag{2.15}$$

e

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

Sendo a localização dos núcleos constante, podemos escrever para uma configuração  $\mathbf{R}_a$  qualquer

$$\left[ -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_A}{r_{Ai}} + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \right] \phi(\mathbf{r}; \mathbf{R}_a) = \epsilon(\mathbf{R}_a) \phi(\mathbf{r}; \mathbf{R}_a). \quad (2.17)$$

Em colchetes temos o hamiltoniano eletrônico, e a equação (2.17) é a equação de Schrödinger eletrônica, onde  $\epsilon(\mathbf{R}_a)$  representa a energia eletrônica e  $\phi(\mathbf{r}; \mathbf{R}_a)$  a função de onda eletrônica para uma molécula de configuração fixa ( $\mathbf{R}_a$ ).

Como a energia eletrônica é calculada para várias configurações nucleares, podemos substituir esse conjunto de energias na equação (2.15), o que nos leva a

$$\left[ -\sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 + \sum_{A=1}^{M-1} \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} + \epsilon(\mathbf{R}) \right] \chi(\mathbf{R}) = E(\mathbf{R}) \chi(\mathbf{R}). \quad (2.18)$$

O valor do termo

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

depende da configuração nuclear e, além disso, ele representa a curva de energia potencial, sistema diatômico, ou superfície de energia potencial, sistema com mais de dois núcleos, para o movimento nuclear.

Já as soluções da equação (2.18) descrevem a translação, rotação e vibração das moléculas, ou seja, a dinâmica molecular, e ela é conhecida como equação de Schrödinger nuclear, e pode ser escrita como

$$\left[ -\sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 + V(\mathbf{R}) \right] \chi(\mathbf{R}) = E(\mathbf{R}) \chi(\mathbf{R}). \quad (2.19)$$

em que

$$V(\mathbf{R}) = \sum_{A=1}^{M-1} \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} + \epsilon(\mathbf{R}) \quad (2.20)$$

é o potencial efetivo ao qual os núcleos são submetidos.

### 2.1.2 Equação de Schrödinger Eletrônica

A equação de Schrödinger eletrônica, que deve ser resolvida para cada configuração nuclear  $\mathbf{R}$  é:

$$\hat{H}_e \phi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = \epsilon(\mathbf{R}) \phi(\mathbf{r}; \mathbf{R}), \quad (2.21)$$

em que  $\hat{H}_e$  descreve o movimento dos elétrons para uma certa configuração nuclear e  $\epsilon(\mathbf{R})$  é o espectro eletrônico, ou seja, corresponde às energias eletrônicas do sistema.

Há várias metodologias para resolver a equação (2.21), não obstante, neste trabalho nosso objetivo é encontrar as energias rovibracionais e as constantes espectroscópicas, e para tanto precisamos solucionar a equação de Schrödinger nuclear. Logo, não apresentaremos uma discussão detalhada sobre o problema eletrônico, uma vez que ele é apenas uma parte do problema.

Ao solucionarmos essa equação temos como resultado o potencial efetivo  $V(\mathbf{R})$  a que os núcleos estão submetidos. Desse modo, para obter este potencial dos sistemas estudados, usamos a forma analítica Improved Lennard-Jones (ILJ).

## 2.2 Aprimoramento do Modelo Lennard-Jones

Os potenciais chamados de van der Waals são funções apenas da distância intermolecular  $R$  [17]. Esses potenciais geralmente estão sujeitos à força repulsiva a curta distância e atrativa a longa distância. O potencial Lennard-Jones (LJ) [18] é um modelo matemático que descreve bem os potenciais desse tipo e é dado por:

$$V(R) = \epsilon \left[ \left( \frac{R_e}{R} \right)^{12} - 2 \left( \frac{R_e}{R} \right)^6 \right], \quad (2.22)$$

sendo  $\epsilon$  a profundidade do poço de potencial e  $R_e$  a distância internuclear de equilíbrio. O primeiro termo da equação (2.22) representa a repulsão e o segundo descreve a atração. Essa equação também pode ser escrita da forma  $V(R) = 4\epsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{R} \right)^{12} - 2 \left( \frac{\sigma}{R} \right)^6 \right]$ , sendo a variável  $\sigma = \frac{R_e}{2^{1/6}}$ .

Recentemente foram feitos experimentos [4] com gases nobres que usaram uma função analítica proveniente do modelo LJ, o Improved Lennard-Jones (ILJ) [19]. Esse outro modelo retira a maior parte das deficiências de curto e longo alcance do modelo LJ, e possui a seguinte forma funcional:

$$V(R) = \epsilon \left[ \frac{m}{n(R) - m} \left( \frac{R_e}{R} \right)^{n(R)} - \frac{n(R)}{n(R) - m} \left( \frac{R_e}{R} \right)^m \right], \quad (2.23)$$

em que  $\epsilon$  é a profundidade do potencial e  $R_e$  é sua posição.

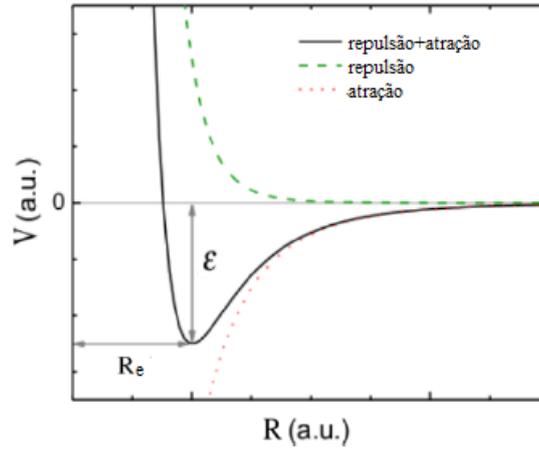


Figura 2.2: Curva de energia potencial evidenciando as componentes de atração e repulsão [17].

Na equação do modelo ILJ o primeiro termo mostra a repulsão e o segundo a atração. A incógnita  $m$  pode assumir os seguintes valores:  $m=6$  para sistemas com átomos ou moléculas neutro-neutro,  $m=4$  para íon-neutro e  $m=1$  para casos íon-íon [19], e o termo  $n(R)$  é escrito como:

$$n(R) = \beta + 4 \left( \frac{R}{R_e} \right)^2, \quad (2.24)$$

onde  $\beta$  é um fator ligado à "dureza" da interação dos dois átomos.

## 2.3 Solução da Equação de Schrödinger Nuclear

Para obtermos uma curva de energia potencial precisamos resolver a equação de Schrödinger eletrônica para várias configurações nucleares. Estas soluções podem ser ajustadas por uma forma analítica como Rydberg [20], qBO [21], Morse [20], entre outras, e no caso deste estudo usamos a forma analítica Improved Lennard-Jones. Além disso, para encontrarmos as propriedades de interesse e analisarmos a dinâmica dos sistemas propostos precisamos solucionar a equação de Schrödinger nuclear, para tanto, vamos representar o sistema diatômico por meio de coordenadas mais adequadas à situação estudada.

### 2.3.1 O Problema de Dois Corpos

A figura a seguir mostra o sistema de dois corpos considerando  $M_1$  como sendo a amônia e  $M_2$  o gás nobre. As distâncias  $\mathbf{R}_1$  e  $\mathbf{R}_2$  são as distâncias em relação à origem do sistema de coordenadas e  $\mathbf{R}_{12}$  a distâncias relativa entre  $M_1$  e  $M_2$ .

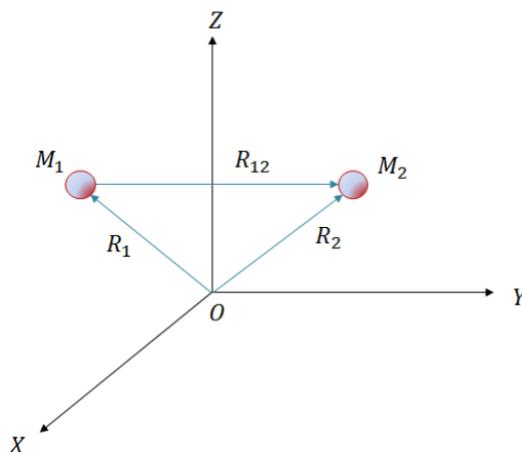


Figura 2.3: Representação de dois núcleos,  $M_1$  e  $M_2$ , em coordenadas cartesianas.

O Hamiltoniano clássico para o sistema pode ser representado por:

$$H = \frac{1}{2M_1}\mathbf{P}_1^2 + \frac{1}{2M_2}\mathbf{P}_2^2 + V(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2), \quad (2.25)$$

sendo  $\mathbf{P}_1 = M_1\dot{\mathbf{R}}_1$  e  $\mathbf{P}_2 = M_2\dot{\mathbf{R}}_2$  os momentos lineares de  $M_1$  e  $M_2$ , respectivamente. Considerando as coordenadas do Centro de Massa  $\mathbf{R}_{CM}$  e da posição relativa entre os dois corpos temos:

$$\mathbf{R}_{CM} = \frac{M_1\mathbf{R}_1 + M_2\mathbf{R}_2}{M_1 + M_2}, \quad (2.26)$$

e

$$\mathbf{R}_{12} = \mathbf{R}_2 - \mathbf{R}_1. \quad (2.27)$$

Colocando as posições dos núcleos,  $\mathbf{R}_{12}$ , em termos da posição do centro de massa chegamos em:

$$\mathbf{R}_1 = \mathbf{R}_{CM} - \frac{M_2}{M_1 + M_2}\mathbf{R}_{12} \quad (2.28)$$

e

$$\mathbf{R}_2 = \mathbf{R}_{CM} + \frac{M_1}{M_1 + M_2}\mathbf{R}_{12}. \quad (2.29)$$

Assim, podemos expressar a energia cinética (T) do hamiltoniano por:

$$T = \frac{1}{2}M_1\dot{\mathbf{R}}_1^2 + \frac{1}{2}M_2\dot{\mathbf{R}}_2^2. \quad (2.30)$$

Substituindo as expressões de  $R_1$  e  $R_2$  na expressão de energia cinética, obtêm-se:

$$T = \frac{1}{2M_1 + 2M_2}\mathbf{P}_{CM}^2 + \frac{1}{2\mu}\mathbf{P}_{12}^2. \quad (2.31)$$

O operador hamiltoniano total do sistema fica:

$$\hat{H} = -\overbrace{\frac{1}{2M_1 + 2M_2}\nabla_{CM}^2}^{\hat{H}_{CM}} - \underbrace{\frac{1}{\mu}\nabla_{12}^2 + V(R_{12})}_{\hat{H}_{int}}. \quad (2.32)$$

Dessa forma, podemos escrever a equação de Schrödinger nuclear como:

$$[\hat{H}_{CM} + \hat{H}_{int}]\chi(\mathbf{R}_{CM}, \mathbf{R}_{12}) = E\chi(\mathbf{R}_{CM}, \mathbf{R}_{12}). \quad (2.33)$$

Separando a função de onda nuclear, a coordenada internuclear e do centro de massa, chegamos em:

$$\chi(\mathbf{R}_{CM}, \mathbf{R}_{12}) = \sigma_{int}(\mathbf{R}_{12})\phi(\mathbf{R}_{CM}). \quad (2.34)$$

Agora, vamos substituir (2.34) em (2.33), assim:

$$[\hat{H}_{CM} + \hat{H}_{int}]\sigma_{int}(\mathbf{R}_{12})\phi(\mathbf{R}_{CM}) = E\sigma_{int}(\mathbf{R}_{12})\phi(\mathbf{R}_{CM}). \quad (2.35)$$

Usando a propriedade distributiva, temos:

$$\sigma_{int}(\mathbf{R}_{12})\hat{H}_{CM}\phi(\mathbf{R}_{CM}) + \phi(\mathbf{R}_{CM})\hat{H}_{int}\sigma_{int}(\mathbf{R}_{12}) = E\sigma_{int}(\mathbf{R}_{12})\phi(\mathbf{R}_{CM}). \quad (2.36)$$

Dividindo a equação (2.36) por  $\sigma_{int}(\mathbf{R}_{12})\phi(\mathbf{R}_{CM})$ , obtemos:

$$\overbrace{\frac{1}{\phi(\mathbf{R}_{CM})}\hat{H}_{CM}\phi(\mathbf{R}_{CM})}^{E_{trans}} + \underbrace{\frac{1}{\sigma_{int}(\mathbf{R}_{12})}\hat{H}_{int}\sigma_{int}(\mathbf{R}_{12})}_{E_{int}} = E. \quad (2.37)$$

Para essa igualdade ser verdadeira os termos do primeiro membro precisam se igualar a uma constante que ao serem somadas forneçam como resultado a energia, ou seja,  $E = E_{trans} + E_{int}$ . Onde o termo  $E_{trans}$  é a energia do movimento de translação da molécula e  $E_{int}$  representa a energia do movimento de um núcleo em relação ao outro.

Através de (2.37) chegamos a outras duas equações:

$$\hat{H}_{CM}\phi(\mathbf{R}_{CM}) = E_{trans}\phi(\mathbf{R}_{CM}) \quad (2.38)$$

e

$$\hat{H}_{int}\sigma(\mathbf{R}_{12}) = E_{int}\sigma(\mathbf{R}_{12}). \quad (2.39)$$

Para resolver a equação de Schrödinger nuclear (2.35) deve-se encontrar as soluções das eqs.(2.38) e (2.39). A eq.(2.38) se assemelha à equação de Schrödinger de uma partícula livre, onde devemos confinar esta partícula em uma caixa de tamanho L com potencial nulo exceto nas extremidades. Suas soluções são conhecidas e dadas por [22]:

$$\phi(\mathbf{R}_{CM}) = \sqrt{\frac{2}{L}} \text{sen}\left(\frac{n\pi x}{L}\right) \quad (2.40)$$

e

$$E_{trans} = \frac{n^2\pi^2}{8ML^2}, \quad (2.41)$$

em que  $n=1,2,3,\dots$

Considerando que a molécula diatômica não experimenta nenhuma força externa e a energia de translação é constante, então podemos escrever  $E_{trans}=0$ . Portanto, a energia total só irá depender dos movimentos internos, isto é,  $E=E_{int}$ .

### 2.3.2 A Força Central

Até o presente momento tratamos somente da translação da molécula. Com essa parte elucidada, podemos, pensar na parte rotacional do problema de dois corpos. Para tanto o nosso sistema não irá ter translação no espaço, e o centro de massa será fixado na origem de um novo sistema de coordenadas representado na figura abaixo:

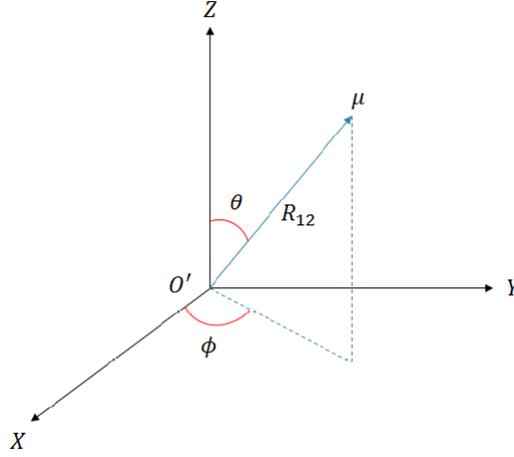


Figura 2.4:  $O'$  é a origem do sistema, onde está fixado o centro de massa,  $\mu$  é a massa reduzida,  $\theta$  e  $\phi$  representam a orientação em relação à  $O'XYZ$ , do vetor  $\mathbf{R}_{12}$ .

Nessa nova representação, a equação (2.39) pode ser escrita da seguinte forma:

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

À medida que o potencial de interação dos núcleos é dependente apenas da distância entre eles vamos de encontro a um problema de força central, cujo módulo só é função da distância entre as partículas, no caso  $\mathbf{R}_{12}$ , e a origem [23]. Por conseguinte, o potencial  $V_{12}$  apresenta simetria esférica, em vista disso vamos tratar o problema em coordenadas esféricas:

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

onde

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

Além disso, o potencial  $V(R_{12})$  independe das variáveis angulares, por isso o hamiltoniano pode ser dividido entre uma parte com dependência radial,  $R_{12}$  e outra com dependência angular,  $\theta$  e  $\phi$ . Desta forma, a função  $\phi_{int}(\mathbf{R}_{12})$  pode ser expressa por:

$$\phi_{int}(\mathbf{R}_{12}) = \psi(R_{12})Y_l^m(\theta, \phi), \quad (2.45)$$

de modo que  $Y_l^m(\theta, \phi)$  são os harmônicos esféricos, autofunções do operador  $\hat{L}^2$ , e a equação (2.43) torna-se:

$$\begin{aligned} -\frac{1}{2\mu} \left[ \frac{\partial^2}{\partial R_{12}^2} + \frac{2}{R_{12}} \frac{\partial}{\partial R_{12}} - \frac{\hat{L}^2}{R_{12}^2} - 2\mu V(R_{12}) \right] \psi(R_{12})Y_l^m(\theta, \phi) \\ = E_{int}\psi(R_{12})Y_l^m(\theta, \phi). \end{aligned} \quad (2.46)$$

Distribuindo o operador,

$$\begin{aligned} -\frac{1}{2\mu} \left[ Y_l^m(\theta, \phi) \frac{d^2\psi(R_{12})}{dR_{12}^2} + \frac{2Y_l^m(\theta, \phi)}{R_{12}} \frac{d\psi(R_{12})}{dR_{12}} - \psi(R_{12}) \frac{\hat{L}^2 Y_l^m(\theta, \phi)}{R_{12}^2} \right. \\ \left. - 2\mu Y_l^m(\theta, \phi) V(R_{12}) \psi(R_{12}) \right] = E_{int}\psi(R_{12})Y_l^m(\theta, \phi). \end{aligned} \quad (2.47)$$

Como  $\hat{L}^2 Y_l^m(\theta, \phi) = J(J+1)Y_l^m(\theta, \phi)$ , temos:

$$\begin{aligned} -\frac{1}{2\mu} \left[ Y_l^m(\theta, \phi) \frac{d^2\psi(R_{12})}{dR_{12}^2} + \frac{2Y_l^m(\theta, \phi)}{R_{12}} \frac{d\psi(R_{12})}{dR_{12}} - \psi(R_{12}) \frac{J(J+1)2Y_l^m(\theta, \phi)}{R_{12}^2} \right. \\ \left. - 2\mu Y_l^m(\theta, \phi) V(R_{12}) \psi(R_{12}) \right] \psi(R_{12})Y_l^m(\theta, \phi) = E_{int}\psi(R_{12})Y_l^m(\theta, \phi). \end{aligned} \quad (2.48)$$

Dividindo a equação acima por  $Y_l^m(\theta, \phi)$ , obtemos:

$$\begin{aligned} -\frac{1}{2\mu} \left[ \frac{d^2\psi(R_{12})}{dR_{12}^2} - \frac{2}{R_{12}^2} \frac{d\psi R_{12}}{dR_{12}} - \frac{J(J+1)\psi(R_{12})}{R_{12}^2} - 2\mu V(R_{12})\psi(R_{12}) \right] \\ = E_{int}\psi(R_{12}). \end{aligned} \quad (2.49)$$

É perceptível que a equação de Schrödinger nuclear se resumiu a um problema unidimensional, que depende somente da separação internuclear  $R_{12}$ . Salientamos ainda que se a função de onda depende somente da parte radial,  $\psi = \psi(R_{12})$  podemos realizar a substituição  $F(R_{12}) = R_{12}\psi(R_{12})$  na equação (2.49):

$$-\frac{1}{2\mu} \frac{d^2 F(R_{12})}{dR_{12}^2} + \overbrace{\left[ \frac{J(J+1)}{2\mu R_{12}^2} + V(R_{12}) \right]}^{V_{ef}} F(R_{12}) = E_{int} F(R_{12}). \quad (2.50)$$

Onde  $V_{ef}$  é o potencial efetivo. Nele temos a curva de energia potencial e o potencial determinado pelo estado rotacional. Para cada molécula diatômica a expressão é a mesma, em que  $J$  é o número quântico rotacional e  $\mu$  a massa reduzida.

A eq. (2.50) é a equação de Schrödinger nuclear que precisa ser resolvida para determinarmos completamente a função de onda nuclear,  $\chi(\mathbf{R}_{CM}, \mathbf{R}_{12})$  da eq.(2.34). Porém essa equação não possui solução analítica, então é preciso usar métodos de aproximação para acharmos a resolução e, no caso, vamos usar o método variacional.

### 2.3.3 Método Variacional

Para aplicar o método variacional vamos multiplicar a equação (2.50) por  $F^*(R_{12})$  e integrar em  $dR_{12}$ :

$$\begin{aligned} & -\frac{1}{2\mu} \int_0^\infty F^*(R_{12}) \frac{d^2 F(R_{12})}{dR_{12}^2} dR_{12} + \int_0^\infty F^*(R_{12}) V_{ef} F(R_{12}) dR_{12} \\ & = \int_0^\infty F^*(R_{12}) E_{int} F(R_{12}) dR_{12}, \end{aligned} \quad (2.51)$$

que nos leva a

$$\frac{1}{2\mu} \int_0^\infty F^*(R_{12}) \frac{d^2 F(R_{12})}{dR_{12}^2} dR_{12} + \int_0^\infty F^*(R_{12}) V_{ef} F(R_{12}) dR_{12} = E_{int}. \quad (2.52)$$

Expandindo a função de onda nuclear  $F(R_{12})$  como uma combinação linear de funções  $f_j(R_{12})$ , linearmente independentes, temos:

$$F(R_{12}) \approx \sum_{j=1}^n c_j f_j(R_{12}), \quad (2.53)$$

onde  $c_j$  são os coeficientes da expansão e  $f_j(R_{12})$  são funções de bases conhecidas. Substituindo a equação (2.53) em (2.52), obtemos:

$$\begin{aligned} & \frac{1}{2\mu} \int_0^\infty \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n c_i^* c_j \frac{df_i^*(R_{12})}{dR_{12}} \frac{df_j(R_{12})}{dR_{12}} dR_{12} + \int_0^\infty c_i^* c_j f_i^*(R_{12}) V_{ef} f_j(R_{12}) dR_{12} \\ & = E_{int}. \end{aligned} \quad (2.54)$$

Assim, considerando que as séries sejam convergentes podemos escrever:

$$\begin{aligned} & \frac{1}{2\mu} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n c_i^* c_j \int_0^\infty \frac{df_i^*(R_{12})}{dR_{12}} \frac{df_j(R_{12})}{dR_{12}} dR_{12} + c_i^* c_j \int_0^\infty f_i^*(R_{12}) V_{ef} f_j(R_{12}) dR_{12} \\ & = E_{int}. \end{aligned} \quad (2.55)$$

Na forma matricial:

$$\begin{bmatrix} c_1^* & c_2^* & \cdots & c_n^* \end{bmatrix} \mathbf{T} \begin{bmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \\ c_n \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} c_1^* & c_2^* & \cdots & c_n^* \end{bmatrix} \mathbf{V} \begin{bmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \\ c_n \end{bmatrix} = E_{int},$$

reescrevendo a matriz acima e de forma condensada:

$$\begin{bmatrix} c_1^* & c_2^* & \cdots & c_n^* \end{bmatrix} \mathbf{H} \begin{bmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \\ c_n \end{bmatrix} = E_{int}$$

, ou [16]:

$$\mathbf{c}^\dagger \mathbf{H} \mathbf{c} = E_{int} \quad (2.56)$$

onde  $H$  é o operador hamiltoniano,  $H = T + V$ .  $T$  e  $V$  são as matrizes energia cinética e potencial, respectivamente:

$$T = \begin{bmatrix} \frac{1}{2\mu} \int_{R_1}^{R_2} \frac{df_1^*(R_{12})}{dR_{12}} \frac{df_1(R_{12})}{dR_{12}} dR_{12} & \cdots & \frac{1}{2\mu} \int_{R_1}^{R_2} \frac{df_1^*(R_{12})}{dR_{12}} \frac{df_n(R_{12})}{dR_{12}} dR_{12} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{1}{2\mu} \int_{R_1}^{R_2} \frac{df_n^*(R_{12})}{dR_{12}} \frac{df_1(R_{12})}{dR_{12}} dR_{12} & \cdots & \frac{1}{2\mu} \int_{R_1}^{R_2} \frac{df_n^*(R_{12})}{dR_{12}} \frac{df_n(R_{12})}{dR_{12}} dR_{12} \end{bmatrix},$$

e

$$V = \begin{bmatrix} \int_{R_1}^{R_2} f_1^*(R_{12}) V_{ef}(R_{12}) f_1(R_{12}) dR_{12} & \cdots & \int_{R_1}^{R_2} f_1^*(R_{12}) V_{ef}(R_{12}) f_n(R_{12}) dR_{12} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \int_{R_1}^{R_2} f_n^*(R_{12}) V_{ef}(R_{12}) f_1(R_{12}) dR_{12} & \cdots & \int_{R_1}^{R_2} f_n^*(R_{12}) V_{ef}(R_{12}) f_n(R_{12}) dR_{12} \end{bmatrix}.$$

Por meio do método variacional, encontrar a função de onda  $F(R_{12})$  da parte radial da equação de Schrödinger nuclear converteu-se em um problema de achar um conjunto otimizado de coeficientes  $c_j$ .

Agora, multiplicando  $c$  na equação (2.56) temos:

$$\mathbf{c} \mathbf{c}^\dagger \mathbf{H} \mathbf{c} = E_{int} \mathbf{c}, \quad (2.57)$$

$$\mathbf{H} \mathbf{c} = E_{int} \mathbf{c}. \quad (2.58)$$

Representando por  $c^\alpha$  o autovetor do autovalor  $E_{int}^\alpha$ , que é o valor esperado do hamiltoniano do estado  $F_\alpha(R_{12})$ , 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  $E_{\alpha\beta} = E_{int}^\alpha \sigma_{\alpha\beta} (\alpha, \beta = 1, 2, \dots, n)$ , pode-se reescrever a eq. (2.58) como:

$$\mathbf{H} \mathbf{C} = \mathbf{E} \mathbf{C} \quad (2.59)$$

A eq.(2.58) nos dá uma única solução  $F(R_{12})$ , em contrapartida a eq.(2.59) fornece  $n$  soluções  $F_\alpha(R_{12}) \approx \sum_{j=1}^n c_j^\alpha f_j(R_{12})$  [26]. Por fim, o problema se reduz a uma equação de autovalores e autovetores, possibilitando o cálculo computacional dos coeficientes  $c_{ij}$ .

## 2.4 Método da Representação da Variável Discreta

Quando trabalhamos com a equação de Schrödinger para mais de uma partícula precisamos lançar mão de aproximações numéricas, pois não é possível resolvê-la de forma exata. Um dos métodos que podemos fazer uso é o método da representação da variável discreta - DVR, do inglês “Discrete Variable Representation” -, sendo este uma ferramenta para solucionar problemas quânticos não só para estados estacionários como também para sistemas com dependência temporal.

### 2.4.1 Expansão da Solução $F(R_{12})$ em Funções de Base

O DVR é fundamentado na expansão da função de onda em um conjunto de base ortornormal  $\Phi(R_i) = \delta_{ij}$ , sendo  $i = 1, \dots, N$ , e no uso de regra de quadratura para calcular as integrais envolvidas [24, 25]. As funções de base em questão tem a propriedade a seguir:

$$\Phi_j(R_k) = \delta_{jk}(j, k = 1, 2, \dots, n). \quad (2.60)$$

As funções de base contínuas são indexadas com valores discretos das variáveis em uma grade de pontos no espaço das coordenadas  $R_k$ , que são os pontos de quadratura gaussiana onde as funções de base serão avaliadas.

Agora vamos expandir a solução  $F(R_{12})$  como uma combinação de funções de base  $\Phi_j(R)$ . Por uma questão de notação faremos  $R_{12} = R$ :

$$F(R_{12}) \approx \sum_{j=1}^N c_j \Phi_j(R) \quad (2.61)$$

na qual  $c_j$  são os coeficientes da expansão a serem definidos, e as funções são a discretização da variável  $R$ .

Essas funções são obtidas por intermédio de um conjunto de funções primitivas contínuas conhecidas, e a elas são associadas uma quadratura gaussiana. Elas podem ser escritas com a seguinte notação:

$$\Phi_j(R) = \langle R | \phi_j \rangle. \quad (2.62)$$

Inserindo a relação de fechamento  $\sum_{i=1}^n |f_i\rangle\langle f_i| = \mathbf{I}$ , onde  $\mathbf{I}$  é o operador identidade, na equação (2.62), chegamos em:

$$\Phi_j(R) = \sum_{i=1}^n \langle R | f_i \rangle \langle f_i | \Phi_j \rangle. \quad (2.63)$$

Reescrevendo a equação (2.63), encontramos:

$$\Phi_j(R) = \sum_{i=1}^n f_i(R) \langle f_i | \Phi_j \rangle. \quad (2.64)$$

Os elementos de matriz  $\langle f_i | \Phi_j \rangle$  podem ser calculados utilizando-se quadraturas gaussianas:

$$\langle f_i | \Phi_j \rangle \approx \sum_{k=1}^n \omega_k f_i^*(R_k) \Phi_j. \quad (2.65)$$

Substituindo a eq. (2.65) na eq. (2.64), chegamos em:

$$\Phi_j(R) = \sum_{i=1}^n \sum_{k=1}^n f_i(R) \omega_k f_i^*(R_k) \Phi_j(R_k). \quad (2.66)$$

Levando em consideração que as funções de base  $\Phi_j(R_k)$  são ortogonais, eq. (2.60), temos:

$$\Phi_j(R) = \omega_j \sum_{i=1}^n f_i(R) f_i^*(R_k). \quad (2.67)$$

Escolhendo um ponto  $R_j$  qualquer da quadratura gaussiana, encontramos:

$$\Phi_j(R_j) = \omega_j \sum_{i=1}^n f_i(R_j) f_i^*(R_j). \quad (2.68)$$

Se as funções de base estiverem normalizadas, segue que:

$$1 = \omega_j \sum_{i=1}^n f_i(R_j) f_i^*(R_j), \quad (2.69)$$

sendo  $\omega_k$  os pesos correspondentes aos pontos  $R_k$  da quadratura gaussiana. Esse peso é obtido através de:

$$\omega_j = \frac{1}{\sum_{i=1}^n f_i(R_j) f_i^*(R_j)}. \quad (2.70)$$

Haja vista que as funções de base  $\Phi_j(R)$  dadas pela eq. (2.67) não são normalizadas, vamos normalizá-las com a seguinte substituição:

$$\bar{\Phi}_j(R) = \lambda_j \Phi_j(R) \quad (2.71)$$

em que  $\lambda_j$  são as constantes de normalização [26].

As funções  $\bar{\Phi}_j(R)$  precisam satisfazer a condição:

$$\langle \bar{\Phi}_j | \bar{\Phi}_j \rangle = 1 \quad (2.72)$$

Desse modo, substituindo a eq. (2.71) na eq.(2.72), temos:

$$\lambda_j^2 \langle \bar{\Phi}_j | \bar{\Phi}_j \rangle = 1 \quad (2.73)$$

Fazendo uso da regra de quadratura na equação acima:

$$\lambda_j^2 \sum_{k=1}^n \omega_k \Phi_j^*(R_k) \Phi_j(R_k) = 1; \quad (2.74)$$

Utilizando mais uma vez a equação (2.60), temos:

$$\lambda_j^2 \omega_j = 1. \quad (2.75)$$

Diante disso, a constante de normalização das funções de base é dada por:

$$\lambda_j = \frac{1}{\sqrt{\omega_j}}. \quad (2.76)$$

Substituindo a equação (2.67) e (2.76) na (2.71), obtemos a representação da variável discreta normalizada  $\bar{\Phi}_j(R)$ :

$$\bar{\Phi}_j = \sqrt{\omega_j} \sum_{i=1}^n f_i(R) f_i^*(R_j). \quad (2.77)$$

Usando as representações da variável discreta normalizadas para expandir a função de onda  $F(R_{12})$ , a eq.(2.61) pode ser reformulada:

$$F(R_{12}) \approx \sum_{j=1}^n c_j \bar{\Phi}_j(R). \quad (2.78)$$

Substituindo a equação (2.78) na (2.52) e repetindo o tratamento adotado na eq.(2.52), encontramos a matriz de energia potencial em termos das representações da variável discreta:

$$V = \begin{bmatrix} \int_0^\infty \bar{\Phi}_1^*(R) V_{ef}(R_{12}) \bar{\Phi}_1(R) dR & \cdots & \int_0^\infty \bar{\Phi}_1^*(R) V_{ef}(R_{12}) \bar{\Phi}_n(R) dR \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \int_0^\infty \bar{\Phi}_n^*(R) V_{ef}(R_{12}) \bar{\Phi}_1(R) dR & \cdots & \int_0^\infty \bar{\Phi}_n^*(R) V_{ef}(R_{12}) \bar{\Phi}_n(R) dR \end{bmatrix}.$$

Empregando quadraturas gaussianas no cálculo dos elementos da matriz de energia potencial, expressa pela equação acima, obtemos:

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

Visto que  $\bar{\Phi}_j(R_k) = \delta_{jk}$ , a matriz acima se transforma em:

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

Ademais, o fato da matriz de energia potencial ser diagonal é uma das principais características do método DVR, na qual os pontos  $R_k$  da quadratura gaussiana são seus autovalores, cujos elementos são dados por:

$$R_{ij} = \langle f_i | \hat{R} | f_j \rangle. \quad (2.79)$$

#### 2.4.2 Representação da Variável Discreta com Pontos Igualmente Espaçados

Após o cálculo da matriz de energia potencial, vamos obter a matriz do operador de energia cinética por meio da quadratura gaussiana com pontos igualmente espaçados [26]. O presente cálculo é feito em detalhes no apêndice B. Devido ao nosso sistema ser apenas a parte radial da equação de Schrödinger nuclear, o problema possui natureza unidimensional, então podemos considerar um intervalo  $[a,b]$ , onde cada ponto da quadratura gaussiana é descrito por:

$$R_i = a + \frac{(b-a)}{N} i, \quad (2.80)$$

em que  $i = 1, 2, \dots, N-1$ . Se considerarmos que a função de base é nula nas extremidades, podemos inferir que as funções de base a serem usadas são as funções de onda de uma partícula em uma caixa [27]:

$$f_n(R) = \sqrt{\frac{2}{b-a}} \text{sen} \left[ \frac{n\pi(R-a)}{b-a} \right], \quad (2.81)$$

na qual  $n = 1, 2, \dots, N-1$ .

Para encontrar os elementos da matriz do operador de energia cinética devemos fazer:

$$T_{ij} = \langle R_i | \hat{T} | R_j \rangle, \quad (2.82)$$

sendo  $\hat{T}$  o operador diferencial energia cinética, expresso por:

$$\hat{T} = -\frac{1}{2\mu} \frac{d^2}{dR^2}. \quad (2.83)$$

Inserindo a relação de fechamento na equação(2.83):

$$T_{ij} = \sum_{n=1}^{N-1} \langle R_i | \hat{T} | f_n \rangle \langle f_n | R_j \rangle, \quad (2.84)$$

a partir disso, segue:

$$T_{ij} = -\frac{1}{2\mu} \frac{(b-a)}{N} \sum_{n=1}^{N-1} \frac{d^2 f_n(R_i)}{dR^2} f_n(R_j). \quad (2.85)$$

Usando a equação (2.82) na equação (2.86):

$$T_{ij} = -\frac{1}{2\mu} \frac{(b-a)}{N} \frac{2}{(b-a)} \sum_{n=1}^{N-1} \frac{d^2}{dR^2} \text{sen} \frac{n\pi(R_j-a)}{b-a} \text{sen} \frac{n\pi(R_i-a)}{b-a}. \quad (2.86)$$

Onde a derivada segunda da função  $f_n(R_i)$  é descrita como:

$$\frac{d^2}{dR^2} \text{sen} \frac{n\pi(R_j-a)}{b-a} = -\frac{n\pi^2}{b-a} \text{sen} \frac{n\pi(R_j-a)}{b-a}. \quad (2.87)$$

Inserindo a eq.(2.88) na eq.(2.87):

$$T_{ij} = \frac{1}{2\mu} \frac{\pi^2}{(b-a)} \frac{2}{N} \sum_{n=1}^{N-1} n^2 \text{sen} \frac{n\pi(R_j-a)}{b-a} \text{sen} \frac{n\pi(R_i-a)}{b-a}. \quad (2.88)$$

Pela eq.(2.81)  $(R_i-a) = \frac{(b-a)}{N}i$  e do mesmo modo para  $(R_j-a)$ , ao substituí-los em (2.89), temos:

$$T_{ij} = \frac{1}{2\mu} \left( \frac{\pi}{(b-a)} \right)^2 \frac{2}{N} \sum_{n=1}^{N-1} n^2 \text{sen} \left( \frac{n\pi j}{N} \right) \text{sen} \left( \frac{n\pi i}{N} \right). \quad (2.89)$$

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

Vamos fazer, agora, a soma analítica sobre o índice  $n$  da equação (2.90). Para tanto, consideraremos o caso em que  $i \neq j$  e iremos escrever o produto dos senos como:

$$\operatorname{sen}\left(\frac{n\pi j}{N}\right)\operatorname{sen}\left(\frac{n\pi i}{N}\right) = \frac{1}{2}[\cos(nA) - \cos(nB)], \quad (2.90)$$

A e B são

$$A = \frac{\pi(j-i)}{N} \quad (2.91)$$

$$B = \frac{\pi(j+i)}{N}. \quad (2.92)$$

Reescrevendo a soma dos cossenos chegamos em:

$$\sum_{n=1}^{N-1} n^2 \cos(nA) = -\frac{\partial^2}{\partial A^2} \operatorname{Re} \sum_{n=1}^{N-1} e^{inA}, \quad (2.93)$$

sendo  $i$  o número imaginário. Nesse caso, consideraremos apenas a parte real da soma. Assim, sabendo que  $\sum_{n=1}^{N-1} e^{inA}$ , e que somando de  $n$  até  $N-1$  ficamos com  $\frac{e^{iNA} - e^{iA}}{e^{iA} - 1}$ , desse modo:

$$\operatorname{Re} \sum_{n=1}^{N-1} e^{inA} = -\frac{1}{2} + \frac{1}{2} \frac{\operatorname{sen}(NA - \frac{A}{2})}{\operatorname{sen}\frac{A}{2}}. \quad (2.94)$$

Relacionando as equações (2.91), (2.94) e (2.95), podemos escrever:

$$T_{ij} = \frac{1}{2\mu} \frac{1}{(b-a)^2} \frac{\pi^2}{2} \left[ \frac{1}{\sin^2\left(\frac{\pi(j-i)}{2N}\right)} - \frac{1}{\sin^2\left(\frac{\pi(j+i)}{2N}\right)} \right]. \quad (2.95)$$

Na situação em que  $i = j$ , obtem-se:

$$T_{ij} = \frac{1}{2\mu} \frac{1}{(b-a)^2} \frac{\pi^2}{2} \left[ \frac{(2N^2 + 1)}{3} 2N - \frac{1}{\sin^2\left(\frac{\pi i}{N}\right)} \right]. \quad (2.96)$$

Em suma, o método DVR é uma metodologia que considera o espaço discretizado e usa funções de base que diagonalizam a representação matricial do operador energia potencial. Paralelamente, os elementos da diagonal são os valores da energia potencial nos pontos que discretizam o espaço. Além disso, a representação matricial do operador energia cinética pode ser calculada analiticamente [28].

## Capítulo 3

# Cálculo das Constantes Espectroscópicas

Neste capítulo, vamos descrever as duas formas usadas nesse trabalho para determinar as constantes espectroscópicas rovibracionais.

Ao usarmos a aproximação de Born-Oppenheimer consideramos os núcleos fixos para cada configuração eletrônica dos sistema, bem como separamos a equação de Schrödinger independente do tempo em eletrônica e nuclear. Porém, quando tratamos da dinâmica molecular os núcleos não ficam parados e a descrição dos movimentos nucleares fornece propriedades internas do sistema.

Os núcleos de uma molécula possuem substancialmente dois movimentos internos: rotação e vibração. Como esses movimentos possuem escalas diferentes de tempo podemos estudá-los de maneira separada - espectro rotacional e espectro vibracional.

### 3.0.1 Espectro Rotacional

A rotação de sistemas diatômicos é aproximada para o sistema ideal chamado de rotor rígido. Nesse sistema a revolução de uma molécula de massa  $\mu$  acontece com uma distância internuclear constante  $R_e$  e devemos usar o sistema de coordenadas do centro de massa do sistema, assim chegamos ao problema de um corpo, o qual representa a massa reduzida do sistema. Em vista disso, ao encontrar-

mos a solução da equação de Schrödinger para o rotor rígido, as energias permitidas são:

$$E_j = \frac{\hbar^2 J(J+1)}{2I} \quad (3.1)$$

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

Sabendo que as regras de seleção para transições induzidas por dipolo elétrico para o rotor rígido permitem apenas estados rotacionais adjacentes,  $\Delta J = \pm 1$ , que nos leva à diferença de dois níveis rotacionais dada por:

$$\Delta J = E_{j+1} - E_j = \frac{\hbar^2 J(J+1)(J+2)}{2I} - \frac{\hbar^2 J(J+1)}{2I} = \frac{\hbar^2 J(J+1)}{I} \quad (3.2)$$

Nos níveis energéticos rotacionais há uma dependência quadrática em  $J$ , o que determina um espaçamento maior entre os níveis à medida que o valor de  $J$  aumenta.

Além disso, temos na equação (3.2) uma constante dada, em  $cm^{-1}$ , por :

$$B = \frac{\hbar^2}{2Ihc}, \quad (3.3)$$

onde  $h$  e  $c$  são as constantes de Planck e a velocidade da luz no vácuo, respectivamente.

Substituindo a expressão do momento de inércia na equação (3.3) ficamos com:

$$B = \frac{\hbar^2}{2\mu R_e^2 hc}, \quad (3.4)$$

que é a constante rotacional de equilíbrio.

### 3.0.2 Espectro Vibracional

Em relação à parte do movimento vibracional puro de uma molécula diatômica, vamos aproximá-lo para o caso do oscilador harmônico quântico. As soluções da equação de Schrödinger para um oscilador harmônico são obtidas somente se a energia for restringida aos valores discretos que são:

$$E_\nu = hc\omega_e \left( \nu + \frac{1}{2} \right), \quad (3.5)$$

sendo  $\nu = 0, 1, 2, \dots$ , o número quântico vibracional e  $\omega_e$  a frequência vibracional fundamental.

Um sistema diatômico ao sofrer transições de um estado vibracional para outro obedece regras de seleção para transições induzidas por dipolo elétrico para oscilador harmônico que permitem apenas transições entre estados adjacentes,  $\Delta\nu = \pm 1$ . Desse modo, a diferença entre dois níveis vibracionais adjacentes é:

$$\Delta E = E_{\nu+1} - E_\nu = \left( \nu + \frac{3}{2} \right) hc\omega_e - \left( \nu + \frac{1}{2} \right) hc\omega_e = hc\omega_e. \quad (3.6)$$

Podemos ver que o espaçamento entre os níveis adjacentes é sempre constante, isto é, independe do valor de  $\nu$ . Porém essa aproximação só é eficiente para os estados vibracionais mais baixos, pois para distâncias internucleares fora da distância de equilíbrio o espaço entre os níveis se aproxima progressivamente devido à anarmonicidade da curva de energia potencial (Figura 2.2).

Para descrevermos tanto a parte harmônica quanto anarmônica da CEP podemos fazer o uso do potencial de Morse [28], que é um potencial empírico. Este potencial é descrito por:

$$V(R) = D_e(1 - e^{-\beta(R-R_e)})^2, \quad (3.7)$$

$D_e$  é a energia de dissociação e  $\beta$  é um parâmetro que determina se o potencial é de curto ou longo alcance. Ao expandirmos esse potencial em série de Taylor no termo exponencial para  $R=R_e$  chegamos em:

$$V(R) = D_e \beta^2 (R - R_e)^2. \quad (3.8)$$

Inserindo esse potencial na equação de Schrödinger do oscilador harmônico, obtemos os autovalores a seguir:

$$E_{(\nu,j)} = \left(\nu + \frac{1}{2}\right) hc\omega_e - \left(\nu + \frac{1}{2}\right)^2 hc\omega_e x_e + \left(\nu + \frac{1}{2}\right)^3 hc\omega_e y_e + \dots \quad (3.9)$$

sendo  $\omega_e x_e$  e  $\omega_e y_e$  as constantes anarmônicas de vibração.

Escrevendo a equação (3.9) em  $cm^{-1}$ :

$$E_{(\nu,j)} = \left(\nu + \frac{1}{2}\right) \omega_e - \left(\nu + \frac{1}{2}\right)^2 \omega_e x_e + \left(\nu + \frac{1}{2}\right)^3 \omega_e y_e + \dots \quad (3.10)$$

Essa correção faz com que o espaço entre os níveis diminua quando os estados vibracionais são mais elevados. Nos estados vibracionais contíguos à distância de equilíbrio o espaçamento entre os níveis é muito próximo aos dados pela Eq.(3.6), em virtude das correções anarmônicas serem pequenas se comparadas à  $\omega_e$ .

### 3.0.3 Espectro Rovibracional

Embora nas subseções anteriores tenhamos tratado dos movimentos rotacional e vibracional em separado, eles ocorrem simultaneamente, o que ocasiona o aparecimento de uma estrutura fina nas bandas vibracionais. Portanto, vamos falar agora desses movimentos acoplados, pois o formalismo apresentado até aqui não descreve esses movimentos em conjunto.

O espectro rovibracional nos fornece mais informações do que o rotacional puro, pois através do rovibracional conseguimos determinar as distâncias interatômicas no estado fundamental,  $\nu = 0$ , e as distâncias para estados vibracionais excitados,  $\nu = 1, 2, \dots$

Para estudarmos o espectro rovibracional, podemos unir o modelo do oscilador harmônico com o modelo do rotor rígido, assim o hamiltoniano do sistema também será a junção dessas contribuições:

$$\hat{H}_{rov} = \hat{H}_{vib} + \hat{H}_{rot}. \quad (3.11)$$

Logo, podemos afirmar que os autovalores rovibracionais são a soma dos autovalores individuais do hamiltoniano separado. Assim,

$$E_{rov}(\nu, J) = \omega_e \left( \nu + \frac{1}{2} \right) + B_e J(J + 1) \quad (3.12)$$

em que  $B_e = \frac{\hbar}{2Ihc}^2$  é a constante rotacional de equilíbrio.

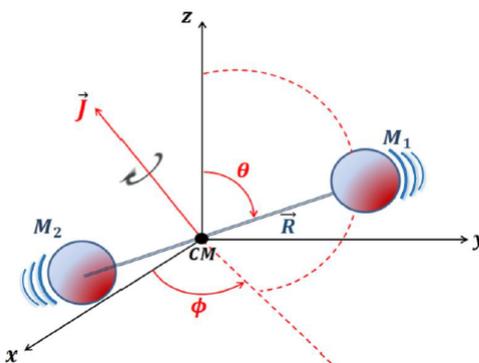


Figura 3.1: Molécula diatômica vibrando e girando em torno de seu eixo que passa pelo centro de massa (CM).

Na Figura 3.1,  $\mathbf{R} = |\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2|$  é a distância dos núcleos de massa  $M_1$  e  $M_2$ , e  $J$  é o momento angular associado à rotação perpendicular ao eixo internuclear.

O acoplamento rovibracional aparece devido à dependência vibracional da constante rotacional, porque concomitante ao movimento rotacional ocorrem vibrações que provocam oscilações na distância internuclear, sendo que essas oscilações são dependentes da função de onda vibracional e do número quântico  $\nu$ . Consequentemente, a constante rotacional leva em conta essas oscilações na definição de

momento de inércia. Por isso,  $B_e$  apresenta uma dependência em  $\nu$ , que pode ser representada como uma perturbação, e expandindo em torno de  $(\nu + \frac{1}{2})$ , chegamos em:

$$B_\nu = B_e - \alpha_e \left( \nu + \frac{1}{2} \right) + \gamma_e \left( \nu + \frac{1}{2} \right)^2 + \dots \quad (3.13)$$

em que  $B_\nu$  é a correção vibracional da constante rotacional,  $\alpha_e$  e  $\gamma_e$  são denominadas constantes espectroscópicas rovibracionais.

Diante disso, a energia rovibracional de um nível  $(\nu, J)$  pode ser obtida por meio de todas as contribuições vibracionais, harmônicas e anarmônicas, e rotacionais, rígidas e não rígidas, nos dando a expressão:

$$\begin{aligned} E_{(\nu,j)} = & \left( \nu + \frac{1}{2} \right) \omega_e - \left( \nu + \frac{1}{2} \right)^2 \omega_e x_e + \left( \nu + \frac{1}{2} \right)^3 \omega_e y_e + \\ & \dots + [B_e - \alpha_e \left( \nu + \frac{1}{2} \right) + \gamma_e \left( \nu + \frac{1}{2} \right)^2 + \dots] J(J+1) + \dots \end{aligned} \quad (3.14)$$

Desse modo, para o cálculo das constantes espectroscópicas rovibracionais, substituímos os valores das energias rovibracionais  $E_{(\nu,J)}$  obtidas pela resolução da equação de Schrödinger nuclear, aqui obtidas via método DVR, e montamos o seguinte sistema de equações:

$$\begin{aligned} \omega_e &= \frac{1}{24} [14(E_{1,0} - E_{0,0}) - 93(E_{2,0} - E_{0,0}) + 23(E_{3,0} - E_{1,0})] \\ \omega_e x_e &= \frac{1}{4} [13(E_{1,0} - E_{0,0}) - 11(E_{2,0} - E_{0,0}) + 3(E_{3,0} - E_{1,0})] \\ \omega_e y_e &= \frac{1}{6} [3(E_{1,0} - E_{0,0}) - 3(E_{2,0} - E_{0,0}) + (E_{3,0} - E_{1,0})] \\ \alpha_e &= \frac{1}{8} [-12(E_{1,1} - E_{0,1}) + 4(E_{2,1} - E_{0,1}) + 4\omega_e - 23\omega_e y_e] \\ \gamma_e &= \frac{1}{4} [-2(E_{1,1} - E_{0,1}) + (E_{2,1} - E_{0,1}) + 2\omega_e x_e - 9\omega_e y_e]. \end{aligned} \quad (3.15)$$

A Equação 3.15 constitui a primeira metodologia utilizada nesse trabalho para determinar as constantes espectroscópicas rovibracionais.

### 3.1 Método de Dunham

O método de Dunham é a segunda metodologia adotada nesse trabalho para calcular as constantes espectroscópicas. Para descrever esse método generalizamos a equação 3.14 da seguinte forma [29]:

$$T = \frac{E_{(\nu,j)}}{hc} = G(\nu) + F_\nu(j) \quad (3.16)$$

onde

$$G(\nu) = \omega_e \left( \nu + \frac{1}{2} \right) - \omega_e x_e \left( \nu + \frac{1}{2} \right)^2 + \omega_e y_e \left( \nu + \frac{1}{2} \right)^3 + \dots \quad (3.17)$$

é a correção anarmônica das vibrações e

$$F_\nu(j) = B_\nu j(j+1) + D_\nu j^2(j+1)^2 + H_\nu j^3(j+1)^3 + \dots \quad (3.18)$$

é a correção centrífuga das rotações.

Nas equações apresentadas temos:

$$B_\nu = B_e - \alpha_e \left( \nu + \frac{1}{2} \right) + \lambda_e \left( \nu + \frac{1}{2} \right)^2 + \dots \quad (3.19)$$

$$D_\nu = D_e - \beta_e \left( \nu + \frac{1}{2} \right) + \phi_e \left( \nu + \frac{1}{2} \right)^2 + \dots \quad (3.20)$$

$$H_\nu = H_e - \delta_e \left( \nu + \frac{1}{2} \right) + \gamma_e \left( \nu + \frac{1}{2} \right)^2 + \dots \quad (3.21)$$

Portanto, podemos inferir que as energias rovibracionais são explicitamente:

$$E_{(\nu,j)} = \omega_e \left( \nu + \frac{1}{2} \right) - \omega_e x_e \left( \nu + \frac{1}{2} \right)^2 + \dots + [B_e - \alpha_e \left( \nu + \frac{1}{2} \right) + \dots] + \dots + j(j+1)\dots \quad (3.22)$$

Para um potencial qualquer é possível fazer sua expansão na forma:

$$V = hca_0 \xi^2 (1 + a_1 \xi + a_2 \xi^2 + a_3 \xi^3 + a_4 \xi^4 + \dots), \quad (3.23)$$

em que

$$a_0 = \frac{\omega_e^2}{4B_e}, \quad (3.24)$$

$$B_e = \frac{h}{8\pi^2\mu R_e^2 c} \quad (3.25)$$

$$e\xi = \frac{R - R_e}{R_e}. \quad (3.26)$$

Os coeficientes  $a_n$  se relacionam com uma outra expansão das energias ro-vibracionais  $T$  proposta por Dunham, conhecida como expansão de Duham:

$$T = \sum_{sk} Y_{sk} \left( \nu + \frac{1}{2} \right)^s j^k (j+1)^k. \quad (3.27)$$

Nessa expansão, os coeficientes  $Y_{sk}$  foram identificados por comparação com os coeficientes da eq. (3.22):

$$Y_{10} = \omega_e \quad Y_{20} = \omega_e x_e \quad Y_{30} = \omega_e y_e$$

$$Y_{01} = B_e \quad Y_{11} = -\alpha_e \quad Y_{21} = \gamma_e$$

$$Y_{02} = D_e \quad Y_{12} = \beta_e \quad Y_{40} = \omega_e z_e$$

Dunham mostrou que esses coeficientes  $Y_{sk}$  estão relacionados com os  $a_n$  da expansão do potencial. A forma de alguns deles é:

$$\begin{aligned}
Y_{10} &= \omega_e \left[ 1 + \left( \frac{B_e^2}{4\omega_e^2} \right) \left( 25a_4 - \frac{95a_1a_3}{2} - \frac{67a_2^2}{4} + \frac{459a_1^2a_2}{8} - \frac{1155a_1^4}{64} \right) \right] \quad (3.28) \\
Y_{20} &= \left( \frac{B_e}{2} \right) \left[ 3 \left( a_2 - \frac{5a_1^2}{4} \right) + \left( \frac{B_e^2}{2\omega_e^2} \right) \left( 245a_6 - \frac{1365a_1a_5}{2} - \frac{885a_2a_4}{2} \right. \right. \\
&\quad \left. \left. - \frac{1085a_3^2}{4} + \frac{8535a_1^2a_4}{8} + \frac{1707a_2^3}{8} + \frac{7335a_1a_2a_3}{4} \right. \right. \\
&\quad \left. \left. - \frac{23865a_1^3a_3}{16} - \frac{62013a_1^2a_2^2}{32} + \frac{239985a_1^4a_2}{128} \right. \right. \\
&\quad \left. \left. - \frac{209055a_1^6}{512} \right) \right] \\
Y_{30} &= \left( \frac{B_e^2}{2\omega_e} \right) \left( 10a_4 - 35a_1a_3 - \frac{17a_2^2}{2} + \frac{225a_1^2a_2}{4} - \frac{705a_1^4}{32} \right) \\
Y_{11} &= \left( \frac{B_e^2}{\omega_e} \right) \left[ 6(1 + a_1) + \left( \frac{B_e^2}{\omega_e^2} \right) \left( 175 + 285a_1 - \frac{335a_2}{2} + 175a_5 + \frac{2295a_1^2}{8} \right. \right. \\
&\quad \left. \left. - 459a_1a_2 + \frac{1425a_1a_3}{4} - \frac{7955a_1a_4}{2} + \frac{1005a_2^2}{8} - \frac{715a_2a_3}{2} + \frac{1155a_1^3}{4} \right. \right. \\
&\quad \left. \left. - \frac{9639a_1^2a_2}{16} + \frac{5145a_1^2a_3}{8} + \frac{4677a_1a_2^2}{8} \right. \right. \\
&\quad \left. \left. - \frac{14259a_1^3a_2}{16} + \frac{31185(a_1^4 + a_1^5)}{128} \right) \right] \\
Y_{21} &= \left( \frac{6B_e^3}{\omega_e^2} \right) \left( 5 + 10a_1 - 3a_2 + 5a_3 - 13a_1a_2 + 15 \frac{(a_1^2 + a_1^3)}{2} \right).
\end{aligned}$$

Tendo em vista que qualquer função pode ser expandida em uma série de Taylor, o potencial para moléculas diatômicas, na distância de equilíbrio  $R_e$ , pode ser escrito na forma:

$$\begin{aligned}
V = V(R_e) + \frac{1}{2!} \left( \frac{d^2V}{dR^2} \right)_{R=R_e} (R - R_e)^2 + & \quad (3.29) \\
\frac{1}{3!} \left( \frac{d^3V}{dR^3} \right)_{R=R_e} (R - R_e)^3 + \frac{1}{4!} \left( \frac{d^4V}{dR^4} \right)_{R=R_e} (R - R_e)^4 + \\
\frac{1}{5!} \left( \frac{d^5V}{dR^5} \right)_{R=R_e} (R - R_e)^5 + \frac{1}{6!} \left( \frac{d^6V}{dR^6} \right)_{R=R_e} (R - R_e)^6 + \\
\frac{1}{7!} \left( \frac{d^7V}{dR^7} \right)_{R=R_e} (R - R_e)^7 + \frac{1}{8!} \left( \frac{d^8V}{dR^8} \right)_{R=R_e} (R - R_e)^8 + \dots
\end{aligned}$$

Fazendo  $\rho = R - R_e$  e  $f_n = \left( \frac{d^n V}{dR^n} \right)$ , obtemos:

$$V = V(0) + \frac{1}{2} f_2 \rho^2 + \frac{1}{6} f_3 \rho^3 + \frac{1}{24} f_4 \rho^4 + \frac{1}{120} f_5 \rho^5 + \frac{1}{720} f_6 \rho^6 + \frac{1}{5040} f_7 \rho^7 + \frac{1}{40320} f_8 \rho^8 + \dots \quad (3.30)$$

Comparando a eq.(3.23) com a eq.(3.30), para explicitarmos os coeficientes  $a_n$ , ficamos com:

$$\frac{f_2}{2} = \frac{hca_0}{R_e^2}. \quad (3.31)$$

Substituindo  $a_0$ :

$$f_2 = 2hc \frac{\omega_e^2}{4B_e R_e^2}, \quad (3.32)$$

inserindo  $B_e$ :

$$f_2 = 2hc \frac{\omega_e^2}{4R_e^2} \frac{8\pi^2 m R_e^2 c}{h}, \quad (3.33)$$

assim,

$$f_2 = 4\pi^2 c^2 m \omega_e^2. \quad (3.34)$$

Evidenciando  $\omega_e$ , temos:

$$\omega_e = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{f_2}{m}}. \quad (3.35)$$

Fazendo o mesmo procedimento até a oitava derivada e isolando os coeficientes  $a_n$  dos quais precisamos,

$$\frac{f_3}{6} = \frac{hca_0a_1}{R_e^3}. \quad (3.36)$$

substituindo  $a_0$  e, em seguida,  $B_e$  na equação acima, obtemos  $a_1$ :

$$a_1 = \frac{R_e f_3}{12\pi^2 c^2 \omega_e^2 \mu}. \quad (3.37)$$

Continuando o processo, mas agora fazendo uso da quarta derivada temos:

$$\frac{f_4}{24} = \frac{hca_0a_2}{R_e^4}. \quad (3.38)$$

da mesma forma que fizemos para a derivada terceira vamos substituir  $a_0$  e, em seguida,  $B_e$  na equação anterior para encontrar  $a_2$ :

$$a_2 = \frac{R_e^2 f_4}{48\pi^2 c^2 \omega_e^2 \mu}. \quad (3.39)$$

Esse processo foi continuado sucessivas vezes até chegarmos em  $a_6$ . Então, os outros coeficientes são dados por:

$$\begin{aligned} a_3 &= \frac{R_e^3 f_5}{240\pi^2 c^2 \omega_e^2 \mu} \\ a_4 &= \frac{R_e^4 f_6}{1440\pi^2 c^2 \omega_e^2 \mu} \\ a_5 &= \frac{R_e^5 f_7}{10080\pi^2 c^2 \omega_e^2 \mu} \\ a_6 &= \frac{R_e^6 f_8}{80640\pi^2 c^2 \omega_e^2 \mu}. \end{aligned} \quad (3.40)$$

No presente trabalho as derivadas correspondem ao potencial Improved Lennard Jones e Lennard Jones, e são dadas pelas expressões a seguir:

$$\begin{aligned}
 f_2 &= \frac{78\epsilon}{R_e^2} \\
 f_3 &= \frac{-1572\epsilon}{R_e^3} \\
 f_4 &= \frac{25392\epsilon}{R_e^4} \\
 f_5 &= \frac{-388320\epsilon}{R_e^5} \\
 f_6 &= \frac{5940864\epsilon}{R_e^6} \\
 f_7 &= \frac{-93369312\epsilon}{R_e^7}
 \end{aligned} \tag{3.41}$$

que são as derivadas referentes ao potencial ILJ, e

$$\begin{aligned}
 f_2 &= \frac{72\epsilon}{R_e^2} \\
 f_3 &= \frac{-1512\epsilon}{R_e^3} \\
 f_4 &= \frac{26712\epsilon}{R_e^4} \\
 f_5 &= \frac{-463680\epsilon}{R_e^5} \\
 f_6 &= \frac{8245440\epsilon}{R_e^6} \\
 f_7 &= \frac{-152409600\epsilon}{R_e^7}
 \end{aligned} \tag{3.42}$$

são as derivadas correspondentes ao potencial LJ, onde  $\epsilon$  é a energia de dissociação.

## Capítulo 4

# Resultados e Discussões

No presente capítulo são mostrados os resultados das propriedades dinâmicas dos sistemas moleculares  $\text{NH}_3\text{-Ng}$ . Os resultados foram baseados na forma analítica ILJ, eq.(2.23), que foi substituída na equação de Schrödinger nuclear, eq.(2.50). Esta equação foi resolvida pelo método DVR, onde foram usadas como funções primitivas as autofunções de uma partícula na caixa, eq.(2.81), com quadraturas gaussianas igualmente espaçadas. Dessa forma, os elementos da matriz de energia cinética foram adquiridos analiticamente pelas eqs. (2.95) e (2.96). Através disso as soluções da equação de Schrödinger nuclear foram introduzidas na eq.(3.15) e conseguiu-se determinar as constantes espectroscópicas, assim como o espectro rovibracional.

Também utilizou-se o método de Dunham para obter as constantes espectroscópicas. Esta metodologia faz uso da teoria de perturbação para encontrar expressões para as constantes espectroscópicas rovibracionais de cada sistema em função das derivadas da curva de energia potencial. Ademais, comparamos os resultados obtidos por meio desses procedimentos, DVR e Dunham, para o sistema estudado com outros dois sistemas,  $\text{H}_2\text{O-Ng}$  e  $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Ng}$ , tratados pelos mesmos meios e pela mesma forma analítica (IJL). Do mesmo modo são analisados os resultados para a forma analítica Lennard Jones apenas para a interação de amônia com gases nobres.

## 4.1 Curvas de Energias Potenciais

A curva de energia potencial (CEP) é uma função representativa do potencial efetivo para o movimento vibracional molecular que depende das coordenadas internucleares.

Por meio da ABO conseguimos separar a equação de Schrödinger independente do tempo em duas partes, eletrônica e nuclear, sendo a primeira parte a que descreve os movimentos dos elétrons para qualquer tipo de configuração nuclear. Essa separação nos permite ter um conjunto de soluções da equação de Schrödinger eletrônica, cujas soluções são, em geral, funções analíticas com parâmetros que ajustamos para reproduzir o estado eletrônico do sistema molecular da melhor forma.

Para calcular o potencial efetivo de cada sistema de amônia com gases nobres usamos as equações (2.23) e (2.24) que correspondem ao modelo ILJ e os parâmetros descritos na Tabela 4.1. Tais parâmetros, energia de dissociação e distância de equilíbrio, foram obtidos via técnica experimental de feixes moleculares cruzados [17].

Sistemas	$\epsilon$ (meV)	$R_e$ (Å)	Massa reduzida (u.a)
NH <sub>3</sub> -He	2,45	3,70	5907,7944
NH <sub>3</sub> -Ne	5,55	3,67	16836,0385
NH <sub>3</sub> -Ar	13,60	3,83	21765,6444
NH <sub>3</sub> -Kr	17,70	3,94	25801,0696
NH <sub>3</sub> -Xe	21,50	4,11	27480,1564

Tabela 4.1: Parâmetros experimentais [17] usados para o cálculo das CEPs de cada sistema molecular de amônia com gases nobres.

Com os dados da tabela (4.1) e as equações (2.23) - onde nessa equação

$m = 6$  para os sistemas desse trabalho - e (2.24), em que o fator  $\beta$  é igual a 9 e foi determinado experimentalmente, construímos as CEPs dos sistemas de interação da amônia com gases nobres. Como resultado obtivemos as curvas dadas pela Figura 4.1. A partir desta figura, podemos notar que o sistema  $\text{NH}_3\text{-Xe}$  é o que possui a maior energia de dissociação (mais fortemente ligado), seguidos pelos sistemas  $\text{NH}_3\text{-Kr}$ ,  $\text{NH}_3\text{-Ar}$ ,  $\text{NH}_3\text{-Ne}$  e pelo mais fracamente ligado (menor energia de dissociação)  $\text{NH}_3\text{-He}$ .

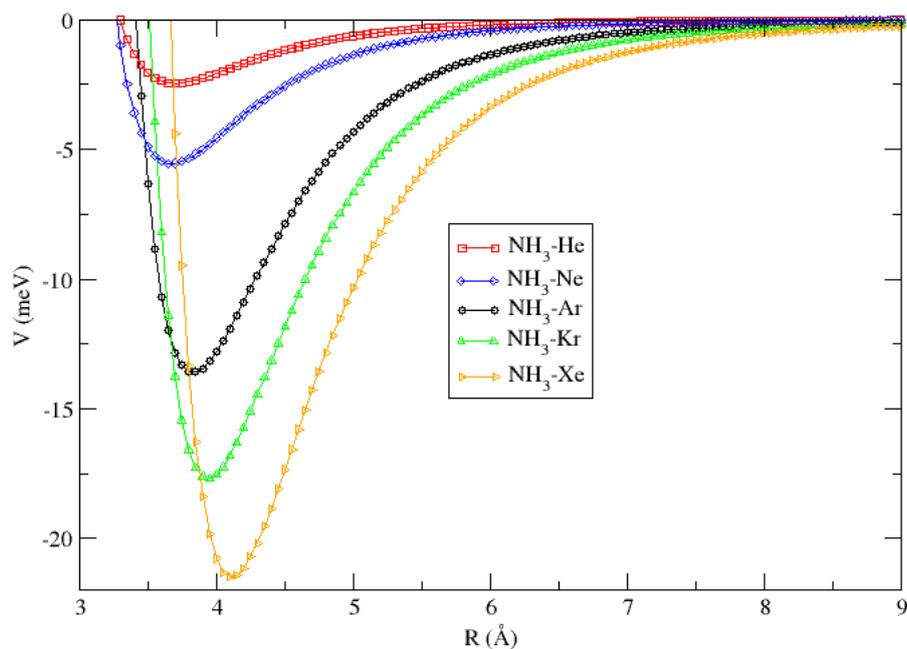


Figura 4.1: Curvas de energia potencial dos sistemas  $\text{NH}_3\text{-Ng}$  obtidas por meio do modelo Improved Lennard Jones

## 4.2 Sistemas constituídos por amônia

### 4.2.1 Forma analítica ILJ

Para o cálculo das energias rovibracionais de cada sistema, nós utilizamos as massas reduzidas dadas na Tabela 4.1. Em todos os sistemas foram usadas 500 quadraturas gaussianas e apenas as energias menores do que as energias de dissociação correspondentes a cada sistema estão representadas em suas respectivas CEPs.

Além disto, para cada sistema foram calculadas as energias vibracionais considerando os números quânticos rotacionais  $J=0$  e  $J=1$ . Essas escolhas rotacionais são suficientes para a determinação das constantes espectroscópicas rovibracionais descritas pela equação (3.15). Os valores das energias rovibracionais obtidas para todos os sistemas estão mostradas na tabela 4.2.

$\nu$	J	NH <sub>3</sub> -He	NH <sub>3</sub> -Ne	NH <sub>3</sub> -Ar	NH <sub>3</sub> -Kr	NH <sub>3</sub> -Xe
0		14,6403331	14,606961	19,2699653	19,9261706	20,492374
1		-	34,0013386	51,5470743	54,7899484	57,1745647
2		-	42,7982667	75,8452703	83,2119887	88,2920704
3		-	-	92,6911196	105,347996	113,945586
4	0	-	-	102,956548	121,536845	134,301393
5		-	-	108,052684	132,381129	149,660321
6		-	-	-	138,770015	160,495668
7		-	-	-	142,220775	167,459595
8		-	-	-	-	171,580268
0		14,640403	14,6069932	19,2699895	19,92619	20,4923909
1		-	34,0013637	51,5470962	54,7899664	57,1745806
2		-	42,7982827	75,8452895	83,2120051	88,2920852
3		-	-	92,6911359	105,348011	113,9456
4	1	-	-	102,956561	121,536858	134,301405
5		-	-	108,05269	132,381139	149,660332
6		-	-	-	138,770023	160,495677
7		-	-	-	142,220781	167,459603
8		-	-	-	-	171,580274

Tabela 4.2: Energias rovibracionais  $E_{(\nu,J)}$  em  $\text{cm}^{-1}$  dos sistemas de amônia com gases nobres.

A partir da tabela (4.2) podemos ver que as energias vibracionais e as rovi-bracionais possuem valores bastante próximos, o que ocasiona energias rotacionais muito pequenas. Isso ocorre devido a energia rotacional de uma molécula diatômica ser inversamente proporcional à sua massa reduzida, ou seja, quanto maior a massa reduzida menor a energia rotacional.

$\nu$	J	NH <sub>3</sub> -He	NH <sub>3</sub> -Ne	NH <sub>3</sub> -Ar	NH <sub>3</sub> -Kr	NH <sub>3</sub> -Xe
0		6,99x10 <sup>-5</sup>	3,22x10 <sup>-5</sup>	2,42x10 <sup>-5</sup>	1,94x10 <sup>-5</sup>	1,69x10 <sup>-5</sup>
1		-	2,51x10 <sup>-5</sup>	2,19x10 <sup>-5</sup>	1,8x10 <sup>-5</sup>	1,59x10 <sup>-5</sup>
2		-	1,6x10 <sup>-5</sup>	1,92x10 <sup>-5</sup>	1,64x10 <sup>-5</sup>	1,48x10 <sup>-5</sup>
3		-	-	1,63x10 <sup>-5</sup>	1,5x10 <sup>-5</sup>	1,4x10 <sup>-5</sup>
4	$\Delta J$	-	-	1,3x10 <sup>-5</sup>	1,3x10 <sup>-5</sup>	1,2x10 <sup>-5</sup>
5		-	-	6x10 <sup>-6</sup>	1x10 <sup>-5</sup>	1,1x10 <sup>-5</sup>
6		-	-	-	8x10 <sup>-6</sup>	9x10 <sup>-6</sup>
7		-	-	-	6x10 <sup>-6</sup>	8x10 <sup>-6</sup>
8		-	-	-	-	6x10 <sup>-6</sup>

Tabela 4.3: Energias rotacionais obtidas através da diferença entre as energias rovi-bracionais e as energias vibracionais.

Os níveis vibracionais puros (J=0) da tabela (4.2) são representados na figura (4.2). Nessa figura, vemos os níveis vibracionais diminuírem a distância entre si conforme o número vibracional ( $\nu$ ) aumenta, com exceção do sistema NH<sub>3</sub>-He, pois este possui apenas um nível dentro do poço potencial. Isso se deve ao fato da curva do sistema se tornar cada vez mais anarmônica ao passo que a distância internuclear do sistema cresce.

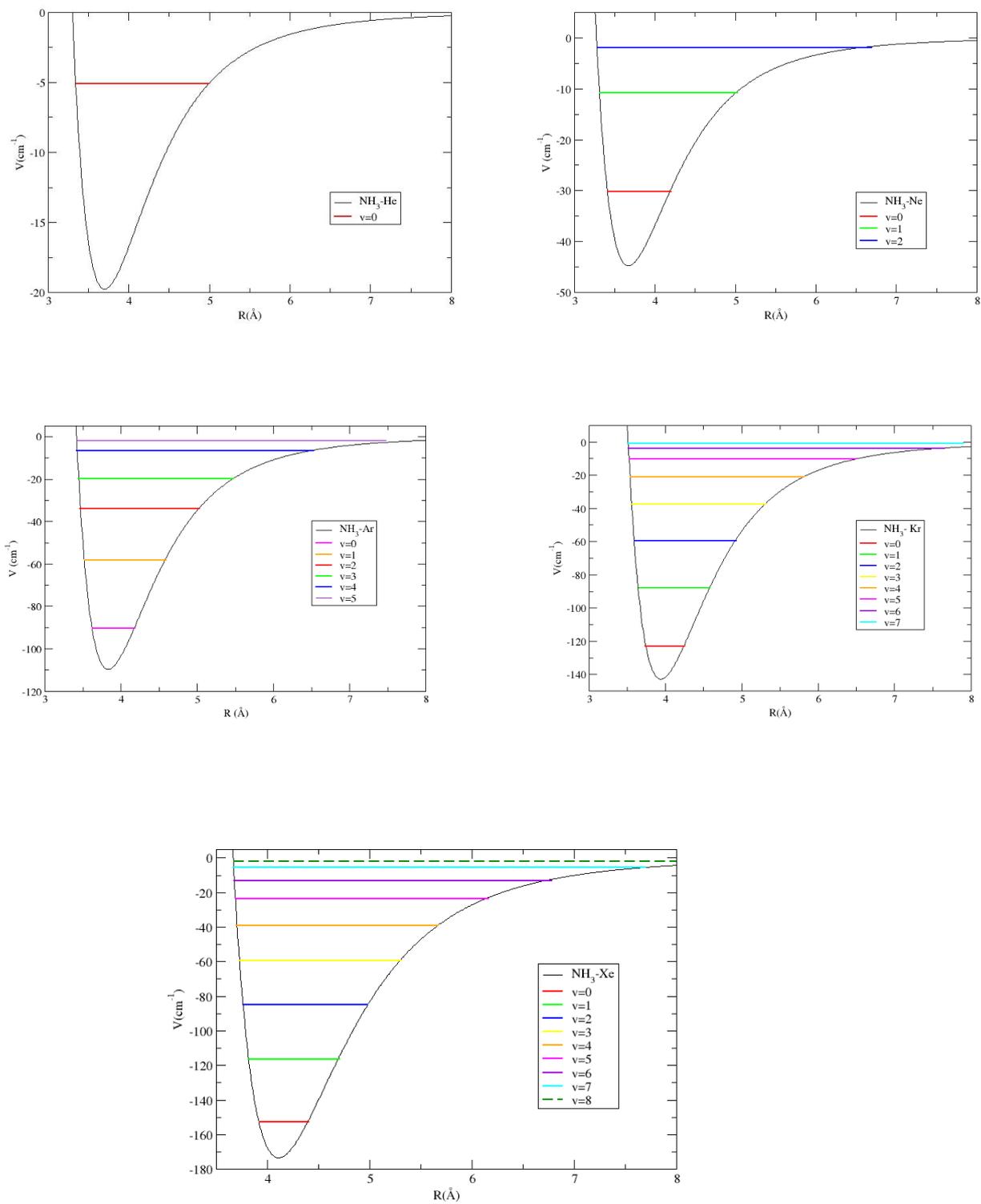


Figura 4.2: Níveis vibracionais puros ( $J=0$ ) dos sistemas  $\text{NH}_3\text{-Ng}$ .

Para obtermos as constantes espectroscópicas rovibracionais usamos as energias rovibracionais, calculadas pelo método DVR, porém ele não se aplica aos sistemas  $\text{NH}_3\text{-He}$  e  $\text{NH}_3\text{-Ne}$ , haja vista que para isso ser possível precisamos de quatro níveis vibracionais ( $\nu = 0, 1, 2$  e  $3$ ) dentro do poço de potencial devido as equações (3.15) que são usadas para esse fim.

Apesar da equação (3.15) não conseguir calcular as constantes espectroscópicas dos sistemas  $\text{NH}_3\text{-He}$  e  $\text{NH}_3\text{-Ne}$ , o método de Dunham permite esse cálculo para ambos complexos e todos os outros. Os valores encontrados por essas metodologias estão na tabela 4.4:

Sistema	Método	$B_e$	$\omega_e$	$\omega_e x_e$	$\omega_e y_e$	$\alpha_e$	$\gamma_e$
$\text{NH}_3\text{-He}$	DVR	-	-	-	-	-	-
	Dunham	0,38	34,22	16,69	0,73	18,97	0,0014
$\text{NH}_3\text{-Ne}$	DVR	-	-	-	-	-	-
	Dunham	0,14	30,76	5,95	0,09	2,16	$7,89 \times 10^{-5}$
$\text{NH}_3\text{-Ar}$	DVR	-	40,76	4,38	0,09	$1,59 \times 10^{-6}$	$3,18 \times 10^{-8}$
	Dunham	0,10	40,58	4,23	0,04	0,79	$1,62 \times 10^{-5}$
$\text{NH}_3\text{-Kr}$	DVR	-	41,45	3,34	0,03	$1,18 \times 10^{-6}$	$8,54 \times 10^{-8}$
	Dunham	0,08	41,34	3,37	0,02	0,49	$7,93 \times 10^{-5}$
$\text{NH}_3\text{-Xe}$	DVR	-	42,34	2,86	0,017	$3,51 \times 10^{-7}$	$2,26 \times 10^{-8}$
	Dunham	0,01	42,32	2,91	0,018	0,36	$4,86 \times 10^{-6}$

Tabela 4.4: Constantes espectroscópicas rovibracionais ( $\text{cm}^{-1}$ ) obtidas pela forma analítica Improved Lennard Jones dos sistemas de amônia com gases nobres.

Os resultados obtidos pelos dois métodos convergem entre si, ou seja, estão com valores bem aproximados. Isso mostra a acurácia dos resultados adquiridos. No entanto, as constantes  $\alpha_e$  e  $\gamma_e$  têm valores muito diferentes em cada metodologia, algo que deve ser investigado com maior atenção para saber o motivo dessa discrepância. Fato este que não compromete nossos resultados, porque as constantes mais importantes para o modelo usado são  $\omega_e$ ,  $\omega_e x_e$  e  $\omega_e y_e$ , cujos valores são semelhantes em ambos os métodos.

#### 4.2.2 Forma analítica Lennard Jones

Aqui apresentaremos os resultados obtidos pela forma analítica Lennard Jones dada pela eq. (2.22) através das mesmas metodologias, DVR e Dunham. Essa forma analítica foi usada para observarmos o quão próximo ou distante estão os resultados da seção anterior, onde foram apresentados os resultados usando o tratamento do Improved Lennard Jones, em relação a análise feita usando o Lennard Jones.

Sistema	Método	$B_e$	$\omega_e$	$\omega_e x_e$	$\omega_e y_e$	$\alpha_e$	$\gamma_e$
NH <sub>3</sub> -He	DVR	-	-	-	-	-	-
	Dunham	0,38	32,88	16,04	12,97	14,04	0,002
NH <sub>3</sub> -Ne	DVR	-	-	-	-	-	-
	Dunham	0,14	29,56	1,44	15,01	3,07	8,55x10 <sup>-5</sup>
NH <sub>3</sub> -Ar	DVR	-	39,05	4,44	0,15	1,97x10 <sup>-6</sup>	4,16x10 <sup>-9</sup>
	Dunham	0,096	38,99	4,57	12,67	2,46	1,76x10 <sup>-5</sup>
NH <sub>3</sub> -Kr	DVR	-	39,81	3,45	0,08	1,10x10 <sup>-6</sup>	6,67x10 <sup>-8</sup>
	Dunham	0,08	39,71	5,48	9,14	1,58	8,59x10 <sup>-6</sup>
NH <sub>3</sub> -Xe	DVR	-	40,67	2,96	0,05	7,17x10 <sup>-7</sup>	3,58x10 <sup>-8</sup>
	Dunham	0,07	40,65	6,07	7,22	1,16	5,26x10 <sup>-6</sup>

Tabela 4.5: Constantes espectroscópicas rovibracionais (cm<sup>-1</sup>) obtidas pela forma analítica Lennard Jones dos sistemas de NH<sub>3</sub>-Ng.

$\nu$	J	NH <sub>3</sub> -He	NH <sub>3</sub> -Ne	NH <sub>3</sub> -Ar	NH <sub>3</sub> -Kr	NH <sub>3</sub> -Xe
0		14,0483066	14,0158046	18,4981364	19,135125	19,6790208
1		-	32,4532611	49,1536934	52,2957515	54,6128157
2		-	41,5619586	72,2790244	79,2434833	84,1145213
3		-	-	88,7761841	100,437163	108,511635
4	0	-	-	99,6324322	116,42488	128,164159
5		-	-	105,937789	127,845669	143,48801
6		-	-	109,429852	135,408242	154,953484
7		-	-	-	139,957502	163,07424
8		-	-	-	-	168,433793
9		-	-	-	-	172,353908
0		14,0483761	14,0158366	18,4981606	19,1351444	19,6790377
1		-	32,4532859	49,1537151	52,2957694	54,6128315
2		-	41,5619756	72,2790435	79,2434996	84,1145359
3		-	-	88,7762004	100,437178	108,511648
4	1	-	-	99,6324454	116,424892	128,164171
5		-	-	105,937799	127,84568	143,488021
6		-	-	109,42986	135,408251	154,953494
7		-	-	-	139,957509	163,074248
8		-	-	-	-	168,433799
9		-	-	-	-	172,353914

Tabela 4.6: Energias rovibracionais  $E_{(\nu,J)}$  em  $\text{cm}^{-1}$  dos sistemas de amônia com gases nobres a partir da forma analítica Lennard Jones.

---

Podemos observar, comparando as tabelas (4.4) e (4.5), com exceção da constante  $\omega_e y_e$ , e as tabelas (4.2) e (4.6), que os resultados são bastante próximos. Isso mostra que os cálculos feitos foram satisfatórios e confiáveis. Este fato demonstra que ambas formas analíticas (ILJ e LJ) são interessantes para descreverem tanto as energias como as constantes espectroscópicas rovibracionais de complexos envolvendo amônia com gases nobres, no entanto o ILJ provou ser um melhor modelo na descrição da parte anarmônica, pois a constante  $\omega_e y_e$  teve bons resultados tanto para o método DVR como para o Dunham o que não ocorreu no modelo Lennard Jones.

### 4.3 Sistemas $\text{NH}_3\text{-Ng}$ , $\text{H}_2\text{O-Ng}$ e $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Ng}$ comparados

Após o estudo dos sistemas de amônia interagindo com gases nobres, vamos comparar esses sistemas com outros dois que também interagem com gases nobres e foram tratados pelos mesmos procedimentos deste trabalho e pela forma analítica Improved Lennard Jones, que são:  $\text{H}_2\text{O-Ng}$  [31] e  $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Ng}$  [32].

As tabelas 4.7 e 4.8 mostram os parâmetros experimentais - energia de dissociação e distância de equilíbrio - dos sistemas de van der Waals  $\text{H}_2\text{O-Ng}$  e  $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Ng}$ .

Sistemas	$\epsilon$ (meV)	$R_e$ (Å)	Massa reduzida (u.a)
H <sub>2</sub> O-He	2,75	3,45	5969,8813
H <sub>2</sub> O-Ne	5,70	3,50	17349,9002
H <sub>2</sub> O-Ar	14,40	3,63	22632,6916
H <sub>2</sub> O-Kr	17,10	3,75	27028,6209
H <sub>2</sub> O-Xe	20,20	3,93	28874,3902

Tabela 4.7: Parâmetros experimentais (energia de dissociação e distância de equilíbrio) usados para o cálculo das CEPs de cada sistema molecular de água com gases nobres.

Sistemas	$\epsilon$ (meV)	$R_e$ (Å)	Massa reduzida (u.a)
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -He	3,62	3,44	6528,11
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -Ne	7,18	3,46	23088,02
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -Ar	13,25	3,82	33489,49
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -Kr	18,18	3,90	44102,96
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -Xe	20,25	4,15	49246,42

Tabela 4.8: Parâmetros experimentais (energia de dissociação e distância de equilíbrio) usados para o cálculo das CEPs do sistema molecular de peróxido de hidrogênio com gases nobres.

Os três tipos de interação, NH<sub>3</sub>-Ng, H<sub>2</sub>O-Ng e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Ng, possuem energias

de dissociações e distâncias de equilíbrios com valores próximos, porém os sistemas  $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Ng}$  possuem maiores massas reduzidas. Podemos perceber pelas tabelas (4.1), (4.7) e (4.8) que se classificarmos os complexos analisados em ordem crescente de massa reduzida temos:  $\text{NH}_3\text{-Ng} < \text{H}_2\text{O-Ng} < \text{H}_2\text{O}_2\text{-Ng}$ , permitindo que os sistemas de peróxido de hidrogênio interagindo com os gases nobres tenham mais níveis dentro dos seus poços de potenciais, pois esse fato proporciona uma maior acomodação desses níveis nos seus poços. Este fato pode ser observado comparando os valores dos níveis vibracionais puros ( $J=0$ ) descritos nas tabelas 4.6, 4.9 e 4.10.

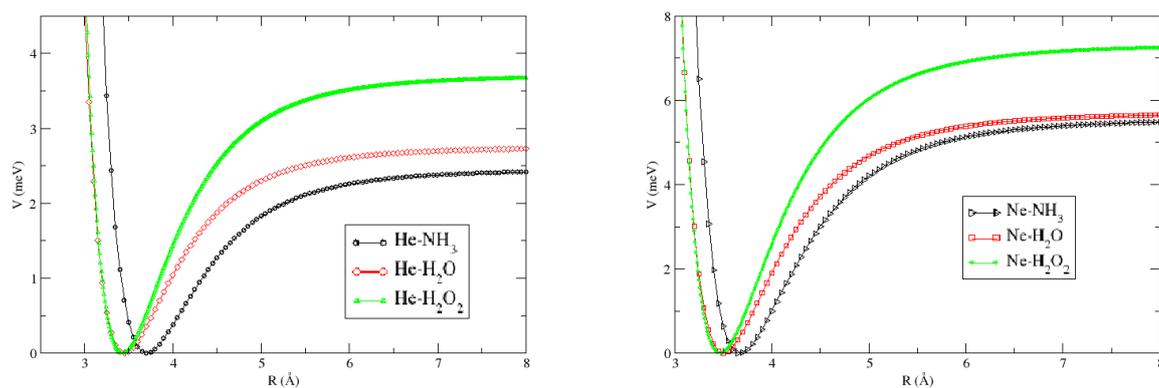
$\nu$	J	H <sub>2</sub> O-He	H <sub>2</sub> O-Ne	H <sub>2</sub> O-Ar	H <sub>2</sub> O-Kr	H <sub>2</sub> O-Xe
0		14,9389294	14,6849685	20,7871811	19,9974639	20,24042
1		-	34,7038841	55,5150623	54,7118003	56,2456131
2		-	43,9437453	81,5120134	82,6352272	86,4634976
3		-	-	99,2319313	104,060417	111,000908
4	0	-	-	109,731924	119,430441	130,059916
5		-	-	114,941168	129,424882	144,011833
6		-	-	-	135,110855	153,431779
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 4.9: Energias rovibracionais  $E_{(\nu,J)}$  em  $\text{cm}^{-1}$  dos sistemas de H<sub>2</sub>O com gases nobres.

$\nu$	J	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -He	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -Ne	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -Ar	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -Kr	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -Xe
0		20,0531	14,9022	16,1863	15,6174	14,4825
1		-	36,9152	44,5140	43,9613	41,1876
2		-	49,9383	67,6216	68,5448	64,9374
3		-	55,6987	85,7172	89,4583	85,7886
4	0	-	-	99,1041	106,8190	103,8106
5		-	-	108,2335	120,7837	119,0910
6		-	-	113,7492	131,5647	131,7417
7		-	-	116,5431	139,4472	141,9074
8		-	-	-	-	149,7729
9		-	-	-	-	155,5723
10		-	-	-	-	159,7704
0		20,57	14,92	16,19	15,65	14,53
1		-	36,93	44,52	44,11	41,33
2		-	49,95	67,65	68,82	65,14
3		-	55,71	85,76	89,89	86,03
4	1	-	-	99,05	107,39	104,05
5		-	-	109,73	121,40	119,27
6		-	-	113,06	132,02	132,67
7		-	-	116,32	139,52	142,76
8		-	-	-	-	150,56
9		-	-	-	-	156,35
10		-	-	-	-	160,86

Tabela 4.10: Energias rovibracionais  $E_{(\nu,J)}$  em  $\text{cm}^{-1}$  dos complexos de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Ng.

As mesmas características são observadas para complexos formados com o mesmo Ng, ou seja, os complexos  $\text{NH}_3\text{-He}$ ,  $\text{H}_2\text{O-He}$  e  $\text{H}_2\text{O}_2\text{-He}$  possuem menores massas reduzidas do que os sistemas  $\text{NH}_3\text{-Xe}$ ,  $\text{H}_2\text{O-Xe}$  e  $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Xe}$ , assim eles têm menos níveis vibracionais em suas curvas de energia potencial. No entanto, quando comparamos apenas os sistemas  $\text{NH}_3\text{-Ng}$  e  $\text{H}_2\text{O-Ng}$ , vemos que isso não ocorre. A explicação para esse fato é devido ao poço de potencial do  $\text{NH}_3\text{-Ng}$  ter maior anarmonicidade do que os sistemas em que os gases nobres interagem com a água e até mesmo do que os sistemas com  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Como consequência, os níveis nos sistemas de amônia são mais próximos uns aos outros e, dessa forma, o poço de  $\text{NH}_3\text{-Kr}$ , especificamente, possui um nível a mais do que o sistema  $\text{H}_2\text{O-Kr}$ . Essas constatações podem ser verificadas nas curvas de energia potencial mostradas na Figura 4.3.



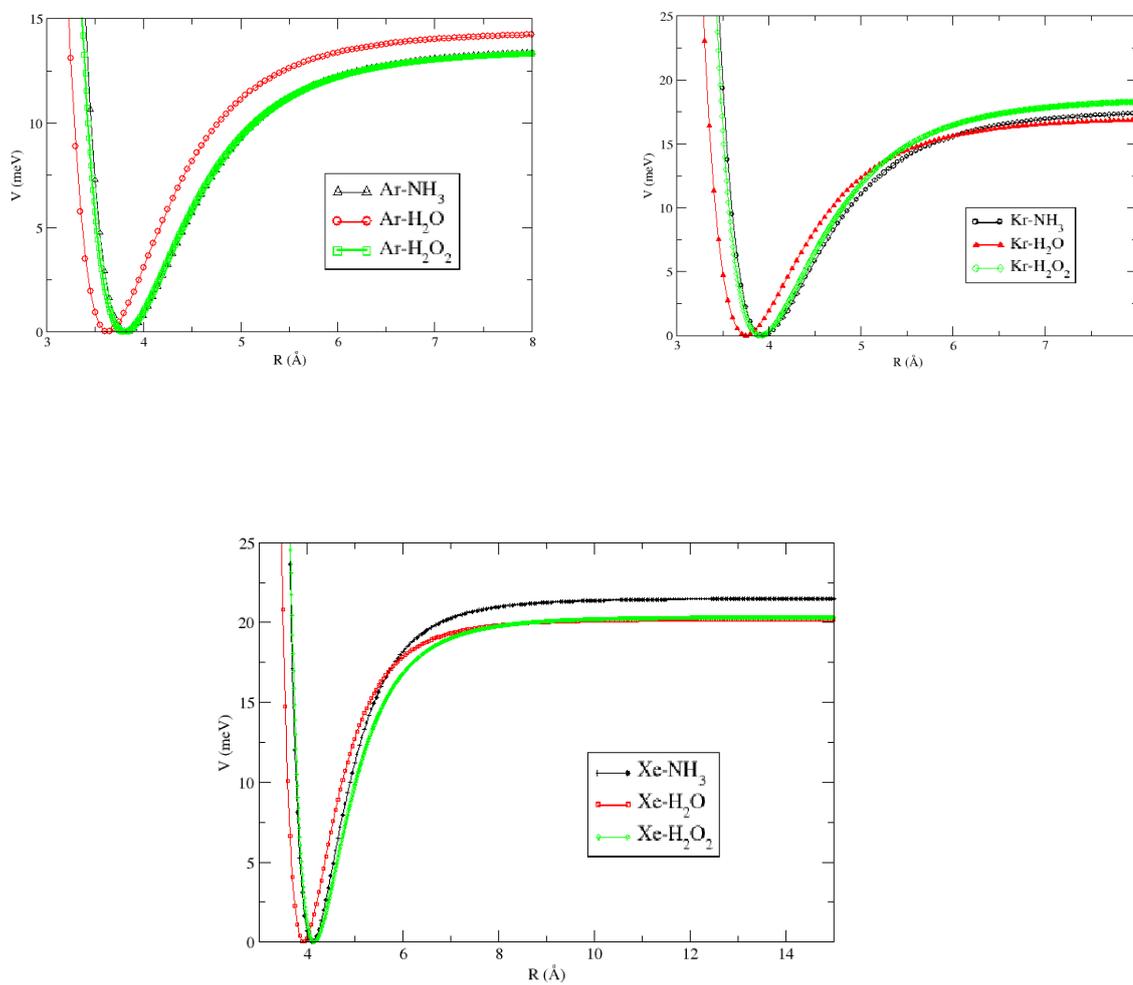


Figura 4.3: Comparação das CEPs obtidas para os sistemas  $\text{NH}_3\text{-Ng}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Ng}$  e  $\text{H}_2\text{O-Ng}$ .

As constantes calculadas dos sistemas  $\text{H}_2\text{O-Ng}$  e  $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Ng}$  são mostradas nas tabelas 4.11 e 4.12.

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	$2,03 \times 10^{-6}$	$1,12 \times 10^{-7}$
	Dunham	43,20	4,52	-	0,008	-
H <sub>2</sub> O-Kr	DVR	41,78	3,61	0,04	$6,70 \times 10^{-7}$	$5,04 \times 10^{-8}$
	Dunham	41,70	3,55	-	0,005	-
H <sub>2</sub> O-Xe	DVR	41,89	2,97	0,01	$4,19 \times 10^{-7}$	$8,71 \times 10^{-8}$
	Dunham	41,84	3,02	-	0,005	-

Tabela 4.11: Constantes espectroscópicas rovibracionais ( $\text{cm}^{-1}$ ) obtidas pela forma analítica ILJ dos complexos de água com gases nobres.

Sistema	Método	$\omega_e$	$\omega_e x_e$	$\omega_e y_e$	$\alpha_e$	$\gamma_e$
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -He	DVR	-	-	-	-	-
	Dunham	41,3689	18,4018	2,9847	3,0475x10 <sup>-6</sup>	3,3763x10 <sup>-7</sup>
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -Ne	DVR	32,6581	5,7903	0,2879	6,0740x10 <sup>-7</sup>	5,8018x10 <sup>-8</sup>
	Dunham	32,5316	4,7111	0,1134	1,2916x10 <sup>-7</sup>	4,7498x10 <sup>-8</sup>
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -Ar	DVR	33,7447	2,7578	0,0334	7,8524x10 <sup>-9</sup>	5,0220x10 <sup>-8</sup>
	Dunham	33,6811	2,7948	0,0324	4,2372x10 <sup>-9</sup>	4,9231x10 <sup>-8</sup>
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -Kr	DVR	32,2699	1,9312	0,0140	6,2548x10 <sup>-8</sup>	2,8422x10 <sup>-8</sup>
	Dunham	33,1197	1,9991	0,0143	1,7693x10 <sup>-8</sup>	1,7606x10 <sup>-8</sup>
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -Xe	DVR	29,8365	1,5362	0,0098	3,0748x10 <sup>-7</sup>	1,0995x10 <sup>-8</sup>
	Dunham	29,8281	1,5648	0,0095	1,1737x10 <sup>-7</sup>	8,1511x10 <sup>-9</sup>

Tabela 4.12: Constantes espectroscópicas rovibracionais (cm<sup>-1</sup>) obtidas pela forma analítica Improved Lennard Jones dos sistemas de peróxido de hidrogênio com gases nobres.

Ao compararmos as tabelas (4.4), (4.11) e (4.12) observamos que os sistemas de água e amônia possuem comportamentos aproximados, pois a contribuição da parte harmônica,  $\omega_e$ , é mais intensa nos sistemas mais massivos. Já nos complexos de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Ng ocorre o oposto, isto é, a contribuição harmônica é maior para sistemas com menor massa reduzida.

Ao compararmos esses três complexos podemos notar que os sistemas que mais se assemelham em termos das energias rovibracionais são NH<sub>3</sub>-He e H<sub>2</sub>O-He, e em relação às constantes espectroscópicas são os sistemas NH<sub>3</sub>-Kr e H<sub>2</sub>O-Kr.

## Capítulo 5

# Conclusões e Perspectivas

Neste trabalho, foi determinado, pela primeira vez na literatura, as energias e as constantes espectrocópicas rovibracionais para os sistemas de  $\text{NH}_3 + \text{Gases Nobres}$ . Os resultados obtidos pelas duas metodologias adotadas, DVR e Dunham, para as constantes espectrocópicas de maior contribuição, ou seja,  $\omega_e$  e  $\omega_e x_e$ , ficaram em excelente concordância. O que reforça a confiabilidade dos resultados encontrados. O mesmo não ocorre com as constantes  $\alpha_e$  e  $\gamma_e$ , que são constantes com participação relativamente pequena, no entanto, este fato deve ser melhor investigado para saber o real motivo desta diferença. Observamos ainda que tanto para a forma analítica ILJ como para a forma LJ os resultados foram bastante aproximados. Este fato revela que as duas formas analíticas podem descrever tais sistemas, porém a forma ILJ provou ser a melhor entre elas, pois a constante  $\omega_e y_e$  ficou melhor descrita pelas metodologias DVR e Dunham no ILJ do que no Lennard Jones.

Em relação ao sistema  $\text{NH}_3\text{-He}$  percebemos que, apesar de ter energia de dissociação relativamente pequena, ele possui um nível vibracional. Isso mostra que embora esteja fracamente ligado este complexo pode manter sua interação.

Com relação aos resultados obtidos através da comparação dos sistemas  $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Ng}$ ,  $\text{NH}_3\text{-Ng}$  e  $\text{H}_2\text{O-Ng}$  verificamos que como os sistemas  $\text{NH}_3\text{-He}$ ,  $\text{H}_2\text{O-He}$  e  $\text{H}_2\text{O}_2\text{-He}$  possuem menores massas reduzidas do que os sistemas  $\text{NH}_3\text{-Xe}$ ,  $\text{H}_2\text{O-Xe}$  e  $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Xe}$ , eles têm menos níveis em suas curvas de energia potencial. No

entanto, quando comparamos apenas os sistemas  $\text{NH}_3\text{-Ng}$  e  $\text{H}_2\text{O-Ng}$ , vemos que isso não ocorre, devido à anarmonicidade do poço de potencial da amônia ser maior que a dos outros dois sistemas. Como consequência, os níveis nos sistemas de amônia são mais próximos uns aos outros e, dessa forma, o poço de  $\text{NH}_3\text{-Kr}$ , especificamente, tem um nível a mais do que o sistema  $\text{H}_2\text{O-Kr}$ .

Observamos também que os sistemas de água e amônia possuem comportamentos aproximados, pois a contribuição da parte harmônica  $\omega_e$  é mais intensa quanto maior for a massa do gás nobre como as equações (3.24) e (3.25) sugerem. Já nos complexos de  $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Ng}$  ocorre o oposto, isto é, a contribuição harmônica é maior para sistemas com menor massa reduzida. Ao compararmos esses três complexos podemos notar que os sistemas que mais se assemelham no comportamento são os sistemas  $\text{NH}_3\text{-He}$  e  $\text{H}_2\text{O-He}$  em termos das energias rovibracionais e os sistemas  $\text{NH}_3\text{-Kr}$  e  $\text{H}_2\text{O-Kr}$  em relação às constantes espectroscópicas. Porém, constatamos também o fato de que a constante espectroscópica  $\omega_e$  do complexo  $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Ne}$ , calculada tanto pelo método DVR como pelo método de Dunham, possui um valor muito próximo do obtido para o  $\omega_e$  do sistema  $\text{H}_2\text{O-Ne}$ .

Haja vista a comparação feita entre os três sistemas, podemos inferir por meio dos dados apresentados que o sistema de  $\text{NH}_3\text{-Ng}$  é de longo alcance, o de  $\text{H}_2\text{O-Ng}$  de médio alcance e o de  $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Ng}$  de curto alcance.

Como perspectivas futuras, pretendemos construir as curvas de energia potencial *ab initio* (solução da equação de Schrodinger eletrônica com os melhores métodos teóricos existentes na literatura) para os sistemas formados pela molécula de amônia e gases nobres, e observarmos se os resultados obtidos nesse trabalho estão em boa concordância com os resultados que podem ser obtidos através das CEPs teóricas. Além disso, podemos construir as superfícies de energia potencial desses sistemas e determinar os modos normais de vibração desses sistemas e compará-los com os resultados disponíveis na literatura. Por fim, como uma outra perspectiva para o futuro, seria o cálculo das CEPs dos complexos  $\text{NH}_3\text{-Ng}$  considerando os estados eletrônicos excitados.

## Referências Bibliográficas

- [1] Jr.,D.D. Nelson; Fraser, G. T.; Peterson, K. I.; Zhao, K.; Klemperer, W. J. Chem. Phys. 1986, 85, 5512.
- [2] van Wijngaarden, J.; Jäger, W. J. Chem. Phys. 2001, 115, 6504.
- [3] Cambi, R.; Cappelletti, D. J.; Liuti, G.; Pirani, F. J. Chem. Phys. 1991, 95, 1852.
- [4] Pirani, F.; Roncaratti, L. F.; Belpassi, L.; Tarantelli, F.; Cappelletti, D. J. Chem. Phys. 2011, 135, 194301.
- [5] Luis, J. M.; Reis, H.; Papadopoulos, M.; Kirtman, B. J. Chem. Phys. 2009, 131, 034116.
- [6] Olthof, E. H. T.; van der Avoird, A.; Wormer, P. E. S.; Loeser, J. G.; Saykally, R. J. J. Chem. Phys. 1994, 101, 8443.
- [7] Bulski, M.; Wormer, P. E. S.; van der Avoird, A., J. Chem. Phys. 1991, 94, 491.
- [8] Rijks, W.; Wormer, P. E. S. J. Chem. Phys. 1989, 90, 6507.
- [9] Walmsley, C. M.; Ungerechts, H. Astron. Astrophys. 1983,122, 164-170.
- [10] Huang, X.; Schwenke, D. W.; Lee, T. J. J. Chem. Phys. 2011, 134, 044320.
- [11] van Bladel, J. W. I.; van der Avoird, A.; Wormer, P. E. S., J. Chem. Phys. 1991, 94, 501.

- 
- [12] Schmittenmaer, C. A.; Cohen, R. C.; Saykally, R. J., J. Chem. Phys. 1994, 101, 146.
- [13] Meyer, H., J. Chem. Phys. 1994, 101, 6686.
- [14] Grushow, A.; Burns, W. A.; Reeve, S. W.; Dvorak, M. A.; Leopold, K. R., J. Chem. Phys. 1994, 100, 2413.
- [15] Tao, F.; Klemperer, W., J. Chem. Phys. 1994, 101, 1129.
- [16] Szabo, S.; Ostlund, N. S. *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*. Dover Publications, Inc: New York, 1989.
- [17] Roncaratti, L. F. Quantum effects in molecular beam scattering experiments: characterization of the interaction in weakly bound complexes. Tese (Doutorado) - Università Degli Studi di Perugia, 2009
- [18] Jones, J. E. Proc Roy. Soc. A 106, p.463, 1924.
- [19] Pirani, F.; Brizi, S.; Roncaratti, L. F.; Casavecchia, P.; Cappelletti, D.; Vecchiocattivi, F. Phys. Chem. Chem. Phys. 2008, 10, 5477-5640.
- [20] Murrell, J.N.; Carter, S.; Farantos, S. C.; Huxley, P.; Varandas, A. J. C. *Molecular Potential Energy Functions*. John Wiley and Sons, Londres, 1984.
- [21] Esteves, C. S.; de Oliveira, H. C. B.; Ribeiro, L.; Gargano, R.; Mundim, K. C. Chem. Phys. Lett. 2006, 427, 10.
- [22] Eisberg, R.; Resnick, R. *Física quântica: átomos, moléculas, sólidos, núcleos e partículas*. Rio de Janeiro: Campus, 1979.
- [23] Symon, K. R. *Mecânica*. Rio de Janeiro: Campus, 1996.
- [24] Andrianov, I. Simulations of ultrafast photoinduced wave packets dynamics in three dimensions. Tese (Doutorado) - Universitat Berlin, Berlin, 1999.

- 
- [25] Light, J. C.; Hamilton, I. P.; Lill, J. V., *J. Chem. Phys.* 1985, 82, 1400.
- [26] Salviano, L. R. Geração de Representações da Variável Discreta Otimizadas para a Solução de Problemas Unidimensionais. Dissertação (Mestrado) - Universidade de Brasília, Brasília, 2004.
- [27] Colbert, D. T.; Miller, W. H., *J. Chem. Phys.* 1991, 96 (3), 1982-1991.
- [28] Prudente, F. V. Superfícies de Energia Potencial e Dinâmica Molecular. Tese (Doutorado) - Universidade de Brasília, Brasília, 1999.
- [29] Dunham, J. L. *Phys. Rev.*, 1932, 41, 721-731.
- [30] A. A. Radzig, B. M. Smirnov, *Reference Data on Atoms, Molecules and Ions*, (Springer-Verlag, Berlin, 1985).
- [31] Cunha, W. F. da; Oliveira, R. M. de; Roncaratti, L. F.; Martins, J. B. L.; Silva, G. M.; Gargano, R., *J. Mol. Model.* 2014, 20, 2498.
- [32] Leal, L. A.; Cunha, W. F. da; Roncaratti, L. F.; Silva, G. M.; Gargano, R., *Molecular Physics*, 2015.

## Anexo A

### Fatores de Conversão

#### Massa

Unidades 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

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

#### Comprimento

Unidades de medida	$a_0$	Å	m
$a_0$	1	0,529172249	$5,29172249 \times 10^{-11}$
(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**

Unidades de medida	eV	J	cm <sup>-1</sup>
eV	1	1,6022x10 <sup>-19</sup>	8065,48
J	6,2415x10 <sup>18</sup>	1	5,0340x10 <sup>22</sup>
cm <sup>-1</sup>	1,23985x10 <sup>-4</sup>	1,9865x10 <sup>-23</sup>	1

eV = elétron-volt, J = Joule e cm<sup>-1</sup> = centímetro recíproco

## Anexo B

# Cálculo dos Elementos Da Matriz Energia Cinética através do Método DVR

Para avaliar as integrais envolvidas na matriz energia cinética será empregado o método das quadraturas gaussianas em uma malha de pontos igualmente espaçados dentro de um intervalo  $[a,b]$  de uma CEP, tais que:

$$R_i = a + \frac{(b-a)}{N}i. \quad (\text{B.1})$$

Onde  $i = 1, 2, \dots, N - 1$  e  $N$  é o número de quadraturas gaussianas para a CEP.

Os elementos da matriz energia cinética de um sistema unidimensional podem ser obtidos, para um caso genérico nas direções  $i$  e  $j$ , por:

$$T_{i,j} = \langle R_i | \hat{T} | R_j \rangle \quad (\text{B.2})$$

Onde  $\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dR^2}$  é o operador energia cinética, e  $\mu$  é a massa reduzida do sistema. Utilizaremos as funções de base que possuem uma relação de completudeza:

$$\sum_{n=1}^{N-1} |\phi_n\rangle \langle \phi_n| = 1, \quad (\text{B.3})$$

e vamos inserir essa relação na equação(B.2):

$$T_{ij} = \sum_{n=1}^{N-1} \langle R_i | \hat{T} | \phi_n \rangle \langle \phi_n | R_j \rangle, \quad (\text{B.4})$$

sendo  $\langle \phi_n | R_j \rangle = \phi_n(R_j)$ .

A integral  $\langle R_i | \hat{T} | \phi_n \rangle$  pode ser aproximada utilizando o método das quadraturas gaussianas, dado que o intervalo entre os pontos da quadratura podem ser definidos como pontos igualmente espaçados:

$$T_{ij} = \sum_{n=1}^{N-1} \sum_{k=1}^{N-1} \omega_k \langle R_i | \hat{T} | \phi_n \rangle \phi_n(R_j). \quad (\text{B.5})$$

Podemos inserir uma delta de Kronecker e assumindo  $k = i$  temos:

$$T_{ij} = \sum_{n=1}^{N-1} \sum_{k=1}^{N-1} \omega_k \langle R_i | \hat{T} | \phi_n \rangle \phi_n(R_j) = \sum_{n=1}^{N-1} \omega_i [\hat{T} \phi_n(R_i)] \phi_n(R_j) \quad (\text{B.6})$$

Dado que os pontos da malha são igualmente espaçados temos ainda que:

$$\omega_i = \Delta R_i = \frac{(b-a)}{N} \quad (\text{B.7})$$

a partir disso, segue:

$$T_{ij} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{(b-a)}{N} \sum_{n=1}^{N-1} \frac{\partial^2 \phi_n(R_i)}{\partial R_i^2} \phi_n(R_j). \quad (\text{B.8})$$

Como função de base, utilizaremos as autofunções da equação de Schrödinger para partícula numa caixa:

$$\phi_n(R) = \sqrt{\frac{2}{b-a}} \text{sen} \left[ \frac{n\pi(R-a)}{b-a} \right], \quad (\text{B.9})$$

que obedecem às condições de contorno impostas pelo DVR:

$$\phi_n(R_a) \equiv \phi_n(R = a) = \phi_n(R_b) \equiv \phi_n(R = b) = 0. \quad (\text{B.10})$$

Fazendo o cálculo de  $\frac{\partial^2 \phi_n(R_i)}{\partial R_i^2}$ , com  $\phi_n(R) = \sqrt{\frac{2}{b-a}} \text{sen} \left[ \frac{n\pi(R-a)}{b-a} \right]$ :

$$\begin{aligned}
\frac{\partial^2 \phi_n(R_i)}{\partial R_i^2} &= \sqrt{\frac{2}{b-a}} \frac{d}{dR} \left[ \text{sen} \left( \frac{n\pi(R_i-a)}{b-a} \right) \right] \\
&= \sqrt{\frac{2}{b-a}} \frac{n\pi}{b-a} \cos \left[ \frac{n\pi(R_i-a)}{b-a} \right] \frac{\partial^2 \phi_n(R_i)}{\partial R_i^2} \\
&= \sqrt{\frac{2}{b-a}} \frac{n\pi}{b-a} \frac{d}{dR} \left[ \cos \left( \frac{n\pi(R_i-a)}{b-a} \right) \right]
\end{aligned} \tag{B.11}$$

Substituindo  $\frac{\partial^2 \phi_n(R_i)}{\partial R_i^2}$  em  $T_{ij}$ , tem-se:

$$\begin{aligned}
T_{ij} &= -\frac{\hbar^2 (b-a)}{2\mu N} \sum_{n=1}^{N-1} \left[ -\sqrt{\frac{2}{b-a}} \left( \frac{n\pi}{b-a} \right)^2 \text{sen} \left( \frac{n\pi(R_i-a)}{b-a} \right) \right] \\
&\quad \left[ \sqrt{\frac{2}{b-a}} \text{sen} \left( \frac{n\pi(R_j-a)}{b-a} \right) \right] \\
&= \frac{\hbar^2 (b-a)}{2\mu N} \frac{2}{(b-a)} \left( \frac{\pi}{b-a} \right)^2 \sum_{n=1}^{N-1} n^2 \text{sen} \left( \frac{n\pi(R_i-a)}{b-a} \right) \text{sen} \left( \frac{n\pi(R_j-a)}{b-a} \right) \\
&= \frac{\hbar^2}{N\mu} \left( \frac{\pi}{b-a} \right)^2 \sum_{n=1}^{N-1} n^2 \text{sen} \left( \frac{n\pi(R_i-a)}{b-a} \right) \text{sen} \left( \frac{n\pi(R_j-a)}{b-a} \right).
\end{aligned} \tag{B.12}$$

Podemos ainda reescrever o termo interno dos senos da seguinte forma:

$$\begin{aligned}
\frac{R_i-a}{b-a} &= \frac{i}{N} \\
\frac{R_j-a}{b-a} &= \frac{j}{N}.
\end{aligned} \tag{B.13}$$

Desse modo,

$$T_{ij} = \frac{\hbar^2}{N\mu} \left( \frac{\pi}{b-a} \right)^2 \sum_{n=1}^{N-1} n^2 \text{sen} \left( \frac{n\pi i}{N} \right) \text{sen} \left( \frac{n\pi j}{N} \right). \tag{B.14}$$

A equação (B.14) é a equação que fornece os elementos matriciais da energia cinética através do método de DVR para um caso geral de  $i$  e  $j$ . A seguir será apresentado o desenvolvimento matemático para o caso  $i \neq j$  de modo a obter uma equação mais facilmente programada e resolvida em computação.

Diante do exposto, primeiro faremos uma mudança de um produto de senos para cossenos:

$$\text{sen} \left( \frac{n\pi j}{N} \right) \text{sen} \left( \frac{n\pi i}{N} \right) = \frac{1}{2} [\cos(nA) - \cos(nB)], \quad (\text{B.15})$$

agora vamos inserí-la na eq.(B.14):

$$T_{ij} = \frac{\hbar^2}{N\mu} \left( \frac{\pi}{b-a} \right)^2 \sum_{n=1}^{N-1} n^2 \left[ \frac{1}{2} \left( \cos \left( \frac{n\pi(i-j)}{N} \right) - \cos \left( \frac{n\pi(i+j)}{N} \right) \right) \right]. \quad (\text{B.16})$$

Façamos ainda a seguinte substituição para reduzir o tamanho dos termos a serem carregados:

$$\cos \frac{\pi(j-i)}{N} = \cos(nA) \quad (\text{B.17})$$

$$\cos \frac{\pi(j+i)}{N} = \cos(nB). \quad (\text{B.18})$$

Assim, a expressão pode ser reescrita como:

$$T_{ij} = \frac{\hbar^2}{2N\mu} \left( \frac{\pi}{b-a} \right)^2 \sum_{n=1}^{N-1} n^2 \cos(nA) - n^2 \cos(nB). \quad (\text{B.19})$$

A partir disso, vamos encontrar uma relação de substituição entre  $\cos(nA)$  e uma função exponencial.

Como somar  $N-1$  termos de cosseno manualmente é desagradável, então podemos tentar reescrever esses termos por um termo que sabemos somar. Para isso, vamos usar a função exponencial que pode ser reescrita em função de seno e cosseno da seguinte forma:

$$e^{inA} = \cos(nA) + i \text{sen}(nA), \quad (\text{B.20})$$

ou ainda

$$\sum_{n=1}^{N-1} e^{inA} = \sum_{n=1}^{N-1} \cos(nA) + i \sum_{n=1}^{N-1} \sin(nA). \quad (\text{B.21})$$

Se observarmos somente a parte real da exponencial teremos:

$$\text{Re} \sum_{n=1}^{N-1} e^{inA} = \sum_{n=1}^{N-1} \cos(nA). \quad (\text{B.22})$$

Derivando duas vezes a função exponencial em relação a A teremos:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \text{Re} \sum_{n=1}^{N-1} e^{inA}}{\partial A} &= \frac{\partial \sum_{n=1}^{N-1} \cos(nA)}{\partial A} = \sum_{n=1}^{N-1} n \cos(nA) \\ \frac{\partial^2 \text{Re} \sum_{n=1}^{N-1} e^{inA}}{\partial A^2} &= \frac{\partial \sum_{n=1}^{N-1} \cos(nA)}{\partial A^2} = \sum_{n=1}^{N-1} n^2 \cos(nA). \end{aligned} \quad (\text{B.23})$$

Logo,

$$\frac{\partial^2 \text{Re} \sum_{n=1}^{N-1} e^{inA}}{\partial A^2} = \sum_{n=1}^{N-1} -n^2 \cos(nA). \quad (\text{B.24})$$

e analogamente

$$\frac{\partial^2 \text{Re} \sum_{n=1}^{N-1} e^{inB}}{\partial B^2} = \sum_{n=1}^{N-1} -n^2 \cos(nB). \quad (\text{B.25})$$

Assim, a expressão (B.19) se torna:

$$T_{ij} = \frac{\hbar^2}{2N\mu} \left( \frac{\pi}{b-a} \right)^2 \left[ -\frac{\partial^2 \text{Re} \sum_{n=1}^{N-1} e^{inA}}{\partial A^2} + \frac{\partial^2 \text{Re} \sum_{n=1}^{N-1} e^{inB}}{\partial B^2} \right]. \quad (\text{B.26})$$

Agora, vamos somar os  $N - 1$  termos da parte real da exponencial. O somatório dos  $N - 1$  termos da parte real da função exponencial  $e^{inA}$  é dado por:

$$S_n = \frac{a_1(q^n - 1)}{q - 1} \quad (\text{B.27})$$

onde,

$$a_1 = e^{inA}$$

, para  $n = 1$  temos  $a_1 = e^{iA}$

$$a_2 = e^{inA} \quad (\text{B.28})$$

, para  $n = 2$  temos  $a_2 = e^{2iA}$ , portanto,

$$q = \frac{a_2}{a_1} = \frac{e^{2iA}}{e^{iA}} = e^{iA}. \quad (\text{B.29})$$

Assim,

$$\begin{aligned} S_{N-1} &= \frac{e^{iA}(e^{iAN-1} - 1)}{e^{iA} - 1} = \frac{e^{iAN} - e^{iA}}{e^{iA} - 1} \\ &= \frac{e^{iAN} - e^{iA}}{e^{\frac{iA}{2}}(e^{\frac{iA}{2}} - e^{-\frac{iA}{2}})} = e^{-\frac{iA}{2}} \left( \frac{e^{iAN} - e^{iA}}{e^{\frac{iA}{2}} - e^{-\frac{iA}{2}}} \right) \\ &= \frac{e^{iA(N-\frac{1}{2})} - e^{\frac{iA}{2}}}{e^{\frac{iA}{2}} - e^{-\frac{iA}{2}}}. \end{aligned} \quad (\text{B.30})$$

Dado que:

$$e^{iy} = \cos(y) + i\text{sen}(y) \quad (\text{B.31})$$

e

$$\text{sen}(x) = \frac{e^{ix} - e^{-ix}}{2i}, \quad (\text{B.32})$$

que nos dá

$$2i\text{sen}(x) = e^{ix} - e^{-ix}. \quad (\text{B.33})$$

Além disso, seja  $y_1 = iA \left( \frac{n-1}{2} \right)$ ,  $y_2 = \frac{iA}{2}$  e  $x = \frac{iA}{2}$ , temos que:

$$\begin{aligned} S_{N-1} &= \frac{e^{iA(N-\frac{1}{2})} - e^{\frac{iA}{2}}}{e^{\frac{iA}{2}} - e^{-\frac{iA}{2}}} = \frac{e^{iy_1} - e^{iy_2}}{e^{ix} - e^{-ix}} \\ &= \frac{[\cos(A(N - \frac{1}{2})) + i\text{sen}(A(N - \frac{1}{2})) - (\cos(\frac{A}{2}) + i\text{sen}(\frac{A}{2}))]}{2i\text{sen}(\frac{A}{2})}. \end{aligned} \quad (\text{B.34})$$

Multiplicando a expressão acima por  $\frac{i}{i}$  tem-se:

$$S_{N-1} = \frac{icos(A(N - \frac{1}{2})) + sen(A(N - \frac{1}{2})) - icos(\frac{A}{2}) - sen(\frac{A}{2})}{2sen(\frac{A}{2})}. \quad (B.35)$$

Se tomarmos a parte real deste somatório teremos:

$$S_{N-1} = \frac{sen(AN - \frac{A}{2}) - sen(\frac{A}{2})}{2sen(\frac{A}{2})} = -\frac{1}{2} + \frac{1}{2} \frac{sen(AN - \frac{A}{2})}{sen(\frac{A}{2})}. \quad (B.36)$$

Dessa forma,

$$Re \sum_{n=1}^{N-1} e^{inA} = -\frac{1}{2} + \frac{1}{2} \frac{sen(AN - \frac{A}{2})}{sen(\frac{A}{2})}. \quad (B.37)$$

Por conseguinte,

$$Re \sum_{n=1}^{N-1} e^{inB} = -\frac{1}{2} + \frac{1}{2} \frac{sen(BN - \frac{B}{2})}{sen(\frac{B}{2})}. \quad (B.38)$$

Sendo assim, calcularemos a derivada segunda de  $Re \sum_{n=1}^{N-1} e^{inA}$  e  $Re \sum_{n=1}^{N-1} e^{inB}$  em função de A e B respectivamente:

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 Re \sum_{n=1}^{N-1} e^{inA}}{\partial A^2} &= \frac{\partial}{\partial A} \left[ \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial A} \left( -1 + \frac{sen(AN - \frac{A}{2})}{sen(\frac{A}{2})} \right) \right] \\ &= \frac{\partial}{\partial A} \left[ \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial A} \left( \frac{sen(AN - \frac{A}{2})}{sen(\frac{A}{2})} \right) \right]. \end{aligned} \quad (B.39)$$

Aplicando a identidade trigonométrica  $sen(x-y) = sen(x)cos(y) - sen(y)cos(x)$  ao caso, obtemos:

$$sen\left(AN - \frac{A}{2}\right) = sen(AN)cos\left(\frac{A}{2}\right) - sen\left(\frac{A}{2}\right)cos(AN) \quad (B.40)$$

Que resulta em:

$$\begin{aligned} \frac{\operatorname{sen}\left(AN - \frac{A}{2}\right)}{\operatorname{sen}\left(\frac{A}{2}\right)} &= \frac{\operatorname{sen}(AN)\cos\left(\frac{A}{2}\right) - \operatorname{sen}\left(\frac{A}{2}\right)\cos(AN)}{\operatorname{sen}\left(\frac{A}{2}\right)} \\ &= \operatorname{sen}(A)\cotg\left(\frac{A}{2}\right) - \cos(AN) \end{aligned} \quad (\text{B.41})$$

Calculando as derivadas de (B.39):

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial A} \left[ \frac{\operatorname{sen}\left(AN - \frac{A}{2}\right)}{\operatorname{sen}\left(\frac{A}{2}\right)} \right] &= \frac{\partial}{\partial A} \left( \operatorname{sen}(A)\cotg\left(\frac{A}{2}\right) - \cos(AN) \right) \\ &= \left[ N\cos(AN)\cotg\left(\frac{A}{2}\right) - \frac{1}{2}\operatorname{sen}(A)\operatorname{cosec}^2\left(\frac{A}{2}\right) \right] + N\operatorname{sen}(A), \end{aligned} \quad (\text{B.42})$$

dessa forma,

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial A} \left[ \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial A} \frac{\operatorname{sen}\left(AN - \frac{A}{2}\right)}{\operatorname{sen}\left(\frac{A}{2}\right)} \right] &= \\ = \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial A} \left[ \left[ N\cos(AN)\cotg\left(\frac{A}{2}\right) - \frac{1}{2}\operatorname{sen}(A)\operatorname{cosec}^2\left(\frac{A}{2}\right) \right] + N\operatorname{sen}(A) \right] & \\ = \frac{1}{2} \left[ \left( -N^2\operatorname{sen}(A)\cotg\left(\frac{A}{2}\right) - \frac{N}{2}\cos(AN)\operatorname{cosec}^2\left(\frac{A}{2}\right) \right) + \right. & \\ \left( -\frac{N}{2}\cos(AN)\operatorname{cosec}^2\left(\frac{A}{2}\right) + \operatorname{sen}(A)\operatorname{cosec}^2\left(\frac{A}{2}\right)\cotg\left(\frac{A}{2}\right) \right) & \\ \left. + N^2\cos(AN) \right]. & \end{aligned} \quad (\text{B.43})$$

Sabendo que  $AN = \pi(i + j)$  onde  $i$  e  $j$  são inteiros, então  $\operatorname{sen}(AN) = 0$ , pois  $AN = \dots, -2\pi, -\pi, 0, \pi, 2\pi, \dots$  e  $\cos(AN) = \pm 1$ , de tal modo que  $\cos(AN) = (-1)^{(i-j)}$ . Diante disso, temos:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial A} \left[ \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial A} \frac{\operatorname{sen}\left(AN - \frac{A}{2}\right)}{\operatorname{sen}\left(\frac{A}{2}\right)} \right] &= \frac{1}{2} \left[ -N\cos(AN)\operatorname{cosec}^2\left(\frac{A}{2}\right) + N^2\cos(AN) \right] \\ &= \frac{1}{2} N\cos(AN) \left[ \operatorname{cosec}^2\left(\frac{A}{2}\right) + N \right] = \frac{1}{2} N(-1)^{(i-j)} \left[ -\operatorname{cosec}^2\left(\frac{A}{2}\right) + N \right]. \end{aligned} \quad (\text{B.44})$$

De forma análoga, temos

$$\frac{\partial}{\partial B} \left[ \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial B} \frac{\text{sen} \left( BN - \frac{B}{2} \right)}{\text{sen} \left( \frac{B}{2} \right)} \right] = \frac{1}{2} N (-1)^{(i-j)} \left[ -\text{cossec}^2 \left( \frac{B}{2} \right) + N \right]. \quad (\text{B.45})$$

Assim, a expressão original (B.14) dos elementos da matriz energia cinética obtidos através do método DVR que se encontrava em função de um produto de senos, foi reescrita numa soma de cossenos (B.19) e posteriormente num somatório da parte real da função exponencial (B.26) e pode ser reescrita como:

$$\begin{aligned} T_{ij} &= \frac{\hbar^2}{2N\mu} \left( \frac{\pi}{b-a} \right)^2 \left[ -\frac{\partial^2 \text{Re} \sum_{n=1}^{N-1} e^{inA}}{\partial A^2} + \frac{\partial^2 \text{Re} \sum_{n=1}^{N-1} e^{inB}}{\partial B^2} \right] \quad (\text{B.46}) \\ &= \frac{\hbar^2}{2N\mu} \left( \frac{\pi}{b-a} \right)^2 \left[ -\left[ \frac{1}{2} N (-1)^{(i-j)} \left( -\text{cossec}^2 \left( \frac{A}{2} \right) + N \right) \right] \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{2} N (-1)^{(i-j)} \left( -\text{cossec}^2 \left( \frac{B}{2} \right) + N \right) \right] \\ &= \frac{\hbar^2}{2N\mu} \left( \frac{\pi}{b-a} \right)^2 \left( \frac{N(-1)^{(i-j)}}{2} \right) \left[ \left( \text{cossec}^2 \left( \frac{A}{2} \right) + N \right) \right. \\ &\quad \left. - \left( \text{cossec}^2 \left( \frac{B}{2} \right) + N \right) \right] \\ &= \frac{\hbar^2}{2\mu} \left( \frac{\pi}{b-a} \right)^2 \left( \frac{(-1)^{(i-j)}}{2} \right) \left[ \frac{1}{\text{sen}^2 \left( \frac{A}{2} \right)} - \frac{1}{\text{sen}^2 \left( \frac{B}{2} \right)} \right] \\ &= \frac{\hbar^2}{2\mu} \left( \frac{\pi}{b-a} \right)^2 \left( \frac{(-1)^{(i-j)}}{2} \right) \left[ \frac{1}{\text{sen}^2 \left( \frac{\pi(i-j)}{2N} \right)} - \frac{1}{\text{sen}^2 \left( \frac{\pi(i+j)}{2N} \right)} \right]. \end{aligned}$$

Com a expressão acima pode-se calcular os elementos fora da diagonal da matriz energia cinética obtida através do método DVR. Para o caso em que  $i = j$ , elementos da diagonal principal, podemos partir da expressão (B.14) de modo que teremos:

$$\begin{aligned} T_{ij} &= \frac{\hbar^2}{N\mu} \left( \frac{\pi}{b-a} \right)^2 \sum_{n=1}^{N-1} n^2 \text{sen} \left( \frac{n\pi i}{N} \right) \text{sen} \left( \frac{n\pi j}{N} \right) \quad (\text{B.47}) \\ &= \frac{\hbar^2}{N\mu} \left( \frac{\pi}{b-a} \right)^2 \sum_{n=1}^{N-1} n^2 \text{sen}^2(nA). \end{aligned}$$

Dado a relação trigonométrica:

$$\text{sen}^2(x) = \frac{1}{2}(1 - \cos(2x)), \quad (\text{B.48})$$

aplicando à equação (B.47) tem-se

$$\begin{aligned} T_{ii} &= \frac{\hbar^2}{N\mu} \left( \frac{\pi}{b-a} \right)^2 \sum_{n=1}^{N-1} n^2 [1 - \cos(2nA)] \\ &= \frac{\hbar^2}{N\mu} \left( \frac{\pi}{b-a} \right)^2 \left[ \sum_{n=1}^{N-1} n^2 - \sum_{n=1}^{N-1} n^2 \cos(2nA) \right] \end{aligned} \quad (\text{B.49})$$

O termo  $\sum_{n=1}^{N-1} n^2 \cos(2nA)$ , já foi calculado de forma análoga nos procedimentos anteriores da determinação dos elementos fora da diagonal principal da matriz energia cinética obtida através do método DVR e vale  $\frac{N}{2} [\text{cosec}^2(A) - N]$ .

O somatório dos  $N - 1$  termos de  $n^2$  é dado pela expressão fechada:

$$\sum_{n=1}^{N-1} n^2 = \frac{(2N-1)N(N-1)}{6}. \quad (\text{B.50})$$

A equação (B.49) torna-se, com as substituições dos dois termos que contém somatórios:

$$\begin{aligned} T_{ii} &= \frac{\hbar^2}{N\mu} \left( \frac{\pi}{b-a} \right)^2 \left[ \frac{(2N-1)N(N-1)}{6} - \frac{N(\text{cosec}^2(A) - N)}{2} \right] \\ &= \frac{\hbar^2}{N\mu} \left( \frac{\pi}{b-a} \right)^2 \left[ \frac{(2N-1)(N-1)}{3} - (\text{cosec}^2(A) - N) \right] \\ &= \frac{\hbar^2}{\mu} \left( \frac{\pi}{b-a} \right)^2 \frac{1}{2} \left[ \frac{2N^2 - 3N + 1}{3} - \text{cosec}^2(A) + N \right] \\ &= \frac{\hbar^2}{\mu} \left( \frac{\pi}{b-a} \right)^2 \frac{1}{2} \left[ \frac{2N^2 - 3N + 1}{3} + \frac{3N}{3} - \text{cosec}^2\left(\frac{\pi i}{N}\right) + N \right] \\ &= \frac{\hbar^2}{\mu} \left( \frac{\pi}{b-a} \right)^2 \frac{1}{2} \left[ \frac{2N^2 - 3N + 1}{3} + \frac{3N}{3} - \text{cosec}^2\left(\frac{\pi i}{N}\right) \right] \\ &= \frac{\hbar^2}{\mu} \left( \frac{\pi}{b-a} \right)^2 \frac{1}{2} \left[ \frac{2N^2 + 1}{3} - \frac{1}{\text{sen}^2\left(\frac{\pi i}{N}\right)} \right]. \end{aligned} \quad (\text{B.51})$$

Diante dos cálculos apresentados, os elementos da diagonal principal são dados por:

$$T_{ii} = \frac{\hbar^2}{\mu} \left( \frac{\pi}{b-a} \right)^2 \frac{1}{2} \left[ \frac{2N^2+1}{3} - \frac{1}{\text{sen}^2\left(\frac{\pi i}{N}\right)} \right], \quad (\text{B.52})$$

e os elementos fora da diagonal principal são

$$T_{ij} = \frac{\hbar^2}{2\mu} \left( \frac{\pi}{b-a} \right)^2 \left( \frac{(-1)^{(i-j)}}{2} \right) \left[ \frac{1}{\text{sen}^2\left(\frac{\pi(i-j)}{2N}\right)} - \frac{1}{\text{sen}^2\left(\frac{\pi(i+j)}{2N}\right)} \right]. \quad (\text{B.53})$$