

Universidade de Brasília

Instituto de Física

**Cálculo das Energias e Constantes Espectroscópicas Rovibracionais do
Sistema H_2^+ nos estados eletrônicos excitados $7j\sigma$, $8j\sigma$, $8k\sigma$, $7i\pi$ e $7j\pi$**

THIAGO ALEXANDRE MELO MATHEUS

Brasília

2008

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA

INSTITUTO DE FÍSICA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**Cálculo das Energias e Constantes Espectroscópicas Rovibracionais do
Sistema H_2^+ nos estados eletrônicos excitados $7j\sigma$, $8j\sigma$, $8k\sigma$, $7i\Pi$ e $7j\Pi$**

Por

THIAGO ALEXANDRE MELO MATHEUS

Brasília, agosto de 2008

THIAGO ALEXANDRE MELO MATHEUS

**CÁLCULO DAS ENERGIAS E CONSTANTES
ESPECTROSCÓPICAS ROVIBRACIONAIS DO SISTEMA H_2^+ NOS
ESTADOS ELETRÔNICOS EXCITADOS $7j\sigma$, $8j\sigma$, $8k\sigma$, $7i\Pi$ e $7j\Pi$**

Dissertação apresentada ao Instituto de Física da
Universidade de Brasília, como requisito para
obtenção do título de mestre em Física.

Orientador

Prof. Dr. Ricardo Gargano

Co-orientador

Prof. Dr. Joaquim José Soares Neto

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA

INSTITUTO DE FÍSICA

Brasília, agosto de 2008

**CÁLCULO DAS ENERGIAS E CONSTANTES
ESPECTROSCÓPICAS ROVIBRACIONAIS DO SISTEMA H_2^+ NOS
ESTADOS ELETRÔNICOS EXCITADOS $7j\sigma$, $8j\sigma$, $8k\sigma$, $7i\pi$ e $7j\pi$**

Por

Thiago Alexandre Melo Matheus

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

Aprovada por:

Prof. Dr. Ricardo Gargano

(Orientador) – IF/UnB

Prof. Dr. Antônio Luciano de Almeida Fonseca

IF/UnB

Prof. Dr. José Roberto Politi

IQ/UnB

Prof. Dr. Vanessa Carvalho de Andrade

Coordenadora de Pós - Graduação

Instituto de Física

Aos meus pais.

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais e minhas irmãs, pelo incentivo dado em todos momentos.

À minha amada, Paula, pelo carinho e paciência sempre transmitidos e, principalmente, pelo apoio dado em todos os momentos dessa longa jornada.

Ao meu orientador, Professor Gargano, pela orientação, pelo apoio, pela paciência e, principalmente, pela amizade durante a realização deste trabalho.

Aos grandes amigos, sempre presentes, Thiago e Camilla.

Ao Professor Joaquim José Soares Neto, pela convivência, amizade e incentivo, que foram fundamentais na construção de minha formação como Físico.

A todos professores e servidores do Instituto de Física, em especial aos professores Pedroza, Maluf, Vanessa e Célia Maria

Aos amigos de curso, Naila, Fábio (Japonês), Karina, Dinei, Gabi, Fernando, Fábio, Lucas, Vivi, Pedro, Míriam, Bruno, Ednardo, Alessandra, Maíra, Álvaro, Marcelo e Fleury.

À CAPES, pela bolsa de estudos que permitiu a realização desta pesquisa.

A todos aqueles que, de um modo ou de outro, contribuíram para a realização deste trabalho.

RESUMO

O principal objetivo desse trabalho é a obtenção das constantes espectroscópicas rovibracionais para o íon molecular H_2^+ nos estados eletrônicos excitados $7j\sigma$, $8j\sigma$, $8k\sigma$, $7i\Pi$ e $7j\Pi$. As energias eletrônicas do H_2^+ foram encontradas via solução da equação de Hamilton-Jacobi. As curvas de energia potencial geradas pelas energias eletrônicas foram ajustadas através de Funções de Rydberg Generalizadas. Após a obtenção destas formas analíticas, as constantes espectroscópicas rovibracionais dos estados eletrônicos em estudo foram calculadas através da utilização de dois procedimentos distintos. No primeiro, as constantes rovibracionais são determinadas combinando as soluções da equação de Schrödinger nuclear e uma equação espectroscópica. O segundo refere-se ao método de Dunham. Todos resultados obtidos para o sistema H_2^+ nos estados eletrônicos estudados concordam com os valores teóricos encontrados na literatura.

ABSTRACT

The central objective of this work is the obtention of the rovibrational spectroscopic constants of the H_2^+ molecular ion in the excited electronic states $7j\sigma$, $8j\sigma$, $8k\sigma$, $7i\Pi$ and $7j\Pi$. The H_2^+ electronic energies were found from the solution of the Hamilton-Jacobi equation. The potential energy curve generated by electronic energies were fitted using the Extended Rydberg Functions. After the obtention of these analytical forms, the rovibrational spectroscopic constants from the studied states were calculated by two different procedures. In the first, constants energies were determined combining the solution of the nuclear Schrodinger equation and a empirical spectroscopic equation. The second refers to the Dunham method. All the obtained values for the H_2^+ system in the studied electronic states are in good agreement with the theoretical values found in literature.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1
2	O SISTEMA MOLECULAR	4
2.1	Aproximação de Born-Oppenheimer	6
3	O PROBLEMA ELETRÔNICO	11
3.1	Superfícies de Energia Potencial	12
3.2	As Equações de Hamilton-Jacobi	14
3.3	Método de Powell	16
3.4	Função de Rydberg	18
4	EQUAÇÃO DE SCHRÖDINGER NUCLEAR	20
4.1	Problema de dois corpos (Caso clássico)	21
4.2	Escolha das Funções de Base para Resolução da Equação de Schrödinger Nuclear	32
4.3	O Método de Representação da Variável Discreta (DVR)	34

4.4	Método DVR com Pontos Igualmente Espaçados	39
5	PROPRIEDADES ESPECTROSCÓPICAS ROVIBRACIONAIS	42
5.1	Espectro Rotacional	42
5.2	Espectro Vibracional	44
5.3	Espectro Rovibracional	47
5.4	Método de Dunham	50
6	RESULTADOS E DISCUSSÕES	52
6.1	Estado Eletrônico Excitado - $7j\sigma$	55
6.2	Estado Eletrônico Excitado - $8j\sigma$	62
6.3	Estado Eletrônico Excitado - $8k\sigma$	66
6.4	Estado Eletrônico Excitado - $7i\pi$	70
6.5	Estado Eletrônico Excitado - $8j\pi$	74
7	CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	78
	REFERÊNCIAS	80

LISTA DE TABELAS

6.1	Parâmetros ajustados para as funções de Rydberg Generalizadas - $7j\sigma$	55
6.2	Energias Rovibracionais (em hartree) do H_2^+ para o estado excitado $7j\sigma$	58
6.3	Constantes Espectroscópicas Rovibracionais do estado excitado $7j\sigma$	59
6.4	Constantes Espectroscópicas Rovibracionais do estado $7j\sigma$ obtidas via método de Dunham	60
6.5	Parâmetros ajustados para as funções de Rydberg Generalizadas - $8j\sigma$	61
6.6	Energias Rovibracionais (em hartree) do H_2^+ para o estado excitado $8j\sigma$	64
6.7	Constantes Espectroscópicas Rovibracionais do estado excitado $8j\sigma$	64
6.8	Constantes Espectroscópicas Rovibracionais do estado $8j\sigma$ obtidas via método de Dunham	65
6.9	Parâmetros ajustados para as funções de Rydberg Generalizadas - $8k\sigma$	66
6.10	Energias Rovibracionais (em hartree) do H_2^+ para o estado excitado $8k\sigma$	68
6.11	Constantes Espectroscópicas Rovibracionais do estado excitado $8k\sigma$	68
6.12	Constantes Espectroscópicas Rovibracionais do estado $8k\sigma$ obtidas via método de Dunham	69
6.13	Parâmetros ajustados para as funções de Rydberg Generalizadas - $7i\pi$	70

6.14	Energias Rovibracionais (em hartree) do H_2^+ para o estado excitado $7i\pi$	72
6.15	Constantes Espectroscópicas Rovibracionais do estado excitado $7i\pi$	72
6.16	Constantes Espectroscópicas Rovibracionais do estado $7i\pi$ obtidas via método de Dunham	73
6.17	Parâmetros ajustados para as funções de Rydberg Generalizadas - $8j\pi$	74
6.18	Energias Rovibracionais (em hartree) do H_2^+ para o estado excitado $8j\pi$	76
6.18	Constantes Espectroscópicas Rovibracionais do estado excitado $8j\pi$	76
6.20	Constantes Espectroscópicas Rovibracionais do estado $8j\pi$ obtidas via método de Dunham	77

LISTA DE FIGURAS

2.1	Sistema molecular de N elétrons e M núcleos	4
4.1	Sistema molecular diatômico	21
4.2	Sistema de coordenadas com origem fixa no centro de massa da molécula	26
6.1	Curvas de energia potencial dos cinco estados eletrônicos excitados do H_2^+ que foram estudados	54
6.2	Curva de energia potencial do estado eletrônico excitado $7j\sigma$	57
6.3	Curva de energia potencial do estado eletrônico excitado $8j\sigma$	63
6.4	Curva de energia potencial do estado eletrônico excitado $8k\sigma$	67
6.5	Curva de energia potencial do estado eletrônico excitado $7i\pi$	71
6.6	Curva de energia potencial do estado eletrônico excitado $8j\pi$	75

CAPÍTULO 1

Introdução

A física atômica e molecular representa um importante ramo da física e suas aplicações estendem-se por várias áreas de conhecimento, como química, biologia, geologia, farmacologia e medicina. Entre as várias aplicações, algumas se destacam: a simulação computacional com objetivo de estudar extensas cadeias protéicas, a simulação na área de reações químicas, o estudo das propriedades de biomoléculas, o estudo da dinâmica ambiental de elementos em processos geológicos, aplicações na física de lasers e óptica não-linear e até mesmo na odontologia, onde a física atômica e molecular apresenta aplicações como o estudo da deposição de elementos traço nos dentes humanos. Enfim, inúmeras são as contribuições da física atômica e molecular para o avanço da ciência e tecnologia.

Como se sabe, o íon molecular H_2^+ é formado por um elétron e dois prótons; logo, é o íon molecular mais simples encontrado na natureza. Assim como o átomo de hidrogênio serve como modelo para o estudo de átomos com muitos elétrons, o íon molecular H_2^+ serve como ponto de partida para a compreensão de moléculas diatômicas com uma estrutura eletronicamente mais complexa. Esta é uma grande motivação para estudar-se detalhadamente as propriedades desta molécula ionizada. No presente trabalho, será realizado um estudo das propriedades dinâmicas do íon molecular H_2^+ nos estados eletrônicos excitados $7i\pi$, $7j\sigma$, $8i\pi$, $8j\pi$ e $8k\pi$, a partir da determinação de suas constantes espectroscópicas rovibracionais .

No capítulo 2 é apresentado o desenvolvimento do problema molecular envolvendo sua separação, através da Aproximação de Born-Oppenheimer (ABO), em dois outros problemas: um eletrônico e outro nuclear. A essência da ABO está no fato de que o elétron é muito menos massivo que os dois núcleos e, assim, é razoável pensar que, para pequenas perturbações na configuração nuclear, a nuvem eletrônica se reorganiza instantaneamente. Logo, a ABO permite o desacoplamento entre os problemas eletrônico (no qual os núcleos encontram-se fixos) e nuclear (em que considera-se um potencial efetivo que é solução do problema eletrônico).

No terceiro capítulo, são abordados os aspectos teóricos associados à resolução do problema eletrônico em estudo, tais como o conceito de Curva de Energia Potencial. Neste trabalho a equação de Schrödinger eletrônica não foi resolvida, mas foram utilizadas soluções obtidas através da resolução das equações de Hamilton-Jacobi. Assim, neste capítulo é apresentada uma breve introdução sobre este método. É discutida também a utilização de formas analíticas, como a Função de Rydberg Generalizada, e métodos de ajuste para CEP's, em particular o Método de Powell.

O estudo do movimento nuclear é realizado no capítulo 4. Esse movimento pode ser representado por um problema de dois corpos; todavia, através de uma nova representação, é possível reduzir o problema de dois corpos ao problema de um único corpo de massa reduzida μ que contém os movimentos de vibração e rotação intrínsecos à molécula. Assim, é possível reduzir o problema da molécula ionizada de H_2^+ , que é um problema de três corpos, ao problema de um único corpo, admitindo solução exata. Foi utilizado o método da Variável Discreta (DVR) para a solução da equação de Schrödinger nuclear.

No capítulo 5 são apresentadas as duas metodologias distintas utilizadas para o cálculo das constantes espectroscópicas rovibracionais. Na primeira combina-se a expressão

das energias obtidas por meio da solução da equação de Schrödinger nuclear via método DVR, montando um sistema de equações que envolvem transições entre os estados rovibracionais excitados e o fundamental. Assim, a solução deste sistema fornece expressões para as constantes espectroscópicas. A segunda metodologia consiste em utilizar o método de Dunham, que utiliza as derivadas segunda, terceira e quarta da forma analítica ajustada, para o cálculo das mesmas constantes.

São apresentados e discutidos, no capítulo 6, os resultados para os níveis de energia rovibracionais e para as constantes espectroscópicas rovibracionais de cada um dos estados eletrônicos obtidos pelos dois métodos utilizados.

No sétimo e último capítulo dessa dissertação são apresentadas algumas conclusões a respeito dos resultados obtidos neste trabalho, além de perspectivas para trabalhos futuros.

CAPÍTULO 2

O Sistema Molecular

Considere um sistema molecular composto por N elétrons e M núcleos, onde são consideradas apenas interações coulombianas:

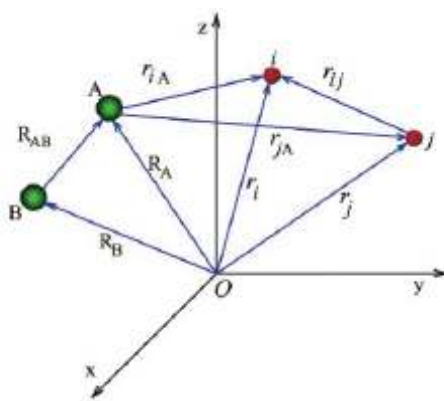


Figura 2.1: Sistema molecular de N elétrons e M núcleos, onde os índices A e B se referem aos núcleos e os índices i e j se referem aos elétrons, $R_{AB} = |R_A - R_B|$ é a distância entre os núcleos A e B , $r_{iA} = |r_i - R_A|$ é a distância entre o elétron i e o núcleo A e $r_{ij} = |r_i - r_j|$ é a distância entre os elétrons i e j .

O Hamiltoniano não-relativístico para esse sistema molecular será dado por:

$$\hat{H} = \hat{T}_e(\vec{r}) + \hat{T}_n(\vec{R}) + \hat{V}_n(\vec{R}) + \hat{V}_{ne}(\vec{r}, \vec{R}) + \hat{V}_e(\vec{r}), \quad (2.1)$$

onde \vec{r} representa o conjunto das coordenadas eletrônicas e \vec{R} representa o conjunto das coordenadas nucleares.

Cada operador desse Hamiltoniano, escrito em unidades atômicas ($\hbar = m_e = e = 1$), tem seu significado:

$$\hat{T}_e(\vec{r}) = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 \text{ representa o operador energia cinética dos elétrons;}$$

$$\hat{T}_n(\vec{R}) = -\sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 \text{ representa o operador energia cinética dos núcleos;}$$

$$\hat{V}_n(\vec{R}) = \sum_{A=1}^{M-1} \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \text{ representa a interação coulombiana entre os núcleos;}$$

$$\hat{V}_{ne} = -\sum_{A=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_A}{r_{iA}} \text{ representa a interação coulombiana entre os núcleos e elétrons;}$$

$$\hat{V}_e(\vec{r}) = \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \text{ representa a interação coulombiana entre os elétrons;}$$

Nessas expressões, M_A representa a massa do núcleo A, m_e é a massa de um elétron, Z_A é o número atômico do núcleo A e ∇_A^2 e ∇_i^2 correspondem, respectivamente, ao Laplaciano em relação às coordenadas do núcleo A e do elétron i. A interação coulombiana entre os núcleos e elétrons é forte, logo não pode ser desprezada, impossibilitando a separação do Hamiltoniano em uma parte eletrônica e outra nuclear. A equação de Schrödinger independente do tempo para essa molécula é dada por:

$$\hat{H} \Psi(\vec{r}, \vec{R}) = E \Psi(\vec{r}, \vec{R}), \quad (2.2)$$

onde $\Psi(\vec{r}, \vec{R})$ representa a função de onda do sistema molecular e E é a energia total da

molécula.

Ao substituir a equação (2.1) em (2.2) obtém-se:

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

Mesmo para os casos mais simples a equação (2.3) é muito difícil de ser resolvida sem a utilização de aproximações. Então, pode ser utilizada alguma que tente separar os movimentos eletrônicos e nucleares. Esta é a idéia da *Aproximação de Born-Oppenheimer*, que será discutida na próxima seção.

2.1 Aproximação de Born-Oppenheimer

Os núcleos são bem mais massivos que os elétrons, e por isso se movem mais lentamente. Para uma pequena perturbação na configuração nuclear pode-se considerar que a configuração eletrônica se reorganiza rapidamente. Isso possibilita realizar uma expansão adiabática na função de onda do sistema molecular:

$$\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = \phi(\vec{r}; \vec{R}) \psi(\vec{R}), \quad (2.4)$$

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

a função de onda nuclear, que descreve a dinâmica nuclear.

Substituindo a expressão (2.4) na equação (2.3), encontra-se:

$$\left[-\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 + \sum_{A=1}^{M-1} \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} - \sum_{A=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \right] \phi(\vec{r}; \vec{R}) \psi(\vec{R}) = E \phi(\vec{r}; \vec{R}) \psi(\vec{R}). \quad (2.5)$$

Logo:

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

O termo $\nabla_A^2 [\phi(\vec{r}; \vec{R}) \psi(\vec{R})]$ é responsável pelo acoplamento entre as dinâmicas eletrônica e nuclear, acoplamento este que traz dificuldades na resolução da equação (2.3).

Este termo pode ser reescrito como:

$$\nabla_A^2 [\phi(\vec{r}; \vec{R}) \psi(\vec{R})] = [\nabla_A^2 \phi(\vec{r}; \vec{R})] \psi(\vec{R}) + 2 [\vec{\nabla}_A \phi(\vec{r}; \vec{R}) \cdot \vec{\nabla}_A \psi(\vec{R})] + \phi(\vec{r}; \vec{R}) [\nabla_A^2 \psi(\vec{R})]. \quad (2.7)$$

De acordo com a expansão adiabática, para uma pequena mudança na configuração nuclear a função de onda se ajusta instantaneamente. Logo, pode-se considerar que $\phi(\vec{r}; \vec{R})$ varia bem lentamente com \vec{R} e é razoável considerar que:

$$\vec{\nabla}_A \phi(\vec{r}; \vec{R}) \approx \vec{0} \quad (2.9)$$

e

$$\nabla_A^2 \phi(\vec{r}; \vec{R}) \approx 0. \quad (2.10)$$

Conseqüentemente:

$$\nabla_A^2 [\phi(\vec{r}; \vec{R}) \psi(\vec{R})] \approx \phi(\vec{r}; \vec{R}) [\nabla_A^2 \psi(\vec{R})]. \quad (2.11)$$

Esta é a chamada Aproximação de Born-Oppenheimer. Substituindo (2.11) em (2.6), obtém-se:

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

Reorganizando os termos:

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

Realizando uma divisão por $\phi(\vec{r}; \vec{R}) \psi(\vec{R})$ em ambos os termos:

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

A igualdade (2.14) é satisfeita quando o seu segundo membro depender apenas de \vec{R} , logo:

$$\frac{1}{2\phi(\vec{r}; \vec{R})} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 [\phi(\vec{r}; \vec{R})] + \sum_{A=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_A}{r_{iA}} - \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} = -\varepsilon(\vec{R}). \tag{2.15}$$

e

$$\frac{-1}{\psi(\vec{R})} \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 \psi(\vec{R}) + \sum_{A=1}^{M-1} \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} - E = -\varepsilon(\vec{R}). \tag{2.16}$$

Após multiplicar a equação (2.15) por $\phi(\vec{r}; \vec{R})$ e a equação (2.16) por $\psi(\vec{R})$, obtém-se:

$$\left[\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + \sum_{A=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_A}{r_{iA}} - \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \right] \phi(\vec{r}; \vec{R}) = -\varepsilon(\vec{R}) \phi(\vec{r}; \vec{R}) \tag{2.17}$$

e

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

Assumindo que as posições dos núcleos estão fixas em uma configuração descrita por \vec{R}_a , encontra-se:

$$-\left[\frac{1}{2}\sum_{i=1}^N\nabla_i^2-\sum_{A=1}^M\sum_{i=1}^N\frac{Z_A}{r_{iA}}+\sum_{i=1}^{N-1}\sum_{j>i}^N\frac{1}{r_{ij}}\right]\phi(\vec{r};\vec{R}_a)=\varepsilon(\vec{R}_a)\phi(\vec{r};\vec{R}_a). \quad (2.19)$$

A equação (2.19) descreve o problema eletrônico e deve ser resolvida para cada configuração nuclear \vec{R}_a , fornecendo um conjunto de funções de onda eletrônicas e os respectivos valores de $\varepsilon(\vec{R})$. A partir da interpolação dos valores de $\varepsilon(\vec{R})$ é gerada uma função que pode ser substituída na equação (2.18), resultando em:

$$\left[-\sum_{A=1}^M\frac{1}{2M_A}\nabla_A^2+V(\vec{R})\right]\psi(\vec{R})=E\psi(\vec{R}), \quad (2.20)$$

onde

$$V(\vec{R})=\sum_{A=1}^{M-1}\sum_{B>A}^M\frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}+\varepsilon(\vec{R}). \quad (2.21)$$

A equação (2.21) é a equação de Schrödinger nuclear. Suas soluções descrevem os fenômenos da dinâmica molecular, dentre os quais os movimentos vibracional e rotacional, os estados meta-estáveis, o processo de fotodissociação e os espalhamentos elástico, inelástico e reativo de moléculas. A energia E inclui a energia eletrônica e a energia nuclear.

Nas próximas seções serão discutidos os métodos utilizados neste trabalho para resolução da equação de Schrödinger nos casos eletrônico e nuclear.

CAPÍTULO 3

O Problema Eletrônico

Como já foi visto anteriormente, a seguinte equação corresponde à equação de Schrödinger eletrônica:

$$\left[-\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \right] \phi(\vec{r}; \vec{R}_a) = \varepsilon(\vec{R}_a) \phi(\vec{r}; \vec{R}_a), \quad (3.1)$$

ou, de forma mais compacta:

$$\hat{H}_e \phi(\vec{r}; \vec{R}_a) = \varepsilon(\vec{R}_a) \phi(\vec{r}; \vec{R}_a). \quad (3.2)$$

A hamiltoniana eletrônica \hat{H}_e descreve o movimento dos elétrons sob a ação de um campo médio gerado pelos núcleos fixos. As energias $\varepsilon(\vec{R}_a)$ correspondem às energias eletrônicas do sistema para cada configuração nuclear.

A função de onda $\phi(\vec{r}; \vec{R}_a)$ dependerá explicitamente das coordenadas eletrônicas e parametricamente das coordenadas nucleares; logo, a equação (3.2) deve ser resolvida variando-se as coordenadas nucleares desde a região onde a interação é forte até a região de fraca interação. Geralmente este procedimento é realizado para um certo número de distâncias internucleares, obtendo-se um conjunto finito de energias eletrônicas e, a partir da interpolação destes valores, a função $\varepsilon(\vec{R}_a)$ é gerada. Esta função é chamada de Superfície de Energia Potencial (SEP), o que no caso de sistemas diatômicos é conhecido como Curvas

de Energia Potencial (CEP). Na próxima seção serão apresentadas técnicas de obtenção de formas analíticas para SEP's e CEP's.

3.1 Superfícies de Energia Potencial

A partir da separação da equação de Schrödinger independente do tempo, através da aproximação de Born-Oppenheimer, são obtidos dois problemas: um relacionado com a parte eletrônica e outro com a parte nuclear.

A equação de Schrödinger eletrônica descreve os movimentos dos elétrons para uma dada configuração nuclear. Cada uma dessas configurações gera uma solução da energia no estado eletrônico de interesse. As SEPs são construídas a partir de um conjunto formado por estas soluções e elas são normalmente funções analíticas multidimensionais com vários parâmetros ajustáveis. Tais parâmetros são ajustados de tal forma que a SEP reproduza da melhor forma possível os dados que caracterizam um determinado estado eletrônico do sistema molecular.

No entanto, a construção de uma SEP de um sistema molecular, a partir do cálculo de estrutura eletrônica, não é uma tarefa fácil. Para obtenção de uma SEP é necessário resolver a equação de Schrödinger eletrônica para várias configurações eletrônicas. Para isso, podem ser utilizados métodos de estrutura eletrônica como Hatree-Fock auto consistente e método CI [4]; método de aproximação de pares de elétrons acoplados CEPA [21]; método do campo auto-consistente no espaço ativo completo (CASSCF) [22]; CCSD [4]; entre outros.

As SEP's podem ser construídas através de dados empíricos, semi-empíricos ou *ab-initio*. Nos dois primeiros casos são utilizados dados experimentais na resolução da equação

de Schrödinger eletrônica. No terceiro caso a construção é feita em duas etapas: a solução *ab-initio* da equação de Schrödinger eletrônica do sistema para um conjunto de configurações nucleares e o ajuste destes pontos para uma função analítica que representa a interação do sistema para todas configurações nucleares.

Neste trabalho, a equação de Schrödinger eletrônica não foi resolvida para obtenção das energias eletrônicas do sistema, foram utilizados resultados anteriormente obtidos via solução das equações de Hamilton-Jacobi [19].

Para determinar uma forma funcional que descreva as interações do sistema é necessário fazer a escolha de uma função complexa e flexível que contenha um número suficiente de parâmetros ajustáveis que permitam representar as características nas diversas zonas das SEP's ou CEP's. A função deve reproduzir com exatidão tanto a região próxima à posição de equilíbrio quanto as regiões assintóticas do potencial, deve reproduzir com precisão informações teóricas e experimentais e deve ser consistente, apresentando um comportamento fisicamente aceitável nas regiões carentes de dados experimentais.

Após a escolha da forma analítica que descreverá a SEP ou CEP, é necessária a utilização de um método de ajuste para determinar os melhores parâmetros para cada superfície.

Nas próximas seções serão discutidas a utilização das equações de Hamilton Jacobi para solução de problemas moleculares e a aplicação do Método de Powell para o ajuste de funções, ambos métodos utilizados neste trabalho.

3.2 Equações de Hamilton-Jacobi

A partir da Teoria da Relatividade Especial é possível obter a solução de alguns problemas moleculares via equação de Hamilton-Jacobi. Seja a equação de movimento, conhecida como a equação de Hamilton-Jacobi, dada por:

$$c^2 \left(\vec{\pi}_a - \frac{q_a}{2c} \sum_{b \neq a} \vec{A}_{ab} \right)^2 - \left(H_a - \frac{q_a}{2} \sum_{b \neq a} \phi_{ab} \right)^2 + m_a^2 c^4 = 0; \quad a = 1, 2, \dots, N, \quad (3.3)$$

onde $(H_a, \vec{\pi}_a)$ e $(\phi_{ab}, \vec{A}_{ab})$ representam os momentos canônicos e os potenciais de interação escalar e vetor, respectivamente. As quantidades q_a e m_a referem-se à carga e à massa das partículas, respectivamente. A constante c é a velocidade da luz no vácuo.

Quantizando os operadores de quadrimomento canônico obtém-se:

$$(\hat{H}_a, \hat{\vec{\pi}}_a) = i\hbar \left(\frac{\varepsilon_a}{c\varepsilon} \frac{\partial}{\partial t}, \vec{\nabla}_a \right), \quad (3.4)$$

onde $\varepsilon_a = \langle \hat{H}_a \rangle$ e $\langle \hat{H} \rangle = \sum \varepsilon_a$ são as energias médias de cada partícula e energia total respectivamente.

Considere a aplicação dos operadores (3.3) sobre a função de onda $\Psi(\vec{r}, t)$:

$$\left[c^2 \left(i\hbar \vec{\nabla}_a - \frac{q_a}{2c} \sum_{b \neq a} \vec{A}_{ab} \right)^2 - \left(\frac{\varepsilon_a}{c\varepsilon} \frac{\partial}{\partial t} - \frac{q_a}{2} \sum_{b \neq a} \phi_{ab} \right)^2 + m_a^2 c^4 \right] \Psi = 0 \quad (3.5)$$

Associada à expressão (3.4) estão as equações de momento efetivo, que são definidas

como:

$$\vec{\pi}_a = \vec{p}_a + \frac{q_a}{2c} \sum_{b \neq a} \vec{A}_{ab} \quad (3.6)$$

Substituindo a equação (3.6) na equação (3.3) obtém-se a função Hamiltoniana:

$$H_a = \sqrt{p_a^2 c^2 + m_a^2 c^4} + \frac{q_a}{2} \sum_{b \neq a} \phi_{ab} \quad (3.7)$$

Nas soluções obtidas para este trabalho foi considerada a função $\Psi(r, t) = \Phi(r) e^{\frac{-iEt}{\hbar}}$ e $A_{ab} = 0$ obtendo-se:

$$\left[c^2 \hbar^2 \vec{\nabla}_a - \left(E_a - \frac{q_a}{2} \sum_{b \neq a} \phi_{ab} \right)^2 + m_a^2 c^4 \right] \Psi = 0 \quad (3.8)$$

A partir desta equação o problema foi dividido em duas partes, uma angular e outra radial, que foram resolvidas, respectivamente, através do método de Hyleraas e do método de Jaffé.

3.3 Método de Powell

É conhecida a possibilidade de se minimizar funções de uma variável, se a partir da escolha de um ponto P em um espaço N -dimensional minimizar-se ao longo de uma linha n em alguma direção, então qualquer função de N variáveis $f(P)$ pode ser minimizada por um método unidimensional. Pode-se imaginar vários métodos de minimização multidimensionais que consistem em sequências de minimizações ao longo de n direções. Métodos diferentes vão diferir apenas como, em cada estágio, é escolhida a próxima direção a ser testada.

Pode-se pensar em um método simples: considere os vetores unitários $\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2, \dots, \mathbf{e}_N$ como um conjunto de direções. Mova-se ao longo da primeira direção até encontrar seu mínimo, e a partir daí faça o mesmo com todas as direções o número de vezes necessário para que a função deixe de decrescer (obter convergência).

Powell foi o primeiro a descobrir um método para busca de mínimos de funções quadráticas a partir da determinação de um conjunto de N direções mutuamente conjugadas. Pode-se dizer que duas direções \mathbf{u}_1 e \mathbf{u}_2 são conjugadas quando tem-se uma função do tipo $f(\mathbf{x}) = \mathbf{x} \mathbf{A} \mathbf{x} + b \mathbf{x} + c$, que ao ser minimizada implica que o critério $\mathbf{u}_1 \mathbf{A} \mathbf{u}_2 = \mathbf{0}$ é obedecido, onde o vetor \mathbf{x} pertence ao espaço N -dimensional e \mathbf{A} é uma matriz.

O método proposto por Powell busca o mínimo de funções quadráticas seguindo um esquema de minimizações sucessivas ao longo das várias direções conjugadas. Cada iteração começa com uma busca em N diferentes direções $\mathbf{u}_1, \mathbf{u}_2, \dots, \mathbf{u}_N$, a partir da melhor aproximação \mathbf{P}_0 conhecida para o mínimo $f(\mathbf{P}_0)$. Os procedimentos utilizados em cada iteração são os seguintes:

- 1) Calcular λ_i onde $f(\mathbf{P}_{i-1} + \lambda_i \mathbf{u}_i)$ seja um mínimo e definir $\mathbf{P}_i = \mathbf{P}_{i-1} + \lambda_i \mathbf{u}_i$, para $i = 1, 2, \dots, n$. Nessa etapa basicamente se procura partir de um ponto \mathbf{P}_0 ao longo de uma direção \mathbf{u}_1 até ser encontrado um mínimo \mathbf{P}_1 ; a partir desse ponto, deve-se seguir ao longo de uma nova direção \mathbf{u}_2 para ser encontrado um novo mínimo. Esse processo deve se repetir nas N direções.
- 2) Substituir \mathbf{u}_i por \mathbf{u}_{i+1} , para $i = 1, 2, \dots, n-1$. O que se faz nessa etapa é repetir o procedimento anterior, com a diferença que ao partir do ponto \mathbf{P}_0 segue-se ao longo da direção \mathbf{u}_2 . Com essa repetição feita para $i = 1, 2, \dots, n$ é garantido que a busca ocorrerá em todas as direções a partir de \mathbf{P}_0 .
- 3) Substituir \mathbf{u}_n por $(\mathbf{P}_n - \mathbf{P}_0)$.
- 4) Escolher λ de maneira que $f(\mathbf{P}_n + \lambda[\mathbf{P}_n - \mathbf{P}_0])$ seja um mínimo e substituir \mathbf{P}_0 por $\mathbf{P}_n + \lambda[\mathbf{P}_n - \mathbf{P}_0]$. Assim, o ponto inicial \mathbf{P}_0 da próxima iteração passará a ser o melhor ponto \mathbf{P}_n obtido na iteração anterior.

A prova da validade do procedimento descrito acima parte de dois teoremas e é encontrada no trabalho de Powell [23]. O primeiro teorema afirma que se $\mathbf{u}_1, \mathbf{u}_2, \dots, \mathbf{u}_m$, com $m \leq n$, são direções conjugadas, então o mínimo da função quadrática $f(\mathbf{P})$ pode ser encontrado procurando-se uma vez ao longo de cada uma das direções. De acordo com o segundo teorema tem-se que \mathbf{P}_0 é um mínimo em um espaço contendo a direção \mathbf{u}_1 , e se \mathbf{P}_1 também é um mínimo em tal espaço, pode-se afirmar que a direção $(\mathbf{P}_1 - \mathbf{P}_0)$ é conjugada a \mathbf{u}_1 .

Deve-se ressaltar que o método de Powell apresenta limitações. Podem ocorrer problemas com o algoritmo de convergência quadrática, o procedimento descrito pode

apresentar uma tendência a produzir conjunto de direções que sejam linearmente dependentes. Quando isto ocorre, o procedimento encontra um mínimo da função f de apenas um sub-espaço do caso N -dimensional; em outras palavras, mínimos locais.

Existem algumas maneiras de evitar o problema da dependência linear no algoritmo de Powell, entre eles:

1. Você pode reiniciar o conjunto de direções \mathbf{u}_i para os vetores da base \mathbf{e}_i após cada N ou $N+1$ iterações do procedimento básico. Isto fornece um ótimo resultado, e é bastante recomendado se a convergência quadrática é importante na aplicação, isto é, se as funções são parecidas com formas quadráticas e se procura grande precisão.
2. Brent (1973) mostrou que o conjunto de direções pode igualmente ser bem representados pelas colunas de qualquer matriz ortogonal.
3. Podemos abrir mão da convergência quadrática em troca de um argumento um pouco mais heurístico que tenta encontrar algumas poucas direções ao longo de estreitos vales ao invés de necessariamente N direções conjugadas.

3.3 Função de Rydberg

Não é simples encontrar funções que além de representarem de maneira adequada o potencial em torno de seu ponto de mínimo reproduzam também, de maneira correta, o comportamento do potencial para valores grande de R .

A Função de Rydberg [9] apresenta boa flexibilidade em sua forma, representado bem o potencial em torno de mínimo e para valores assintóticos de R , pois é dada pelo produto

de um polinômio com dependência em relação à distância internuclear e uma função de amortização. A Função de Rydberg é representada por:

$$V_R(\rho) = -D_e(1+a\rho)e^{(-a\rho)}, \quad (3.9)$$

onde $\rho = R - R_e$. Esta função tem mínimo com valor D_e , que representa a energia de dissociação, em $\rho = 0$ ($R = R_e$).

A Função de Rydberg é uma boa representação de um típico potencial diatômico, no entanto, ela é melhor estendida para ajustar derivadas mais elevadas aumentando a ordem do polinômio. Então, a Função de Rydberg Generalizada é definida por:

$$V_{RG}(\rho) = -D_e\left(1 + \sum_{k=1}^n a_k \rho^k\right) e^{(-a_1 \rho)}. \quad (3.10)$$

Esta função tem mínimo em $\rho = 0$. Para calcular os valores da segunda, terceira e quarta derivadas é necessário um polinômio de ordem igual ou maior que três. Para a maioria das moléculas estudadas a Função de Rydberg Generalizada tem valores positivos para a_k , em particular a_1 , e apresenta apenas um ponto estacionário que se encontra em $\rho = 0$.

CAPÍTULO 4

Equação de Schrödinger Nuclear

Como demonstrado na seção 2.1, a equação de Schrödinger nuclear independente do tempo é dada por:

$$\left[-\sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 + V(\vec{R}) \right] \psi(\vec{R}) = E \psi(\vec{R}), \quad (4.1)$$

onde $V(\vec{R}) = \sum_{A=1}^{M-1} \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} + \varepsilon(\vec{R})$ corresponde ao potencial efetivo ao qual o movimento dos núcleos está sujeito.

Para o caso de uma molécula diatômica a equação de Schrödinger nuclear é escrita como:

$$\left[-\frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 - \frac{1}{2M_B} \nabla_B^2 + V(\vec{R}) \right] \psi(\vec{R}) = E \psi(\vec{R}), \quad (4.2)$$

onde $V(\vec{R}) = \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} + \varepsilon(\vec{R})$.

A equação de Schrödinger nuclear é uma equação diferencial de segunda ordem e resolvê-la analiticamente é uma tarefa muito trabalhosa. Uma forma de facilitar sua resolução

é realizar uma mudança de variáveis que possibilite trabalhar em sistema de coordenadas mais apropriado ao problema.

4.1 Problema de dois corpos (Caso clássico)

Considere o sistema de dois corpos formados pelos núcleos de uma molécula diatômica:

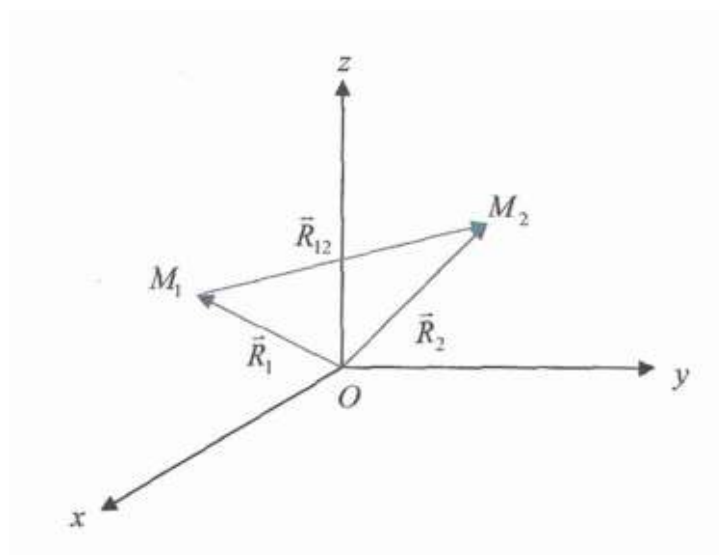


Figura 4.1: M_1 e \vec{R}_1 , M_2 e \vec{R}_2 são, respectivamente, a massa e a posição dos núcleos 1 e 2, e \vec{R}_{12} é a posição do núcleo 2 em relação ao núcleo 1.

O Hamiltoniano clássico para esse sistema será dado por:

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2M_1} \vec{P}_1 \cdot \vec{P}_1 + \frac{1}{2M_2} \vec{P}_2 \cdot \vec{P}_2 + V(\vec{R}_1, \vec{R}_2), \quad (4.3)$$

onde $\vec{P}_1 = M_1 \dot{\vec{R}}_1$ e $\vec{P}_2 = M_2 \dot{\vec{R}}_2$ são os momentos lineares dos núcleos 1 e 2.

Os dois primeiros termos da equação (4.3) representam a energia cinética do sistema e $V(\vec{R}_1, \vec{R}_2)$ representa o potencial a que os núcleos estão sujeitos. A energia cinética do sistema também pode ser representada por:

$$T = \frac{1}{2M_1} \vec{P}_1 \cdot \vec{P}_1 + \frac{1}{2M_2} \vec{P}_2 \cdot \vec{P}_2, \quad (4.4)$$

ou ainda,

$$T = \frac{1}{2} M_1 \dot{\vec{R}}_1 \cdot \dot{\vec{R}}_1 + \frac{1}{2} M_2 \dot{\vec{R}}_2 \cdot \dot{\vec{R}}_2. \quad (4.5)$$

A posição do centro de massa em função das posições dos núcleos 1 e 2 pode ser escrita como:

$$\vec{R}_{CM} = \frac{M_1 \vec{R}_1 + M_2 \vec{R}_2}{M_1 + M_2}. \quad (4.5)$$

E a posição relativa do núcleo 2 em relação ao núcleo 1 é dada por:

$$\vec{R}_{12} = \vec{R}_2 - \vec{R}_1. \quad (4.6)$$

Reescrevendo as posições dos núcleos em função de \vec{R}_{CM} e \vec{R}_{12} , obtém-se:

$$\vec{R}_1 = \vec{R}_{CM} - \frac{M_2}{M_1 + M_2} \vec{R}_{12} \quad (4.7)$$

e

$$\vec{R}_2 = \vec{R}_{CM} + \frac{M_1}{M_1 + M_2} \vec{R}_{12}. \quad (4.8)$$

Pode-se reescrever a expressão da energia cinética do sistema usando (4.7) e (4.8), obtendo-se:

$$T = \frac{1}{2} M \dot{\vec{R}}_{CM} \cdot \dot{\vec{R}}_{CM} + \frac{1}{2} \mu \dot{\vec{R}}_{12} \cdot \dot{\vec{R}}_{12}, \quad (4.9)$$

onde definem-se $M = M_1 + M_2$ e $\mu = \frac{M_1 M_2}{M_1 + M_2}$ como a massa total e a massa reduzida do sistema, respectivamente.

A expressão (4.9) também pode ser representada por:

$$T = \frac{1}{2M} \vec{P}_{CM} \cdot \vec{P}_{CM} + \frac{1}{2\mu} \vec{P}_{12} \cdot \vec{P}_{12}, \quad (4.10)$$

onde $\vec{P}_{CM} = M \dot{\vec{R}}_{CM}$ e $\vec{P}_{12} = \mu \dot{\vec{R}}_{12}$.

Como o potencial $V(\vec{R}_1, \vec{R}_2)$ depende apenas da distância relativa entre os núcleos 1 e 2, podemos reescrever a equação (4.3) como:

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2M} \vec{P}_{CM} \cdot \vec{P}_{CM} + \frac{1}{2\mu} \vec{P}_{12} \cdot \vec{P}_{12} + V(\vec{R}_{12}). \quad (4.11)$$

Assim, através de uma mudança de variáveis, um problema de dois corpos foi transformado em dois problemas mais simples: o problema de uma partícula livre com massa M e momento linear \vec{P}_{CM} ; e o problema de uma partícula com massa μ , momento linear \vec{P}_{12} e sujeita a um potencial $V(\vec{R}_{12})$.

Através da correspondência entre as variáveis dinâmicas da Mecânica Clássica e os operadores hermitianos da Mecânica Quântica, a equação (4.11) pode ser escrita como:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2M}\nabla_{CM}^2 - \frac{1}{2\mu}\nabla_{12}^2 + V(\vec{R}_{12}), \quad (4.12)$$

onde $\hat{H} = \hat{H}_{CM} + \hat{H}_{12}$, sendo $\hat{H}_{CM} = -\frac{1}{2M}\nabla_{CM}^2$ e $\hat{H}_{12} = -\frac{1}{2\mu}\nabla_{12}^2 + V(\vec{R}_{12})$.

A equação de Schrödinger nuclear independente do tempo para esse problema será dada por:

$$\left[\hat{H}_{CM} + \hat{H}_{12}\right]\psi(\vec{R}_{CM}, \vec{R}_{12}) = E\psi(\vec{R}_{CM}, \vec{R}_{12}). \quad (4.13)$$

Usando a separação de variáveis $\psi(\vec{R}_{CM}, \vec{R}_{12}) = \eta(\vec{R}_{CM})\xi(\vec{R}_{12})$, a equação (4.13) pode ser escrita como:

$$\left[\hat{H}_{CM} + \hat{H}_{12}\right]\eta(\vec{R}_{CM})\xi(\vec{R}_{12}) = E\eta(\vec{R}_{CM})\xi(\vec{R}_{12}). \quad (4.14)$$

Obtendo-se:

$$\xi(\vec{R}_{12})\hat{H}_{CM}\eta(\vec{R}_{CM}) + \eta(\vec{R}_{CM})\hat{H}_{12}\xi(\vec{R}_{12}) = E\eta(\vec{R}_{CM})\xi(\vec{R}_{12}). \quad (4.15)$$

Realizando a divisão dos dois membros da equação (4.15) por $\eta(\vec{R}_{CM})\xi(\vec{R}_{12})$ encontra-se:

$$\frac{\hat{H}_{CM}\eta(\vec{R}_{CM})}{\eta(\vec{R}_{CM})} + \frac{\hat{H}_{12}\xi(\vec{R}_{12})}{\xi(\vec{R}_{12})} = E, \quad (4.16)$$

onde $E = E_{trans} + E_{int}$, em que a energia interna é $E_{int} = E_{rot} + E_{vib}$.

De (4.16) pode-se escrever que:

$$\hat{H}_{CM}\eta(\vec{R}_{CM}) = E_{trans}\eta(\vec{R}_{CM}) \quad (4.17)$$

e

$$\hat{H}_{12}\xi(\vec{R}_{12}) = E_{int}\xi(\vec{R}_{12}). \quad (4.18)$$

Assim, para a obtenção da solução da equação de Schrödinger nuclear devem ser resolvidas as equações (4.17) e (4.18). A equação (4.17) corresponde ao problema de uma partícula livre, com massa M , cuja solução é simples. Logo, todo trabalho está na resolução da equação (4.18). A partir da solução deste problema pode-se determinar completamente a dinâmica nuclear da molécula diatômica.

O novo sistema de coordenadas tem origem fixa no centro de massa da molécula e está ilustrado na figura 4.2.

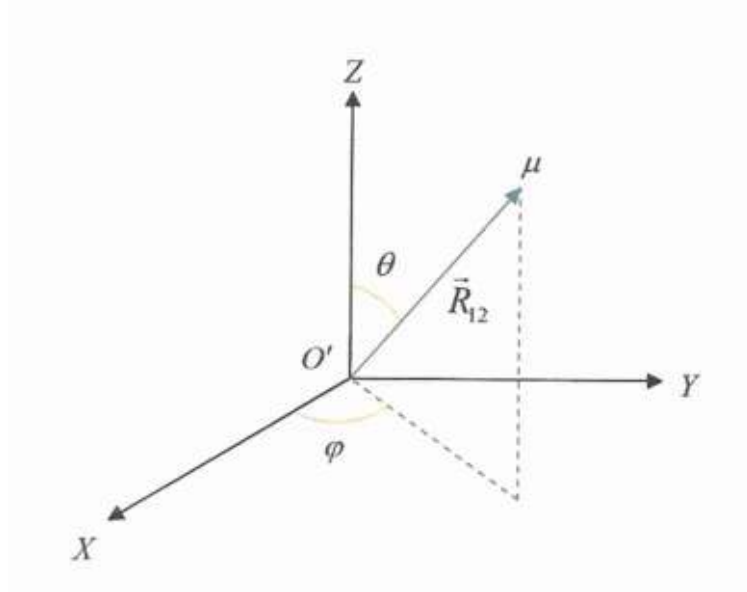


Figura 4.1: O' é a origem do novo sistema de coordenadas, μ é a massa reduzida, \vec{R}_{12} é a posição do núcleo 2 em relação ao núcleo 1.

Substituindo a expressão $\hat{H}_{12} = -\frac{1}{2\mu}\nabla_{12}^2 + V(\vec{R}_{12})$ na equação (4.18), obtém-se:

$$-\frac{1}{2\mu}\nabla_{12}^2 \xi(\vec{R}_{12}) + V(\vec{R}_{12})\xi(\vec{R}_{12}) = E_{int}\xi(\vec{R}_{12}). \quad (4.19)$$

Visto que o potencial apresenta uma simetria esférica, é recomendável utilizar um sistema de coordenadas esféricas para simplificar o problema:

$$-\frac{1}{2\mu}\left[\frac{\partial^2}{\partial R_{12}^2} + \frac{2}{R_{12}}\frac{\partial}{\partial R_{12}} - \frac{\hat{L}^2}{R_{12}^2} - 2\mu V(\vec{R}_{12})\right]\xi(\vec{R}_{12}) = E_{int}\xi(\vec{R}_{12}), \quad (4.20)$$

onde $\hat{L}^2 = -\frac{1}{\sin(\theta)}\frac{\partial}{\partial \theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial \theta}\right) - \frac{1}{\sin^2(\theta)}\frac{\partial^2}{\partial \varphi^2}$ é o operador Laplaciano.

Como o potencial $V(R_{12})$ não depende das variáveis angulares, a separação de variáveis $\xi(\vec{R}_{12}) = \zeta(R_{12})Y_l^m(\theta, \varphi)$ facilita a resolução da equação (4.20):

$$-\frac{1}{2\mu} \left[\frac{\partial^2}{\partial R_{12}^2} + \frac{2}{R_{12}} \frac{\partial}{\partial R_{12}} - \frac{\hat{L}^2}{R_{12}^2} - 2\mu V(R_{12}) \right] \zeta(R_{12}) Y_l^m(\theta, \varphi) = E_{int} \zeta(R_{12}) Y_l^m(\theta, \varphi), \quad (4.21)$$

onde as funções $Y_l^m(\theta, \varphi)$ são os harmônicos esféricos, autofunções de \hat{L}^2 .

Segue que:

$$-\frac{1}{2\mu} \left[\frac{\partial^2 \zeta(R_{12})}{\partial R_{12}^2} Y_l^m(\theta, \varphi) + \frac{2}{R_{12}} \frac{\partial \zeta(R_{12})}{\partial R_{12}} Y_l^m(\theta, \varphi) - \frac{\hat{L}^2 Y_l^m(\theta, \varphi)}{R_{12}^2} \zeta(R_{12}) \right] + V(\vec{R}_{12}) \zeta(R_{12}) Y_l^m(\theta, \varphi) = E_{int} \zeta(R_{12}) Y_l^m(\theta, \varphi). \quad (4.22)$$

Obtendo-se:

$$-\frac{1}{2\mu} \left[\frac{\partial^2 \zeta(R_{12})}{\partial R_{12}^2} Y_l^m(\theta, \varphi) + \frac{2}{R_{12}} \frac{\partial \zeta(R_{12})}{\partial R_{12}} Y_l^m(\theta, \varphi) - \frac{l(l+1) Y_l^m(\theta, \varphi)}{R_{12}^2} \zeta(R_{12}) \right] + V(\vec{R}_{12}) \zeta(R_{12}) Y_l^m(\theta, \varphi) = E_{int} \zeta(R_{12}) Y_l^m(\theta, \varphi). \quad (4.23)$$

Dividindo a equação (4.23) por $Y_l^m(\theta, \varphi)$:

$$-\frac{1}{2\mu} \left[\frac{\partial^2 \zeta(R_{12})}{\partial R_{12}^2} + \frac{2}{R_{12}} \frac{\partial \zeta(R_{12})}{\partial R_{12}} - \frac{l(l+1)}{R_{12}^2} \right] \zeta(R_{12}) + V(\vec{R}_{12}) \zeta(R_{12}) = E_{int} \zeta(R_{12}).$$

(4.24)

A substituição $\tilde{\zeta}(R_{12}) = R_{12}\zeta(R_{12})$ fornece:

$$\frac{\partial \tilde{\zeta}(R_{12})}{\partial R_{12}} = \frac{\partial R_{12}\zeta(R_{12})}{\partial R_{12}} = \zeta(R_{12}) + R_{12} \frac{\partial \zeta(R_{12})}{\partial R_{12}} \quad (4.25)$$

e

$$\frac{\partial^2 \tilde{\zeta}(R_{12})}{\partial R_{12}^2} = \frac{\partial}{\partial R_{12}} \left[\zeta(R_{12}) + R_{12} \frac{\partial \zeta(R_{12})}{\partial R_{12}} \right] = R_{12} \frac{\partial^2 \zeta(R_{12})}{\partial R_{12}^2} + 2 \frac{\partial \zeta(R_{12})}{\partial R_{12}}. \quad (4.26)$$

Realizando a substituição $\tilde{\zeta}(R_{12}) = R_{12}\zeta(R_{12})$ na equação (4.24), obtém-se:

$$-\frac{1}{2\mu} \frac{\partial^2 \tilde{\zeta}(R_{12})}{\partial R_{12}^2} + \tilde{V}(\tilde{R}_{12}) \tilde{\zeta}(R_{12}) = E_{int} \tilde{\zeta}(R_{12}), \quad (4.27)$$

onde $\tilde{V}(R_{12}) = \frac{l(l+1)}{2\mu R_{12}^2} + V(R_{12})$.

Da maneira que o potencial $\tilde{V}(R_{12})$ foi construído, ele apresenta uma dependência em relação ao estado eletrônico da molécula. Para resolver a equação (4.27), pode ser utilizado o método variacional [1], entre outros.

Multiplicando a equação (4.27) por $\tilde{\zeta}^*(R_{12})$ e integrando em relação a R_{12} , encontra-se:

$$-\frac{1}{2\mu} \int_0^\infty \tilde{\zeta}^*(R_{12}) \frac{\partial^2 \tilde{\zeta}(R_{12})}{\partial R_{12}^2} dR_{12} + \int_0^\infty \tilde{\zeta}^*(R_{12}) \tilde{V}(\tilde{R}_{12}) \tilde{\zeta}(R_{12}) dR_{12} =$$

$$= \int_0^{\infty} \tilde{\zeta}^*(R_{12}) E_{int} \tilde{\zeta}(R_{12}) dR_{12}. \quad (4.28)$$

Realizando uma integração por partes no primeiro termo da equação, admitindo que $\tilde{\zeta}(R_{12})$ é normalizada, obtém-se:

$$\frac{1}{2\mu} \int_0^{\infty} \frac{\partial \tilde{\zeta}^*(R_{12})}{\partial R_{12}} \frac{\partial \tilde{\zeta}(R_{12})}{\partial R_{12}} dR_{12} + \int_0^{\infty} \tilde{\zeta}^*(R_{12}) \tilde{V}(\vec{R}_{12}) \tilde{\zeta}(R_{12}) dR_{12} = E_{int}. \quad (4.29)$$

A partir de uma aproximação da solução de (4.27) para uma expansão em funções de base conhecidas:

$$\tilde{\zeta}^*(R_{12}) \approx \sum_{i=1}^n a_i f_i(R_{12}), \quad (4.30)$$

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

Substituindo (4.30) em (4.29):

$$\begin{aligned} & \frac{1}{2\mu} \int_0^{\infty} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n a_i^* a_j \frac{\partial f_i^*(R_{12})}{\partial R_{12}} \frac{\partial f_j(R_{12})}{\partial R_{12}} dR_{12} + \\ & + \int_0^{\infty} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n a_i^* a_j f_i^*(R_{12}) \tilde{V}(\vec{R}_{12}) f_j(R_{12}) dR_{12} = E_{int}. \end{aligned} \quad (4.31)$$

Como as séries contidas nas integrais (4.31) são convergentes, a integral das somas é igual à soma das integrais. Logo:

$$\begin{aligned} & \frac{1}{2\mu} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n a_i^* a_j \int_0^\infty \frac{\partial f_i^*(R_{12})}{\partial R_{12}} \frac{\partial f_j(R_{12})}{\partial R_{12}} dR_{12} + \\ & + \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n a_i^* a_j \int_0^\infty f_i^*(R_{12}) \tilde{V}(\vec{R}_{12}) f_j(R_{12}) dR_{12} = E_{int}. \end{aligned} \quad (4.32)$$

A equação acima pode então ser escrita como a seguinte equação matricial:

$$\begin{bmatrix} a_1^* & a_2^* & \cdots & a_n^* \end{bmatrix} \mathbf{T} \begin{bmatrix} a_1 \\ a_2 \\ \vdots \\ a_n \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} a_1^* & a_2^* & \cdots & a_n^* \end{bmatrix} \mathbf{V} \begin{bmatrix} a_1 \\ a_2 \\ \vdots \\ a_n \end{bmatrix} = E_{int}. \quad (4.33)$$

Segue que:

$$\begin{bmatrix} a_1^* & a_2^* & \cdots & a_n^* \end{bmatrix} \mathbf{H} \begin{bmatrix} a_1 \\ a_2 \\ \vdots \\ a_n \end{bmatrix} = E_{int}, \quad (4.34)$$

onde $\mathbf{H} = \mathbf{T} + \mathbf{V}$ é a matriz Hamiltoniana.

A matriz energia cinética é escrita como:

$$\mathbf{T} = \begin{bmatrix} \frac{1}{2\mu} \int_0^\infty \frac{\partial f_1^*}{\partial R_{12}} \frac{\partial f_1}{\partial R_{12}} dR_{12} & \frac{1}{2\mu} \int_0^\infty \frac{\partial f_1^*}{\partial R_{12}} \frac{\partial f_2}{\partial R_{12}} dR_{12} & \cdots & \frac{1}{2\mu} \int_0^\infty \frac{\partial f_1^*}{\partial R_{12}} \frac{\partial f_n}{\partial R_{12}} dR_{12} \\ \frac{1}{2\mu} \int_0^\infty \frac{\partial f_2^*}{\partial R_{12}} \frac{\partial f_1}{\partial R_{12}} dR_{12} & \frac{1}{2\mu} \int_0^\infty \frac{\partial f_2^*}{\partial R_{12}} \frac{\partial f_2}{\partial R_{12}} dR_{12} & \cdots & \frac{1}{2\mu} \int_0^\infty \frac{\partial f_2^*}{\partial R_{12}} \frac{\partial f_n}{\partial R_{12}} dR_{12} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{1}{2\mu} \int_0^\infty \frac{\partial f_n^*}{\partial R_{12}} \frac{\partial f_1}{\partial R_{12}} dR_{12} & \frac{1}{2\mu} \int_0^\infty \frac{\partial f_n^*}{\partial R_{12}} \frac{\partial f_2}{\partial R_{12}} dR_{12} & \cdots & \frac{1}{2\mu} \int_0^\infty \frac{\partial f_n^*}{\partial R_{12}} \frac{\partial f_n}{\partial R_{12}} dR_{12} \end{bmatrix} \quad (4.35)$$

A matriz energia potencial é escrita como:

$$\mathbf{V} = \begin{bmatrix} \int_0^\infty f_1^* \tilde{V}(\vec{R}_{12}) f_1 dR_{12} & \int_0^\infty f_1^* \tilde{V}(\vec{R}_{12}) f_2 dR_{12} & \cdots & \int_0^\infty f_1^* \tilde{V}(\vec{R}_{12}) f_n dR_{12} \\ \int_0^\infty f_2^* \tilde{V}(\vec{R}_{12}) f_1 dR_{12} & \int_0^\infty f_2^* \tilde{V}(\vec{R}_{12}) f_2 dR_{12} & \cdots & \int_0^\infty f_2^* \tilde{V}(\vec{R}_{12}) f_n dR_{12} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \int_0^\infty f_n^* \tilde{V}(\vec{R}_{12}) f_1 dR_{12} & \int_0^\infty f_n^* \tilde{V}(\vec{R}_{12}) f_2 dR_{12} & \cdots & \int_0^\infty f_n^* \tilde{V}(\vec{R}_{12}) f_n dR_{12} \end{bmatrix} \quad (4.36)$$

A equação pode ser escrita como:

$$\mathbf{a}^\dagger \mathbf{H} \mathbf{a} = E_{int}, \quad (4.37)$$

onde $\mathbf{a} = \begin{bmatrix} a_1 \\ a_2 \\ \vdots \\ a_n \end{bmatrix}$.

Multiplicando a equação (4.37) por \mathbf{a} , pelo lado esquerdo, obtém-se:

$$\mathbf{H} \mathbf{a} = E_{int} \mathbf{a}. \quad (4.38)$$

Indicando-se por \mathbf{a}^α o autovetor E_{int}^α , valor esperado do Hamiltoniano em relação ao estado $\tilde{\zeta}_\alpha(R_{12})$, e definindo as matrizes \mathbf{A} e \mathbf{E} como $A_{i\alpha} = a_i^\alpha$ e $E_{\alpha\beta} = E_{int}^\alpha \delta_{\alpha\beta}$, respectivamente, pode-se escrever:

$$\mathbf{H} \mathbf{A} = \mathbf{E} \mathbf{A}. \quad (4.39)$$

Assim, enquanto (4.38) fornece apenas uma solução $\tilde{\zeta}(R_{12})$ para a equação (4.27), a equação (4.39) fornece n soluções $\tilde{\zeta}_\alpha^*(R_{12}) \approx \sum_{i=1}^n a_i^\alpha f_i(R_{12})$.

Logo, através do método variacional, o problema de encontrar a solução de uma equação diferencial parcial, equação (4.27), transformou-se no problema de encontrar um conjunto de coeficientes a_i . Ou seja, um problema de autovalor e autovetor, que pode ser resolvido através da diagonalização de matrizes, equação (4.39). As funções de base, para resolver a equação de Schrödinger nuclear, serão escolhidas via Método da Representação da Variável Discreta (DVR) [24].

4.2 Escolha das Funções de Base para Resolução da Equação de Schrödinger Nuclear

A eficiência de métodos numéricos na resolução de problemas da Mecânica Quântica depende em grande parte da correta escolha das funções de base que irão compor a expansão

da solução da equação de Schrödinger. A solução destes problemas requer a manipulação de grandes matrizes e a má escolha de funções de base pode dificultar a resolução deste problema.

Existem várias formas de expandir a solução da equação de Schrödinger nuclear; quando são escolhidas funções de base locais, é necessário discretizar o espaço para implementar o cálculo. Neste caso, a escolha do conjunto de funções de base tem a função de diagonalizar o potencial. Além disso, esta escolha possibilita também que os elementos da matriz energia cinética possam ser integrados analiticamente. Este método é o conhecido Método da Representação da Variável Discreta (DVR) [24]. Com o método DVR a matriz Hamiltoniana se torna extremamente esparsa; assim, para o cálculo dos elementos da matriz energia potencial são utilizadas quadraturas gaussianas, enquanto os elementos da matriz energia cinética podem ser calculados analiticamente.

O método DVR foi utilizado na resolução de problemas da Mecânica Quântica por Light *et al* [1], após a idéia básica ser introduzida na literatura por Harris *et al* [1]. Harris *et al* utilizou a técnica de teoria de transformação para calcular os elementos de uma função potencial unidimensional em base ortogonal. Posteriormente, Dickinson e Certain mostraram que o método proposto por Harris *et al* era equivalente à utilização de aproximação através de quadraturas gaussianas quando a base é construída por polinômios ortogonais.

Na literatura, o método DVR é muito empregado para cálculos acurados das energias rovibracionais de diversos sistemas moleculares. Choi e Light usaram este procedimento para o estudo de moléculas de Van der Waals. Este método é utilizado também no estudo da fotodissociação da molécula de Ozônio.

Nas próximas subseções será desenvolvida a teoria do método DVR e será discutida uma escolha particular de pontos da quadratura para o cálculo dos elementos da matriz

Hamiltoniana.

4.3 O Método de Representação da Variável Discreta (DVR)

Considere a seguinte expansão da solução $\tilde{\zeta}(R_{12})$ da equação (4.30) em funções $\{u_j\}$:

$$\tilde{\zeta}(R) \approx \sum_{j=1}^n a_j u_j(R), \quad (4.40)$$

onde a_j são os coeficientes da expansão a serem determinados e o índice 12 da variável R_{12} foi omitido, para simplificar a notação.

O conjunto de funções $\{u_j\}$ é a representação da variável discreta, pertence ao espaço L^2 e tem a seguinte propriedade:

$$u_j(R_k) = \delta_{jk}, \quad (4.41)$$

onde $(j, k = 1, 2, \dots, n)$ e R_k são pontos da quadratura gaussiana.

As representações da variável discreta $u_j(R)$ podem ser escritas utilizando a notação de Dirac:

$$u_j(R) = \langle R|u_j \rangle. \quad (4.42)$$

A partir de uma expansão em funções de base $f_j(R)$ conhecidas e utilizando uma relação fechamento, encontra-se:

$$u_j(R) = \sum_{i=1}^n \langle R|f_i\rangle \langle f_i|u_j\rangle. \quad (4.43)$$

Segue que:

$$u_j(R) = \sum_{i=1}^n f_i(R) \langle f_i|u_j\rangle. \quad (4.44)$$

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

$$\langle f_i|u_j\rangle \approx \sum_{k=1}^n \omega_k f_i^*(R_k) u_j(R_k), \quad (4.45)$$

onde ω_k são os pesos correspondentes ao pontos R_k da quadratura gaussiana.

Após substituição de (4.45) em (4.44), obtém-se:

$$u_j(R) = \sum_{i=1}^n \sum_{k=1}^n f_i(R) \omega_k f_i^*(R_k) u_j(R_k). \quad (4.46)$$

Através da relação (4.41) pode-se escrever:

$$u_j(R) = \omega_j \sum_{i=1}^n f_i(R) f_i^*(R_j). \quad (4.47)$$

Para um determinado ponto R_j da quadratura gaussiana, encontra-se:

$$u_j(R_j) = \omega_j \sum_{i=1}^n f_i(R_j) f_i^*(R_j). \quad (4.48)$$

Novamente, utilizando a relação (4.41) obtém-se:

$$1 = \omega_j \sum_{i=1}^n f_i(R_j) f_i^*(R_j). \quad (4.49)$$

Logo:

$$\omega_j = \frac{1}{\sum_{i=1}^n f_i(R_j) f_i^*(R_j)}. \quad (4.50)$$

As funções $u_j(R)$ devem ser normalizadas, ou seja, os valores de λ_j devem ser encontrados, tal que:

$$\bar{u}_j(R) = \lambda_j u_j(R), \quad (4.51)$$

onde $\langle \bar{u}_j | \bar{u}_j \rangle = 1$.

Assim, encontra-se:

$$\lambda_j^2 \langle u_j | u_j \rangle = 1. \quad (4.52)$$

Segue que:

$$\lambda_j^2 \sum_{k=1}^n \omega_k^2 u_j^*(R_k) u_j(R_k) = 1. \quad (4.53)$$

Utilizando a relação $u_j(R_k) = \delta_{jk}$, obtém-se:

$$\lambda_j^2 \omega_j = 1. \quad (4.54)$$

Logo:

$$\lambda_j^2 = \frac{1}{\omega_j}. \quad (4.55)$$

Reescrevendo a equação (4.47) e utilizando a representação da variável discreta normalizada $\bar{u}_j(R)$, tem-se:

$$\bar{u}_j(R) = \sqrt{\omega_j} \sum_{i=1}^n f_i(R) f_i^*(R_j). \quad (4.56)$$

Considerando a expansão da função de onda $\tilde{\zeta}(R_{12})$ e utilizando a representação da variável discreta normalizada $\bar{u}_j(R)$:

$$\tilde{\zeta}(R) \approx \sum_{j=1}^n a_j \bar{u}_j(R), \quad (4.57)$$

onde a_j são os coeficientes da expansão e o índice 12 da variável R_{12} foi omitido, para simplificar a notação.

Utilizando a expansão de $\tilde{\zeta}(R)$ (4.57) na expressão da matriz energia potencial

(4.36), obtém-se:

$$\mathbf{V} = \begin{bmatrix} \int_0^\infty \bar{u}_1^* \tilde{V}(\vec{R}) \bar{u}_1 dR & \int_0^\infty \bar{u}_1^* \tilde{V}(\vec{R}) \bar{u}_2 dR & \cdots & \int_0^\infty \bar{u}_1^* \tilde{V}(\vec{R}) \bar{u}_n dR \\ \int_0^\infty \bar{u}_2^* \tilde{V}(\vec{R}) \bar{u}_1 dR & \int_0^\infty \bar{u}_2^* \tilde{V}(\vec{R}) \bar{u}_2 dR & \cdots & \int_0^\infty \bar{u}_2^* \tilde{V}(\vec{R}) \bar{u}_n dR \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \int_0^\infty \bar{u}_n^* \tilde{V}(\vec{R}) \bar{u}_1 dR & \int_0^\infty \bar{u}_n^* \tilde{V}(\vec{R}) \bar{u}_2 dR & \cdots & \int_0^\infty \bar{u}_n^* \tilde{V}(\vec{R}) \bar{u}_n dR \end{bmatrix} \quad (4.58)$$

Através do cálculo dos elementos da matriz energia potencial utilizando quadraturas gaussianas, encontra-se:

$$\mathbf{V} = \begin{bmatrix} \sum_{k=1}^n \omega_k \bar{u}_1^*(R_k) \tilde{V}(R_k) \bar{u}_1(R_k) & \sum_{k=1}^n \omega_k \bar{u}_1^*(R_k) \tilde{V}(R_k) \bar{u}_2(R_k) & \cdots & \sum_{k=1}^n \omega_k \bar{u}_1^*(R_k) \tilde{V}(R_k) \bar{u}_n(R_k) \\ \sum_{k=1}^n \omega_k \bar{u}_2^*(R_k) \tilde{V}(R_k) \bar{u}_1(R_k) & \sum_{k=1}^n \omega_k \bar{u}_2^*(R_k) \tilde{V}(R_k) \bar{u}_2(R_k) & \cdots & \sum_{k=1}^n \omega_k \bar{u}_2^*(R_k) \tilde{V}(R_k) \bar{u}_n(R_k) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \sum_{k=1}^n \omega_k \bar{u}_n^*(R_k) \tilde{V}(R_k) \bar{u}_1(R_k) & \sum_{k=1}^n \omega_k \bar{u}_n^*(R_k) \tilde{V}(R_k) \bar{u}_2(R_k) & \cdots & \sum_{k=1}^n \omega_k \bar{u}_n^*(R_k) \tilde{V}(R_k) \bar{u}_n(R_k) \end{bmatrix} \quad (4.59)$$

Como $u_j(R_k) = \delta_{jk}$, a matriz se torna:

$$\mathbf{V} = \begin{bmatrix} \omega_1 \bar{u}_1^*(R_1) \tilde{V}(R_1) \bar{u}_1(R_1) & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & \omega_2 \bar{u}_2^*(R_2) \tilde{V}(R_2) \bar{u}_2(R_2) & \cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \cdots & \omega_n \bar{u}_n^*(R_n) \tilde{V}(R_n) \bar{u}_n(R_n) \end{bmatrix} \quad (4.60)$$

Os pontos R_k da quadratura gaussiana são obtidos através dos autovalores da matriz cujos elementos são dados por:

$$R_{ij} = \langle f_i | \hat{R} | f_j \rangle. \quad (4.61)$$

A seguir será discutida uma escolha particular de pontos da quadratura que pode facilitar o cálculo dos elementos da matriz energia cinética.

4.4 Método DVR com Pontos Igualmente Espaçados

Ao utilizar quadraturas gaussianas no cálculo de integrais podem ser escolhidos pontos igualmente espaçados [24], pertencentes a um intervalo $[a, b]$, tais que:

$$R_i = a + \frac{(b-a)}{N} i, \quad (4.62)$$

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

Considere as autofunções de uma partícula numa caixa:

$$f_n(R) = \sqrt{\frac{2}{b-a}} \text{sen} \left[\frac{n\pi(R-a)}{b-a} \right], \quad (4.63)$$

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

Os elementos da matriz energia cinética de um sistema unidimensional podem ser

obtidos por:

$$T_{ij} = \langle R_i | \hat{T} | R_j \rangle, \quad (4.64)$$

onde $\hat{T} = -\frac{1}{2\mu} \frac{d^2}{dR^2}$.

Utilizando a relação de fechamento do espaço expandido pelas autofunções de uma partícula em uma caixa na equação (4.64), encontra-se:

$$T_{ij} = \sum_{n=1}^{N-1} \langle R_i | \hat{T} | f_n \rangle \langle f_n | R_j \rangle. \quad (4.65)$$

Logo:

$$T_{ij} = -\frac{1}{2\mu} \frac{(b-a)}{N} \sum_{n=1}^{N-1} \ddot{f}_n(R_i) f_n(R_j). \quad (4.66)$$

Substituindo as expressões (4.63) e (4.64) em (4.66), obtém-se:

$$T_{ij} = \frac{1}{2\mu} \left(\frac{\pi}{b-a} \right)^2 \frac{2}{N} \sum_{n=1}^{N-1} n^2 \text{sen} \left(\frac{n\pi i}{N} \right) \text{sen} \left(\frac{n\pi j}{N} \right). \quad (4.67)$$

Resolvendo o somatório sobre o índice n na equação (4.67), obtém-se:

$$T_{ij} = \frac{1}{2\mu} \frac{(-1)^{i-j} \pi^2}{(b-a)^2} \frac{\pi^2}{2} \left[\frac{1}{\text{sen}^2 \left(\frac{\pi(i-j)}{N} \right)} - \frac{1}{\text{sen}^2 \left(\frac{\pi(i+j)}{N} \right)} \right], \text{ para } i \neq j \quad (4.68)$$

$$T_{ii} = \frac{1}{2\mu} \frac{1}{(b-a)^2} \frac{\pi^2}{2} \left[\frac{(2N^2+1)}{3} - \frac{1}{\text{sen}^2\left(\frac{\pi i}{N}\right)} \right], \text{ para } i = j. \quad (4.69)$$

Essas expressões obtidas a partir das autofunções da partícula em uma caixa dependem somente do espaçamento da malha de pontos utilizada. Logo, com esse método é possível resolver a parte da energia cinética da matriz hamiltoniana de qualquer sistema unidimensional.

CAPÍTULO 5

Propriedades Espectroscópicas Rovibracionais

Através da aproximação de Born-Oppenheimer é realizada uma divisão do problema molecular em dois outros, um problema nuclear e outro eletrônico. Para se realizar essa aproximação os núcleos são considerados fixos para cada uma das configurações eletrônicas possíveis, resultando na construção das superfícies de energia potencial. Mas é óbvio que os núcleos não permanecem parados quando a dinâmica de uma molécula é analisada, e a descrição dos movimentos nucleares fornece algumas propriedades internas do sistema molecular.

Os núcleos de uma molécula realizam basicamente dois tipos de movimento interno, vibração e rotação. Através de observações experimentais verificou-se que a escala de tempo e, conseqüentemente, de energia desses dois é bem diferente, fato que possibilita estudar esses dois movimentos de maneira separada.

5.1 Espectro Rotacional

O movimento rotacional de uma molécula diatômica pode ser estudado através de uma aproximação para um sistema clássico: o rotor rígido simples. A distância internuclear, neste caso, é considerada constante e deve ser utilizado o sistema de coordenadas do centro de

massa do sistema, reduzindo-se ao problema de um corpo. Com isso o Hamiltoniano rotacional é construído da seguinte forma:

$$\hat{H}_{rot} = \left(\frac{\hbar^2}{2I} \right) \hat{J}^2, \quad (5.1)$$

onde I é o momento de inércia dado por $I = \mu R_{eq}^2$, μ é a massa reduzida do sistema, calculada por $\mu = (m_1 m_2)/(m_1 + m_2)$, R_{eq} é a distância internuclear de equilíbrio e \hat{J}^2 é um operador que satisfaz a seguinte equação

$$\hat{J}^2 \psi = J(J+1) \psi. \quad (5.2)$$

O número quântico rotacional J é obtido a partir da aplicação do operador \hat{J}^2 na função de onda nuclear, onde podem ser encontrados os valores $J = 0, 1, 2, 3, \dots$. Logo, a partir da aplicação do Hamiltoniano rotacional na função de onda nuclear são obtidas as energias rotacionais dependentes de J . A expressão para essas energias é dada por:

$$E_{rot} = \frac{\hbar^2}{2I} (J+1)J. \quad (5.3)$$

A diferença entre dois níveis rotacionais é dada por:

$$\Delta E = E_{J+1} - E_J = \frac{\hbar^2 (J+1)(J+2)}{2I} - \frac{\hbar^2 J(J+1)}{2I} = \frac{\hbar^2 (J+1)}{I}. \quad (5.4)$$

É possível observar que os níveis energéticos rotacionais apresentam uma dependência quadrática com J , o que determina um maior espaçamento entre os níveis a medida que o valor J vai aumentando. A constante rotacional B é definida pelo coeficiente $\hbar^2/2I$ que aparece na diferença entre os níveis rotacionais. A constante B , em cm^{-1} , é dada pela seguinte expressão:

$$B = \frac{\hbar^2}{2I hc}. \quad (5.5)$$

Utilizando a expressão do momento de inércia e considerando o sistema na configuração de equilíbrio, obtém-se:

$$B_e = \frac{\hbar^2}{2 \mu R_{eq}^2 hc}. \quad (5.6)$$

Esta é a constante rotacional de equilíbrio.

5.2 Espectro Vibracional

Assim como o movimento rotacional foi aproximado para um modelo clássico, o mesmo pode ser feito para o movimento vibracional. Os estados vibracionais serão tratados como provenientes de um oscilador harmônico. No caso de uma molécula diatômica o movimento vibratório deve ser reduzido ao problema correspondente a um corpo com massa igual à massa reduzida do sistema μ . No modelo clássico a energia vibracional é dada por:

$$E_{vib} = \frac{P^2}{2\mu} + \frac{k\rho^2}{2}, \quad (5.7)$$

onde P representa o momento linear do sistema, k é a constante elástica do sistema e $\rho = R - R_{eq}$.

Para o caso quântico, o Hamiltoniano do movimento vibracional é dado por:

$$\hat{H}_{vib} = \left(\frac{\hbar^2}{2\mu} \right) \frac{\partial^2}{\partial q^2} + \frac{1}{2} k \rho^2. \quad (5.8)$$

Os autovalores do Hamiltoniano vibracional são:

$$E_{vib} \approx \left(v + \frac{1}{2} \right) h c \omega_e. \quad (5.9)$$

A energia vibracional é dependente do número quântico vibracional v , que pode assumir os valores $v = 0, 1, 2, 3, \dots$, e depende também da frequência vibracional ω_e . Logo, a partir da expressão da energia vibracional podem ser obtidas as diferenças entre os níveis vibracionais:

$$\Delta E = E_{v+1} - E_v = \left(v + \frac{3}{2} \right) h c \omega_e - \left(v + \frac{1}{2} \right) h c \omega_e = h c \omega_e. \quad (5.10)$$

É possível notar que o espaçamento entre níveis subsequentes é sempre constante, pois independe do valor de v . Porém, essa aproximação corresponde parcialmente à realidade e não

funciona muito bem para níveis energéticos mais elevados. Para distâncias internucleares mais distantes do equilíbrio o espaçamento entre os níveis deixa de ser constante devido à anarmonicidade da curva. Por isso, para melhorar a aproximação, é interessante adicionar termos que introduzam essa anarmonicidade no sistema.

O potencial de Morse [9] pode ser utilizado para descrever o comportamento da curva de energia potencial:

$$U(\rho) \approx D_e(1 - e^{\beta\rho})^2, \quad (5.11)$$

onde D_e é a energia de dissociação e β é um parâmetro que determina se o potencial é de curto (β grande) ou longo alcance (β pequeno).

Após a expansão do termo exponencial em torno de $\rho = 0$ e utilizando uma aproximação de primeira ordem, obtém-se:

$$U(\rho) \approx D_e\beta^2\rho^2. \quad (5.12)$$

A partir da utilização dessa aproximação do potencial são obtidos os seguintes autovalores:

$$E(v) = \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 hc\omega_e - \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 hc\omega_e\chi_e, \quad (5.13)$$

onde a constante $\omega_e\chi_e$ representa a anarmonicidade do sistema, sendo χ_e adimensional.

Em unidades (cm^{-1}), tem-se:

$$E(v) = \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 \omega_e - \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 \omega_e \chi_e. \quad (5.14)$$

Assim, a diferença entre os níveis vibracionais é dada por:

$$\begin{aligned} \Delta E(v) &= E(v+1) - E(v) = \left(v + \frac{3}{2}\right)^2 \omega_e - \left(v + \frac{3}{2}\right)^2 \omega_e \chi_e - \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 \omega_e + \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 \omega_e \chi_e \\ \Delta E(v) &= \omega_e - (2v+1) \omega_e \chi_e. \end{aligned} \quad (5.15)$$

Desta forma, o espaçamento entre os níveis subseqüentes diminui a medida que v aumenta. Para valores pequenos de v os valores dessa aproximação são próximos dos obtidos por (5.10), pois a constante χ_e é pequena em relação à ω_e . É possível descrever os níveis energéticos vibracionais com mais contribuições anarmônicas, utilizando termos de ordem mais alta na expansão do potencial de Morse:

$$E(v) = \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 \omega_e - \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 \omega_e \chi_e + \left(v + \frac{1}{2}\right)^3 \omega_e \gamma_e + \dots \quad (5.16)$$

5.3 Espectro Rovibracional

Os movimentos rotacionais e vibracionais, até este ponto, foram tratados separadamente. No entanto, as moléculas apresentam esses dois movimentos simultaneamente; assim, uma forma de calcular os níveis de energia rovibracionais é a partir da soma dos hamiltonianos dos dois movimentos:

$$\hat{H}_{rot-vib} = \hat{H}_{rot} + \hat{H}_{vib}. \quad (5.17)$$

As energias correspondentes são dadas por:

$$E_{rot-vib} = E(v) + B_e J(J+1), \quad (5.18)$$

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

Todavia, deve ser considerado o acoplamento entre os movimentos rotacional e vibracional. Esse acoplamento surge da dependência vibracional da constante rotacional, pois ao mesmo tempo que ocorre o movimento rotacional ocorrem vibrações que geram uma flutuação do valor $\rho = R - R_{eq}$. Assim, no cálculo do momento de inércia utiliza-se uma média dos valores de ρ , média essa que depende da função de onda e do número quântico vibracional v . Logo, a constante rotacional apresenta uma pequena dependência vibracional, que pode ser representada através de uma expansão em torno do ponto $(v+1/2)$ por:

$$B_v = B_e - \alpha_e \left(v + \frac{1}{2} \right) + \gamma_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 + \dots, \quad (5.19)$$

em que B_v representa a constante rotacional com a correção vibracional. As constantes α_e e γ_e são denominadas constantes espectroscópicas rovibracionais.

Logo, a energia rovibracional de um nível (v, J) pode ser escrita a partir de todas contribuições vibracionais e rotacionais, fornecendo a seguinte expressão:

$$\begin{aligned}
E(v, J) = & \omega_e \left(v + \frac{1}{2} \right) - \omega_e x_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 + \omega_e x_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^3 + \dots + \\
& + \left[B_e - \alpha_e \left(v + \frac{1}{2} \right) + \gamma_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 + \dots \right] J(J+1) + \dots
\end{aligned} \tag{5.20}$$

Substituindo, nesta expressão, os valores das energias rovibracionais $E(v, J)$ obtidos através da resolução da equação nuclear de Schrödinger é possível montar um sistema de equações para as constantes espectroscópicas rovibracionais, ou seja:

$$\begin{aligned}
\omega_e &= \frac{1}{24} [141(E_{1,0} - E_{0,0}) - 93(E_{2,0} - E_{0,0}) + 23(E_{3,0} - E_{1,0})] \\
\omega_e x_e &= \frac{1}{4} [13(E_{1,0} - E_{0,0}) - 11(E_{2,0} - E_{0,0}) + 3(E_{3,0} - E_{1,0})] \\
\omega_e \gamma_e &= \frac{1}{6} [3(E_{1,0} - E_{0,0}) - 3(E_{2,0} - E_{0,0}) + (E_{3,0} - E_{1,0})] \\
\alpha_e &= \frac{1}{8} [-12(E_{1,1} - E_{0,1}) + 4(E_{2,1} - E_{0,1}) + 4\omega_e - 23\omega_e \gamma_e] \\
\gamma_e &= \frac{1}{8} [-2(E_{1,1} - E_{0,1}) + (E_{2,1} - E_{0,1}) + 2\omega_e x_e - 9\omega_e \gamma_e].
\end{aligned} \tag{5.21}$$

Uma outra forma de realizar o cálculo das constantes espectroscópicas rovibracionais de um sistema molecular é através da utilização do Método de Dunham [2]. Este método será discutido na próxima seção.

5.4 Método de Dunham

O espectro rovibracional pode ser identificado por transições entre os diferentes níveis energéticos. Cada um destes níveis pode ser classificado por dois números quânticos: ν , o número quântico vibracional, e J , o número quântico rotacional. Foi descoberto empiricamente que a energia de um nível energético (ν, J) pode ser expressada por uma expansão dupla nas variáveis $(\nu+1/2)$ e $J(J+1)$. Essa expressão é dada por:

$$E(\nu, J) = \omega_e \left(\nu + \frac{1}{2} \right) - \omega_e x_e \left(\nu + \frac{1}{2} \right)^2 + \omega_e x_e \left(\nu + \frac{1}{2} \right)^3 + \dots + \left[B_e - \alpha_e \left(\nu + \frac{1}{2} \right) + \dots \right] J(J+1) + \dots \quad (5.22)$$

Em 1932, Dunham [2], utilizando teoria de perturbação, derivou uma expressão para a energia rovibracional de uma molécula diatômica em termos das derivadas do potencial na distância internuclear de equilíbrio R_e . A expansão do potencial em torno de R_e tem a forma:

$$V(R) = V(R_e) + \frac{1}{2!} \left(\frac{d^2 V}{dR^2} \right)_{R_e} (R - R_e)^2 + \frac{1}{3!} \left(\frac{d^3 V}{dR^3} \right)_{R_e} (R - R_e)^3 + \frac{1}{4!} \left(\frac{d^4 V}{dR^4} \right)_{R_e} (R - R_e)^4 + \dots, \quad (5.23)$$

que pode ser escrita como:

$$V(\rho) = V(0) + \frac{1}{2} f_2 \rho^2 + \frac{1}{6} f_3 \rho^3 + \frac{1}{24} f_4 \rho^4 + \dots, \quad (5.24)$$

onde $\rho = R - R_e$ é o deslocamento em relação à distância internuclear de equilíbrio e f_2, f_3 e f_4 são a segunda, terceira e quarta derivadas, respectivamente, do potencial em $\rho = 0$.

Como mostrado por Dunham, as derivadas do potencial podem ser obtidas dos parâmetro da equação (5.22) que multiplicam $(\nu+1/2)$. A segunda derivada é dada pela mesma expressão de um oscilador harmônico:

$$\nu_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{f_2}{m}}. \quad (5.25)$$

Se ν_0 for identificado como $c\omega_e$ é obtida a seguinte expressão:

$$f_2 = 4\pi^2 m \omega_e^2 c^2. \quad (5.26)$$

A terceira derivada pode ser determinada de α_e , pela expressão:

$$f_3 = -\frac{3f_2}{R_e} \left(1 + \frac{\alpha_e \omega_e}{6B_e^2} \right). \quad (5.27)$$

E a quarta derivada utilizando $\omega_e \chi_e$, através da expressão:

$$f_4 = \frac{f_2}{R_e^2} \left[15 \left(1 + \frac{\alpha_e \omega_e}{6B_e^2} \right)^2 - \frac{8\omega_e \chi_e}{B_e} \right]. \quad (5.28)$$

A princípio, derivadas de maior ordem podem ser obtidas através de termos mais altos da equação (5.24), mas na prática isto raramente é feito.

CAPÍTULO 6

Resultados e Discussões

Neste capítulo serão apresentados e analisados os resultados obtidos para as constantes espectroscópicas de cinco estados excitados da molécula H_2^+ através da resolução da equação de Schrödinger nuclear e, também, através da utilização do método de Dunham. Para obtenção das constantes espectroscópicas utilizando o primeiro método foram realizadas as seguintes etapas:

- construção das CEP's, a partir das energias eletrônicas obtidas via equação de Hamilton Jacobi;
- escolha das Funções de Rydberg Generalizada de graus 3, 4 e 5 para ajuste das CEP's;
- utilização do método de Powell para determinar os melhores parâmetros para cada CEP, fixando a distância de equilíbrio e a energia de dissociação;
- substituição das funções ajustadas (CEP's) na equação de Schrödinger nuclear;
- resolução da equação de Schrödinger nuclear via método DVR e obtenção dos níveis rovibracionais;
- substituição dos níveis rovibracionais no sistema de equações (5.21) e resolução deste sistema.

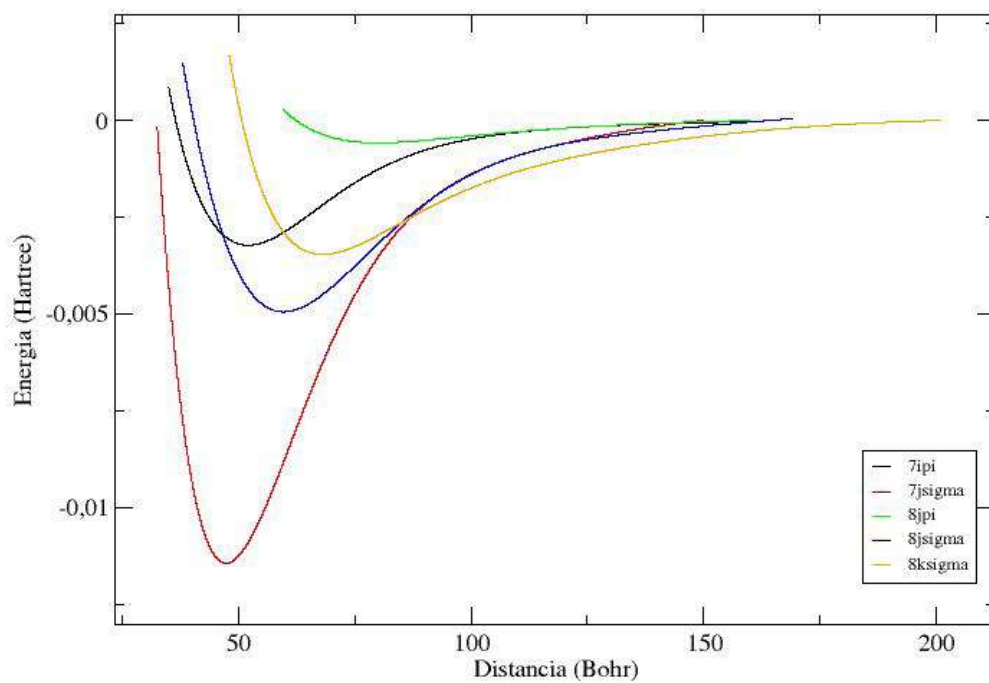
A obtenção das constantes espectroscópicas via método de Dunham é mais direta.

Basta obter as formas analíticas para as CEP's de cada estado e, através do cálculo da segunda, terceira e quarta derivadas dessa expressão, na posição de equilíbrio, é possível obter os valores das constantes resolvendo o seguinte sistema de equações:

$$\begin{aligned}
 f_2 &= 4\pi^2 m \omega_e^2 c^2 \\
 f_3 &= -\frac{3f_2}{R_e} \left(1 + \frac{\alpha_e \omega_e}{6B_e^2} \right) \\
 f_4 &= \frac{f_2}{R_e^2} \left[15 \left(1 + \frac{\alpha_e \omega_e}{6B_e^2} \right)^2 - \frac{8\omega_e \chi_e}{B_e} \right]
 \end{aligned} \tag{6.1}$$

A figura 6.1 apresenta uma superposição das CEP's obtidas para os cinco estados excitados da molécula H_2^+ estudados.

Figura 6.1: Curvas de energia potencial dos cinco estados eletrônicos excitados do H_2^+ que foram estudados.



Os resultados obtidos serão apresentados respeitando a ordem decrescente em relação à energia de dissociação D_e de cada estado eletrônico estudado.

6.1 Estado Eletrônico Excitado - $7j\sigma$

Para este estado eletrônico foram utilizadas 246 energias eletrônicas obtidas via método de Hamilton-Jacobi, sendo que o espaçamento entre as distâncias internucleares era de $0,25a_0$. O valor fixado para a distância de equilíbrio foi de $R_e = 47,361115a_0$ e a energia de dissociação utilizada nos cálculos foi $D_e = 0,011427 \text{ Hartree}$, ambos valores obtidos da referência [19]. As formas analíticas utilizadas foram as funções de Rydberg Generalizadas de graus 3, 4 e 5:

$$V_{\text{RG}}(\rho) = -D_e \left(1 + \sum_{k=1}^n a_k \rho^k \right) e^{(-a_1 \rho)} \quad (6.2)$$

A tabela 6.1 mostra os valores dos parâmetros para as funções de Rydberg Generalizadas com graus 3, 4 e 5 obtidos pelo método de Powell.

Parâmetros	Rydberg Grau 3	Rydberg Grau 4	Rydberg Grau 5
a_1	-8,694376E-02	-7,540758E-02	-5,404606E-02
a_2	1,322978E-03	2,864475E-04	-1,064222E-03
a_3	1,612905E-13	-1,452920E-05	-6,119588E-06
a_4	-	3,350084E-07	4,512609E-07
a_5	-	-	-3,412705E-09
E_{ref}	-3,218803E-02	-3,216608E-02	-3,216508E-02
dqm	1,180738E-04	3,152583E-05	9,602583E-06

Tabela 6.1: Parâmetros ajustados para as funções de Rydberg Generalizadas com graus 3, 4 e 5 - $7j\sigma$.

Constam na tabela os valores do desvio quadrático médio (dqm) para cada ajuste. O

cálculo desse parâmetro é realizado com base na seguinte fórmula:

$$dqm = \frac{\sqrt{\left(\sum_{i=1}^N E_{HJ}(i) - E(i)\right)^2}}{N}, \quad (6.3)$$

onde $E_{HJ}(i)$ são as energias obtidas via método de Hamilton-Jacobi, $E(i)$ são as energias obtidas através do ajuste da função de Rydberg e N é o número de energias eletrônicas ajustadas.

Os ajustes obtidos para as funções de Rydberg de graus 3, 4 e 5 foram satisfatórios, pois o dqm de cada ajuste ficou abaixo do erro químico aceitável (0,0015 hartree para ajuste de sistemas diatômicos). Além disto, foram verificadas que as CEP's obtidas reproduzem com qualidade as regiões harmônicas e anarmônicas do potencial. A seguir, é possível constatar a boa concordância do ajuste da CEP em relação às energias eletrônicas para a forma analítica Rydberg Generalizada com grau 5, a função que melhor se ajustou aos dados:

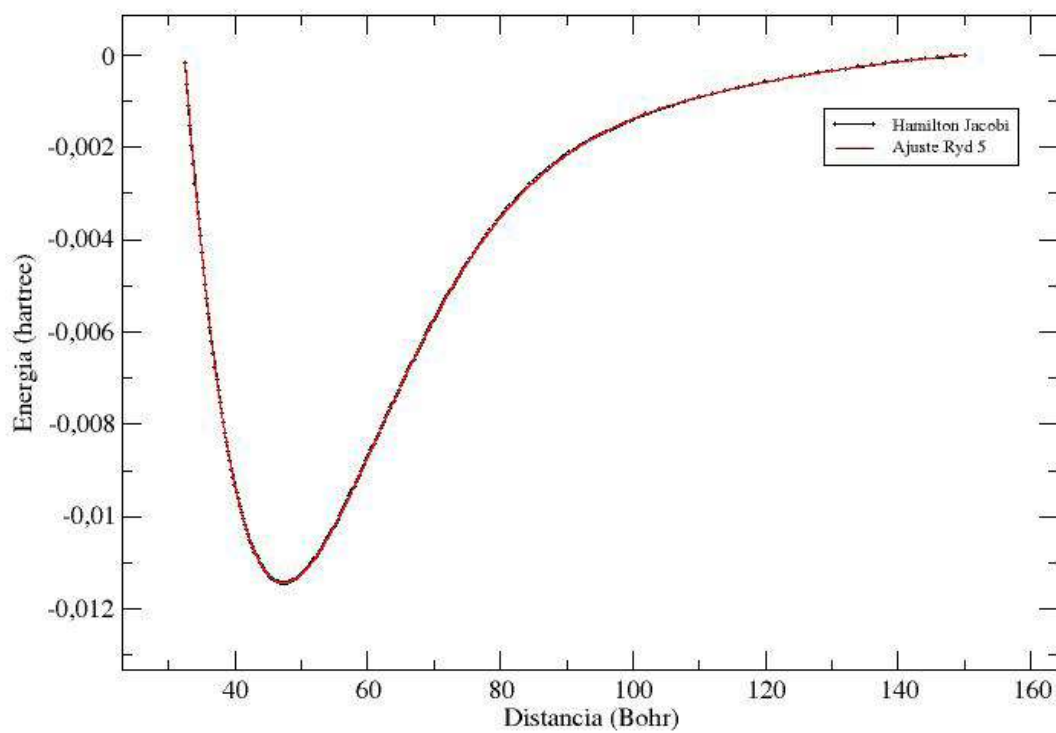


Figura 6.2: Curva de energia potencial do estado eletrônico excitado $7j\sigma$.

Na tabela 6.2 são apresentadas as energias rovibracionais do estado $7j\sigma$ obtidas através do método DVR, correspondentes à forma analítica Rydberg Generalizada de grau 5. É possível observar que a separação entre os níveis diminui à medida que os valores das energias vão aumentando.

J	ν	$E(\nu, J)$	J	ν	$E(\nu, J)$
0	1	1,249883E-04	1	1	1,254724E-04
	2	3,733578E-04		2	3,738392E-04
	3	6,194297E-04		3	6,199083E-04
	4	8,631892E-04		4	8,636649E-04
	5	1,104621E-03		5	1,105094E-03
	6	1,343710E-03		6	1,344180E-03
	7	1,580439E-03		7	1,580907E-03
	8	1,814794E-03		8	1,815258E-03
	9	2,046757E-03		9	2,047219E-03
	10	2,276313E-03		10	2,276771E-03

Tabela 6.2: Energias Rovibracionais (em hartree) do H_2^+ para o estado excitado $7j\sigma$.

Utilizando as energias rovibracionais encontradas para as três formas analíticas ajustadas, foram calculadas as constantes espectroscópicas rovibracionais do estado $7j\sigma$, através da resolução do sistema de equações:

$$\begin{aligned}
\omega_e &= \frac{1}{24} [141(E_{1,0} - E_{0,0}) - 93(E_{2,0} - E_{0,0}) + 23(E_{3,0} - E_{1,0})] \\
\omega_e \chi_e &= \frac{1}{4} [13(E_{1,0} - E_{0,0}) - 11(E_{2,0} - E_{0,0}) + 3(E_{3,0} - E_{1,0})] \\
\omega_e \gamma_e &= \frac{1}{6} [3(E_{1,0} - E_{0,0}) - 3(E_{2,0} - E_{0,0}) + (E_{3,0} - E_{1,0})] \\
\alpha_e &= \frac{1}{8} [-12(E_{1,1} - E_{0,1}) + 4(E_{2,1} - E_{0,1}) + 4\omega_e - 23\omega_e \gamma_e] \\
\gamma_e &= \frac{1}{8} [-2(E_{1,1} - E_{0,1}) + (E_{2,1} - E_{0,1}) + 2\omega_e \chi_e - 9\omega_e \gamma_e]
\end{aligned} \tag{6.4}$$

Na tabela 6.3 é possível observar que os valores obtidos para os três ajustes construídos concordam bem com o valor encontrado na literatura ref [19]. As constantes

espectroscópicas relacionadas aos movimentos rotacionais (α_e, γ_e) possuem valores bem pequenos o que significa uma pequena contribuição desse movimento para a energia total da molécula.

Forma Analítica	ω_e (cm^{-1})	$\omega_e x_e$ (cm^{-1})	$\omega_e y_e$ (cm^{-1})	α_e (cm^{-1})	γ_e (cm^{-1})
Ryd 3	54,2643	0,2456	-3,337E-04	3,155E-04	-1,490E-06
Ryd 4	55,3595	0,2649	-4,405E-04	3,008E-04	-1,969E-06
Ryd 5	55,0119	0,2497	-5,439E-04	2,943E-04	-2,010E-06
ref. [19]	55,4607	-	-	-	-

Tabela 6.3: Constantes Espectroscópicas Rovibracionais do estado excitado $7j\sigma$ obtidas via equação (6.4).

A forma analítica Ryd 4 foi a que forneceu a melhor constante ω_e quando comparada com o dado teórico encontrado na literatura, com uma diferença de apenas $0,1012 cm^{-1}$. O valor apresentado para a constante vibracional na tabela 6.3 é o maior entre todos os estados excitados analisados, fato relacionado à profundidade do poço de potencial.

O cálculo das constantes via método de Dunham exigiu a obtenção da segunda, terceira e quarta derivadas, na posição de equilíbrio, para as formas analíticas construídas. As expressões dessas derivadas são apresentadas a seguir:

Função Rydberg Generalizada de grau 3:

$$\begin{aligned}
 f_2 &= D_e(a_1^2 - 2a_2) \\
 f_3 &= -D_e(2a_1^3 - 6a_1a_2 + 6a_3) \\
 f_4 &= D_e(3a_1^4 - 12a_1^2a_2 + 24a_1a_3)
 \end{aligned}
 \tag{6.5}$$

Funções Rydberg Generalizadas de graus 4 e 5:

$$\begin{aligned}
 f_2 &= D_e(a_1^2 - 2a_2) \\
 f_3 &= -D_e(2a_1^3 - 6a_1a_2 + 6a_3) \\
 f_4 &= D_e(3a_1^4 - 12a_1^2a_2 + 24a_1a_3 - 24a_4)
 \end{aligned} \tag{6.6}$$

Substituindo as expressões das derivadas nas equações (6.1) apresentadas anteriormente, pôde-se obter as constantes espectroscópicas rovibracionais através da resolução de um sistema de equações. A tabela 6.4 apresenta os valores obtidos para o estado eletrônico excitado $7j\sigma$.

Forma Analítica	ω_e (cm^{-1})	$\omega_e x_e$ (cm^{-1})	B_e (cm^{-1})	α_e (cm^{-1})
Ryd 3	54,2524	0,2455	5,325E-02	-9,426E-04
Ryd 4	55,3463	0,3529	5,325E-02	-1,081E-03
Ryd 5	54,9998	0,2974	5,325E-02	-9,839E-04
ref. [19]	55,4607	-	-	-

Tabela 6.4: Constantes Espectroscópicas Rovibracionais do estado $7j\sigma$ obtidas via método de Dunham.

É possível observar que os valores obtidos via método de Dunham apresentam uma boa concordância com aqueles apresentados na tabela 6.3. Em particular, a diferença entre o valor da constante vibracional ω_e apresentado na ref. [19] e o valor obtido pela forma analítica Ryd 4 é de $0,1144 cm^{-1}$ e a diferença entre os valores obtidos para essa constante entre os dois métodos aplicados foi de apenas $0,0132 cm^{-1}$. Este fato mostra que para este estado o valor de ω_e descrito pelo método DVR concordou mais com o dado da literatura.

Como já foi discutido anteriormente, em uma primeira aproximação a constante B_v

pode ser aproximadas por B_e , que é dependente da distância de equilíbrio. Como os valores esperados para as correções de primeira e segunda ordem são pequenos, a maior contribuição para a constante de acoplamento é devida à constante rotacional B_e . O valor da distância de equilíbrio foi mantido fixo para todos os cálculos e, por isso, o valor de B_e foi o mesmo para todas as formas analíticas.

6.2 Estado Eletrônico Excitado - $8j\sigma$

No estudo do estado $8j\sigma$ foram utilizadas 169 energias eletrônicas obtidas através da equação de Hamilton-Jacob com o espaçamento entre as distâncias internucleares de $0,50 a_0$. O valor fixado para a distância de equilíbrio foi de $R_e = 59,675814 a_0$ e a energia de dissociação utilizada nos cálculos foi $D_e = 0,004941 \text{ Hartree}$. A partir de uma comparação do valor da energia de dissociação desse estado com a energia de dissociação do estado $7j\sigma$ é possível observar que a diferença entre a profundidade dos poços é grande, fato que pode ser facilmente constatado na figura 2.1. Os valores da distância de equilíbrio e da energia de dissociação foram obtidos da referência [19].

A tabela 6.1 apresenta os valores dos parâmetros para as funções de Rydberg Generalizadas com graus 3, 4 e 5 ajustadas pelo método de Powell.

Parâmetros	Rydberg Grau 3	Rydberg Grau 4	Rydberg Grau 5
a_1	7,571011E-02	6,045258E-02	8,503479E-02
a_2	1,236190E-03	1,928211E-04	1,976745E-03
a_3	2,862190E-11	-1,119654E-05	1,014818E-05
a_4	-	1,265937E-07	-3,280547E-08
a_5	-	-	7,042134E-09
E_{ref}	2,057231E-02	2,053952E-02	2,054192E-02
dqm	4,615180E-05	3,080166E-05	1,819723E-05

Tabela 6.5: Parâmetros para as funções de Rydberg Generalizadas com graus 3, 4 e 5 - $8j\sigma$

Os valores do dqm para cada ajuste foram bons, pois ficaram abaixo do erro químico aceitável. A função que forneceu o melhor ajuste foi a Rydberg Generalizada de grau 5. Na figura 6.3 é possível verificar a CEP obtida para a forma analítica Ryd 5.

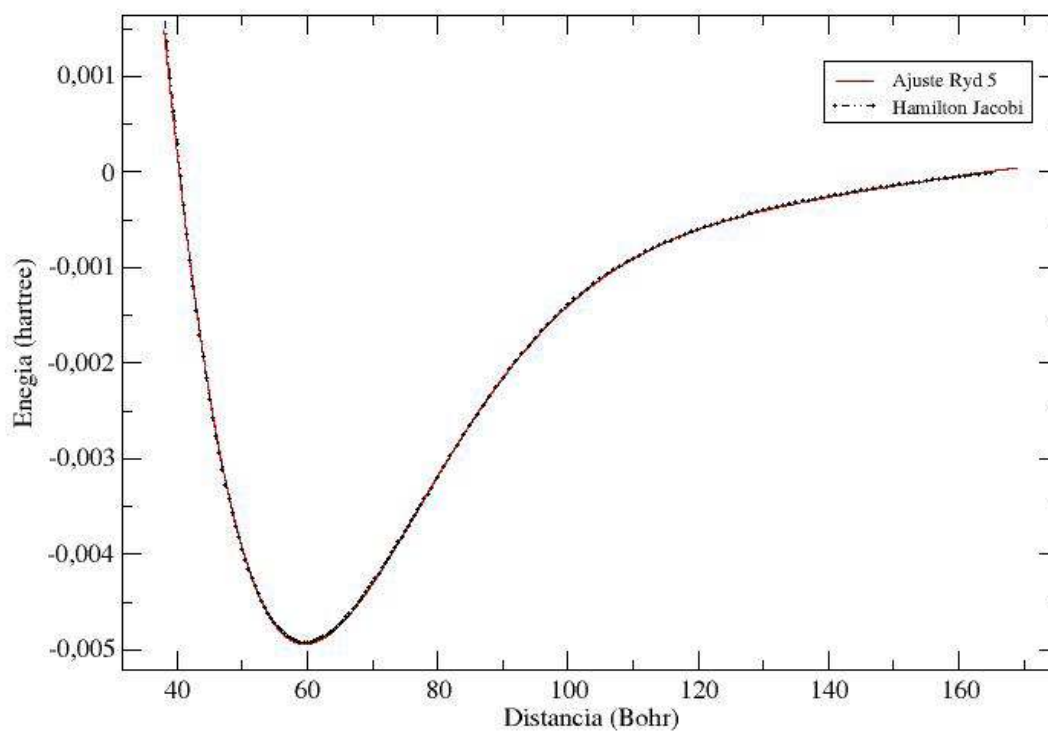


Figura 6.3: Curva de energia potencial do estado eletrônico excitado $8j\sigma$.

Na tabela 6.6 são apresentadas as energias rovibracionais do estado $8j\sigma$ obtidas através do método DVR, para a forma analítica Ryd 5.

J	ν	$E(\nu, J)$	J	ν	$E(\nu, J)$
0	1	6,614418E-05	1	1	6,644915E-05
	2	1,974901E-04		2	1,977936E-04
	3	3,273955E-04		3	3,276974E-04
	4	4,558528E-04		4	4,561530E-04
	5	5,828539E-04		5	5,831526E-04
	6	7,083909E-04		6	7,086879E-04
	7	8,324554E-04		7	8,327507E-04
	8	9,550389E-04		8	9,553325E-04
	9	1,076133E-03		9	1,076424E-03
	10	1,195727E-03		10	1,196017E-03

Tabela 6.6: Energias Rovibracionais (em hartree) do H_2^+ para o estado excitado $8j\sigma$.

Como esperado, a separação entre os níveis diminui à medida que os valores das energias vão aumentando, e comparando com o estado $7j\sigma$, para os valores mais altos de ν as diferenças entre os níveis são ainda menores.

Utilizando as energias rovibracionais foram calculadas as constantes espectroscópicas do estado $8j\sigma$, que são apresentadas na tabela 6.7.

Forma	ω_e (cm^{-1})	$\omega_e x_e$ (cm^{-1})	$\omega_e y_e$ (cm^{-1})	α_e (cm^{-1})	γ_e (cm^{-1})
Analítica					
Ryd 3	54,2643	0,2456	-3,337E-04	3,155E-04	-1,490E-06
Ryd 4	55,3595	0,2649	-4,405E-04	3,008E-04	-1,969E-06
Ryd 5	55,0119	0,2497	-5,439E-04	2,943E-04	-2,010E-06
ref. [19]	55,4607	-	-	-	-

Tabela 6.7: Constantes Espectroscópicas Rovibracionais do estado excitado $8j\sigma$ obtidas via equação (6.4).

Os valores obtidos para as constantes provenientes dos três ajustes concordam com o valor encontrado na literatura. Foi verificada uma diferença de apenas $0,0234 cm^{-1}$ no valor da constante vibracional ω_e quando comparado o resultado da forma analítica Ryd 4 e

o apresentado na ref. [19]. A contribuição dos termos relacionados ao movimento de rotação é pequena para a energia total da molécula.

A tabela 6.8 apresenta os valores para as constantes espectroscópicas relativas ao estado excitado $\delta j\sigma$ obtidas através do método de Dunham.

Forma Analítica	ω_e (cm^{-1})	$\omega_e x_e$ (cm^{-1})	B_e (cm^{-1})	α_e (cm^{-1})
Ryd 3	29,0562	0,1578	3,354E-02	2,020E-04
Ryd 4	29,0973	0,1599	3,354E-02	1,599E-01
Ryd 5	29,1353	0,1532	3,354E-02	1,650E-04
ref. [19]	29,0803	-	-	-

Tabela 6.8: Constantes Espectroscópicas Rovibracionais do estado $\delta j\sigma$ obtidas via método de Dunham.

Os valores obtidos via método de Dunham apresentam ótima concordância com os valores apresentados na tabela 6.7. A diferença entre o valor da constante vibracional ω_e apresentado na ref. [19] e o valor obtido pela forma analítica Ryd 4 é de apenas $0,017 cm^{-1}$. A diferença entre os valores obtidos para a constante ω_e entre os dois métodos aplicados foi de $0,0064 cm^{-1}$, uma ótima concordância.

6.3 Estado Eletrônico Excitado - $8k\sigma$

Para estudar o estado eletrônico excitado $8k\sigma$ foram utilizadas 162 energias eletrônicas obtidas via método de Hamilton-Jacob, sendo utilizado um espaçamento de $1,0a_0$ entre as distâncias internucleares. O valor fixado para a distância de equilíbrio foi de $R_e = 68,170532 a_0$ e a energia de dissociação utilizada nos cálculos foi $D_e = 0,003458 Hartree$, valores obtidos da referência [19].

Os valores dos parâmetros para as funções de Rydberg Generalizadas com graus 3, 4 e 5 obtidos pelo método de Powell são apresentados na tabela 6.9; os ajustes construídos produziram bons resultados. O dqm ficou abaixo do erro químico aceitável (0,0015 hartree) para todos ajustes, fornecendo uma curva que se ajusta bem às regiões harmônicas e anarmônicas do potencial.

Parâmetros	Rydberg Grau 3	Rydberg Grau 4	Rydberg Grau 5
a_1	4,692885E-02	-6,322797E-02	-4,804321E-02
a_2	-3,843013E-04	4,308132E-04	-4,716007E-04
a_3	7,498192E-06	7,824475E-06	5,938731E-06
a_4	-	1,939513E-07	1,282408E-07
a_5	-	-	-1,275039E-09
E_{ref}	3,168398E-02	3,172114E-02	3,175586E-02
dqm	4,546755E-05	1,699687E-05	1,351181E-05

Tabela 6.9: Parâmetros para as funções de Rydberg Generalizadas com graus 3, 4 e 5 - $8k\sigma$

Na figura 6.4 é possível observar como o ajuste da CEP, para a forma analítica Rydberg Generalizada com grau 5, apresentou um ótimo comportamento nas regiões harmônicas e anarmônicas do potencial. O potencial associado ao estado eletrônico excitado $8k\sigma$ é o que apresenta um maior alcance entre os estados estudados como pode ser observado nas figuras 6.1 e 6.4.

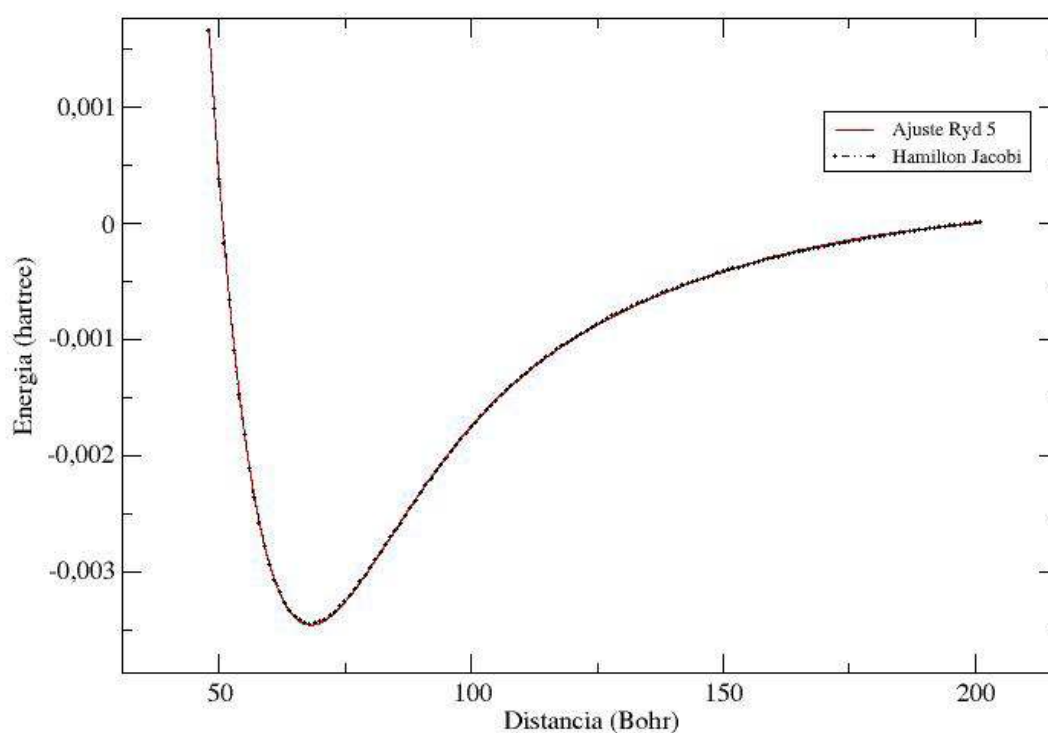


Figura 6.4: Curvas de energia potencial do estado eletrônico excitado $8k\sigma$.

A tabela 6.10 apresenta as energias rovibracionais do estado $8k\sigma$ calculadas via método DVR, para a forma analítica Ryd 5.

J	ν	$E(\nu, J)$	J	ν	$E(\nu, J)$
0	1	5,512340E-05	1	1	5,535656E-05
	2	1,642363E-04		2	1,644672E-04
	3	2,718107E-04		3	2,720393E-04
	4	3,778407E-04		4	3,780671E-04
	5	4,823202E-04		5	4,825443E-04
	6	5,852431E-04		6	5,854649E-04
	7	6,866030E-04		7	6,868224E-04
	8	7,863932E-04		8	7,866102E-04
	9	8,846070E-04		9	8,848217E-04
	10	9,812375E-04		10	9,814498E-04

Tabela 6.10: Energias Rovibracionais (em hartree) do H_2^+ para o estado excitado $8k\sigma$.

Substituindo as energias rovibracionais encontradas no cálculo do sistema de equações (6.2) foram encontradas as constantes espectroscópicas do estado $8k\sigma$. Na tabela 6.11 é possível observar que os valores obtidos para os três ajustes construídos concordam com o valor da referência da literatura, e que a constante espectroscópica vibracional ω_e é aquela que contribui com a maior parte da energia rovibracional do sistema molecular. As constantes relacionadas aos movimentos rotacionais (α_e, γ_e) possuem valores muito pequenos quando comparados com ω_e .

Forma Analítica	ω_e (cm^{-1})	$\omega_e x_e$ (cm^{-1})	$\omega_e y_e$ (cm^{-1})	α_e (cm^{-1})	γ_e (cm^{-1})
Ryd 3	23,2132	0,1987	-2,190E-05	2,737E-04	-2,504E-06
Ryd 4	23,8502	0,2189	-1,893E-05	3,025E-04	-1,300E-06
Ryd 5	24,2839	0,1679	-2,152E-04	2,449E-04	-9,100E-07
ref. [19]	23,9661	-	-	-	-

Tabela 6.11: Constantes Espectroscópicas Rovibracionais do estado excitado $8k\sigma$ obtidas via equação (6.4).

Os resultados encontrados para as três formas analíticas são próximos, o que trás consistência para o cálculo realizado. Para a forma analítica Ryd 4 foi encontrada uma diferença de apenas $0,1159\text{ cm}^{-1}$ comparado ao valor da constante vibracional ω_e apresentado na ref. [19]. Os resultados obtidos através do método de Dunham, mostrados na tabela 6.12, apresentam uma boa concordância com os valores apresentados na tabela 6.11, para todas constantes. Em particular a forma analítica Ryd 5 apresenta uma diferença entre os valores calculados para a constante ω_e de apenas $0,0053\text{ cm}^{-1}$.

Forma Analítica	ω_e (cm^{-1})	$\omega_e x_e$ (cm^{-1})	B_e (cm^{-1})	α_e (cm^{-1})
Ryd 3	23,2080	0,1986	2,570E-02	2,993E-04
Ryd 4	23,8446	0,1692	2,570E-02	-5,217E-04
Ryd 5	24,2786	0,1564	2,570E-02	-5,307E-04
ref. [19]	23,9661	-	-	-

Tabela 6.12: Constantes Espectroscópicas Rovibracionais do estado $8k\sigma$ obtidas via método de Dunham.

A diferença entre o valor da constante vibracional ω_e apresentado na ref. [19] e o valor obtido pelo método de Dunham pela forma analítica Ryd 4 é de $0,1215\text{ cm}^{-1}$.

6.4 Estado Eletrônico Excitado - $7i\pi$

Foram utilizadas 251 energias eletrônicas obtidas via método de Hamilton-Jacob no estudo do estado eletrônico excitado $7j\pi$, sendo considerado um espaçamento entre as distâncias internucleares de $0,50 a_0$. Foram fixados no cálculo dos parâmetros os valores para a distância de equilíbrio e para a energia de dissociação; os valores utilizados foram $R_e = 52,069214 a_0$ e $D_e = 0,003221 Hartree$, ambos valores obtidos da referência [19].

A tabela 6.13 apresenta os valores dos parâmetros obtidos para as funções de Rydberg Generalizadas com graus 3, 4 e 5, obtidos através de ajuste realizado pelo método de Powell:

Parâmetros	Rydberg Grau 3	Rydberg Grau 4	Rydberg Grau 5
a_1	-9,020657E-02	-7,050985E-02	-8,996400E-02
a_2	1,652474E-03	8,277056E-05	1,684099E-03
a_3	6,224661E-10	-1,653329E-05	-3,676255E-26
a_4	-	2,919156E-07	-1,515321E-07
a_5	-	-	1,220032E-08
E_{ref}	2,030571E-02	2,025541E-02	2,025473E-02
dqm	3,717588E-05	1,811106E-05	1,187289E-05

Tabela 6.13: Parâmetros para as funções de Rydberg Generalizada com graus 3, 4 e 5 - $7i\pi$

Os valores encontrados para o dqm para todos ajustes são muito bons, pois os valores ficaram bem abaixo do erro químico aceitável mesmo sendo considerado um grande número de energias eletrônicas. A função Rydberg Generalizada de grau 5 foi aquela que apresentou menor dqm, é possível constatar a boa aderência do ajuste desta CEP em relação às energias

eletrônicas na figura 6.5.

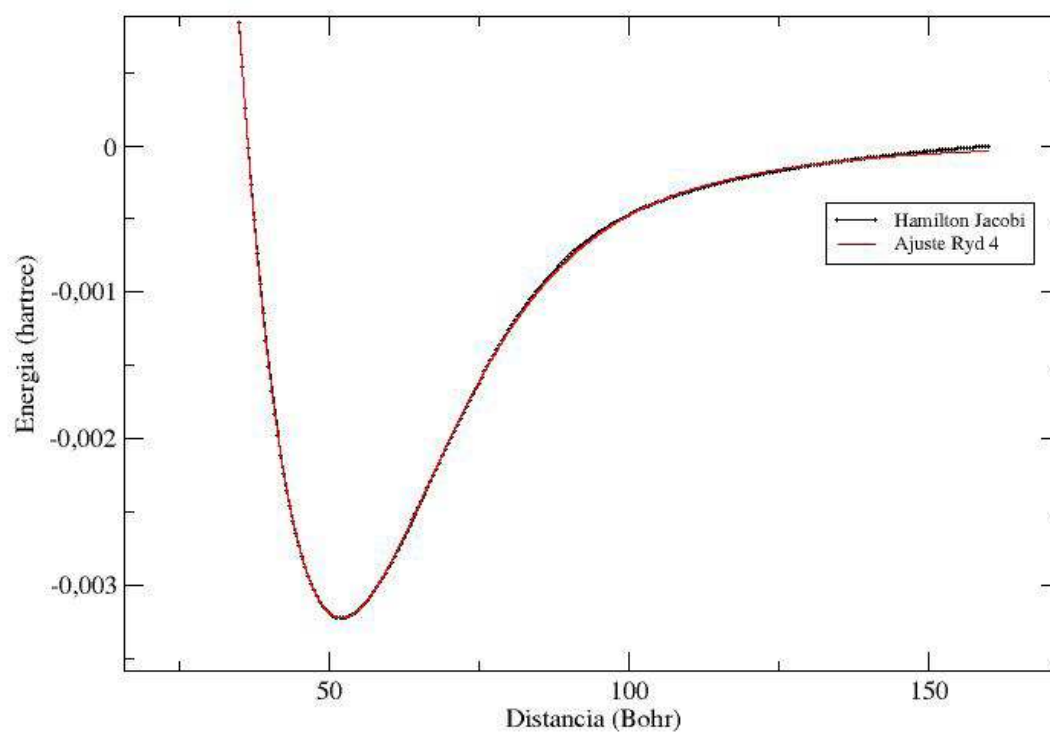


Figura 6.5: Curva de energia potencial do estado eletrônico excitado $7i\pi$.

Na tabela 6.2 são apresentadas as energias rovibracionais do estado excitado $7i\pi$ obtidas através do método DVR, correspondentes à forma analítica Ryd 4.

J	ν	$E(\nu, J)$	J	ν	$E(\nu, J)$
0	1	6,457684E-05	1	1	6,497644E-05
	2	1,922060E-04		2	1,926016E-04
	3	3,176166E-04		3	3,180081E-04
	4	4,407862E-04		4	4,411736E-04
	5	5,616917E-04		5	5,620747E-04
	6	6,803090E-04		6	6,806876E-04
	7	7,966130E-04		7	7,969872E-04
	8	9,105781E-04		8	9,109476E-04
	9	1,022177E-03		9	1,022542E-03
	10	1,131383E-03		10	1,131742E-03

Tabela 6.14: Energias Rovibracionais (em hartree) do H_2^+ para o estado excitado $7i\pi$.

É evidente na tabela 6.14 que as separações entre os níveis vão diminuindo à medida que os valores das energias aumentam. Utilizando as energias rovibracionais encontradas para as três formas analíticas ajustadas, foram calculadas as constantes espectroscópicas do estado $7i\pi$, através da resolução do sistema de equações (6.4):

Forma Analítica	ω_e (cm^{-1})	$\omega_e x_e$ (cm^{-1})	$\omega_e y_e$ (cm^{-1})	α_e (cm^{-1})	γ_e (cm^{-1})
Ryd 3	28,5711	0,2355	-6,762E-04	4,322E-04	-4,616E-06
Ryd 4	28,4936	0,2398	-8,194E-04	4,279E-04	-5,264E-06
Ryd 5	28,2533	0,2166	-1,305E-03	-2,995E-03	-4,940E-06
ref. [19]	28,1484	-	-	-	-

Tabela 6.15: Constantes Espectroscópicas Rovibracionais do estado excitado $7i\pi$ obtidas via equação 6.4.

Na tabela 6.15 é interessante observar que os valores obtidos para os três ajustes concordam bem com o valor de referência encontrado na literatura, sendo que para a forma analítica Ryd 5 foi encontrada uma diferença de apenas $0,1049 cm^{-1}$ quando comparado com o valor da constante vibracional ω_e apresentado na ref. [19].

Os valores das constantes via método de Dunham através da solução dos sistemas de equações (6.5) e (6.6) são apresentados na tabela 6.16.

Forma Analítica	ω_e (cm^{-1})	$\omega_e x_e$ (cm^{-1})	B_e (cm^{-1})	α_e (cm^{-1})
Ryd 3	28,5648	0,2355	4,405E-02	-1,248E-03
Ryd 4	28,4874	0,3507	4,405E-02	-1,538E-03
Ryd 5	28,2470	0,2204	4,405E-02	-1,274E-03
ref. [19]	28,1484	-	-	-

Tabela 6.16: Constantes Espectroscópicas Rovibracionais do estado $7i\pi$ obtidas via método de Dunham.

Os valores obtidos através o método de Dunham são condizentes com os valores apresentados na tabela 6.15. A diferença entre o valor da constante vibracional ω_e apresentado na ref. [19] e o valor obtido pela forma analítica Ryd 5 é de $0,0986 cm^{-1}$. A diferença entre os valores obtidos para a constante vibracional entre os dois métodos aplicados foi de apenas $0,0063 cm^{-1}$, para a forma analítica Ryd 5, demonstrando uma consistência nos resultados.

6.5 Estado Eletrônico Excitado - $8j\pi$

No estudo do estado eletrônico excitado $8j\pi$ foram utilizadas 134 energias eletrônicas que, como nos casos anteriores, foram obtidas através da resolução das Equações de Hamilton-Jacobi, com espaçamento entre as distâncias internucleares de $0,75a_0$. O valor fixado para a distância de equilíbrio foi de $R_e = 80,072990 a_0$, o maior valor entre todos estados analisados, e o valor fixado para a energia de dissociação foi o menor entre todos estados $D_e = 0,000578 Hartree$, fato que é possível observar na figura 6.1, pois o estado $8j\pi$ é aquele que apresenta o poço de potencial menos profundo.

A tabela 6.17 apresenta os valores obtidos para os parâmetros das funções de Rydberg Generalizadas com graus 3, 4 e 5, através do método de Powell.

Parâmetros	Rydberg Grau 3	Rydberg Grau 4	Rydberg Grau 5
a_1	-7,743700E-02	9,538078E-02	5,308945E-02
a_2	1,552938E-03	3,087787E-03	2,471205E-04
a_3	1,956155E-05	6,498495E-05	1,458783E-06
a_4	-	8,532371E-07	1,774693E-07
a_5	-	-	-3,606483E-09
E_{ref}	2,025267E-02	2,025417E-02	2,026303E-02
dqm	7,757371E-06	6,154853E-06	1,708350E-06

Tabela 6.17: Parâmetros para a função de Rydberg Generalizada com graus 3, 4 e 5 - $8j\pi$

Os valores do dqm apresentados na tabela são menores que os encontrados para os outros estados. Mas deve ser considerado que, apesar do bom ajuste construído, o fato do número de energias utilizadas para esse estado ser menor que para os outros influencia para a queda do dqm.

Os ajustes construídos para as funções de Rydberg de grau 3, 4 e 5 reproduziram muito bem as energias eletrônicas obtidas via solução das equações de Hamilton Jacobi, como mostrado na figura 6.6. A forma analítica Rydberg Generalizada com grau 5 foi a forma analítica que melhor se ajustou às energias eletrônicas dadas.

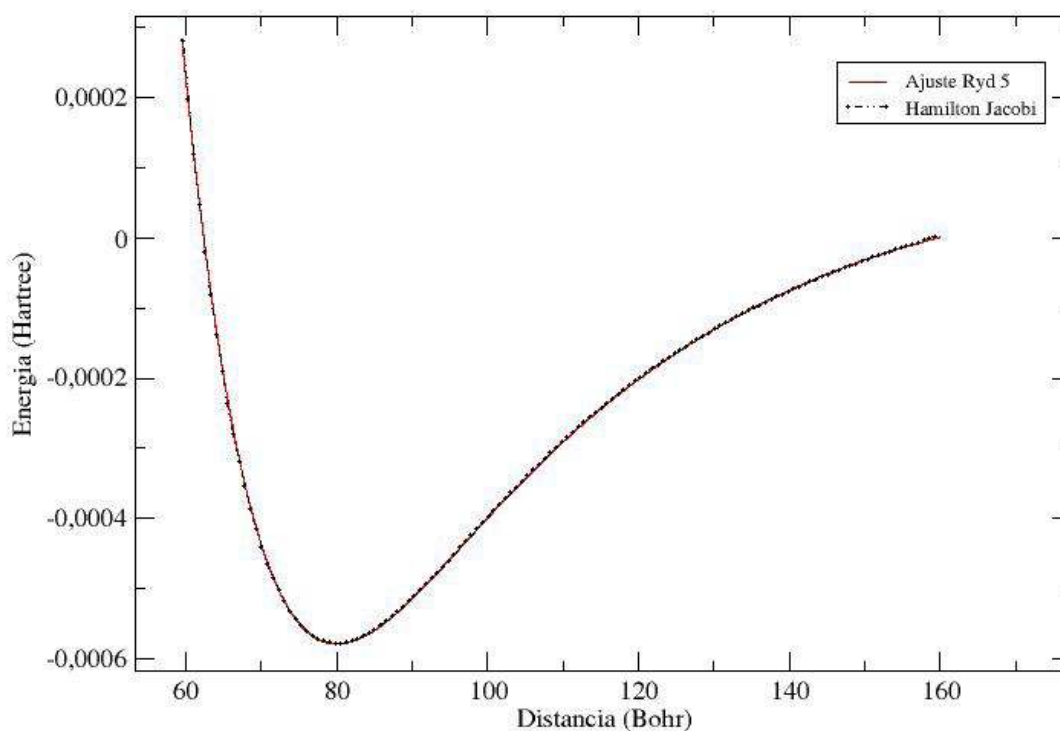


Figura 6.6: CEP do estado eletrônico excitado $8j\pi$.

Na tabela 6.2 são mostradas as energias rovibracionais do estado $8j\pi$ obtidas através do método DVR, correspondentes à forma analítica Rydberg Generalizada de grau 5.

J	ν	$E(\nu, J)$	J	ν	$E(\nu, J)$
0	1	2,258772E-05	1	1	2,275551E-05
	2	6,641760E-05		2	6,658129E-05
	3	1,083840E-04		3	1,085434E-04
	4	1,484963E-04		4	1,486515E-04
	5	1,867710E-04		5	1,869218E-04
	6	2,232321E-04		6	2,233785E-04
	7	2,579118E-04		7	2,580538E-04
	8	2,908509E-04		8	2,909884E-04
	9	3,220983E-04		9	3,222312E-04
	10	3,517099E-04		10	3,518384E-04

Tabela 6.18: Energias Rovibracionais (em hartree) do H_2^+ para o estado excitado $\delta j \pi$.

Utilizando as energias rovibracionais encontradas para as três formas analíticas ajustadas, foram calculadas as constantes espectroscópicas do estado $\delta j \pi$, através da resolução do sistema de equações (6.4). Na tabela 6.19 é possível observar que os valores obtidos para os três ajustes construídos concordam bem com o valor encontrado na literatura .

Forma Analítica	ω_e (cm^{-1})	$\omega_e x_e$ (cm^{-1})	$\omega_e y_e$ (cm^{-1})	α_e (cm^{-1})	γ_e (cm^{-1})
Ryd 3	9,3672	0,1455	-5,328E-04	4,429E-04	-4,502E-07
Ryd 4	9,4140	0,1689	1,685E-03	5,000E-04	6,994E-06
Ryd 5	10,0305	0,2061	3,477E-04	4,401E-04	-5,116E-06
ref. [19]	9,9015	-	-	-	-

Tabela 6.19: Constantes Espectroscópicas Rovibracionais do estado excitado $\delta j \pi$ obtidas via equação 6.4.

É interessante observar que apesar das constantes espectroscópicas relacionadas aos movimentos rotacionais (B_e, α_e, γ_e) possuírem valores bem próximos daqueles obtidos para os outros estados, a constante vibracional ω_e apresenta um valor bem mais baixo que o

obtido nos outros estados, fato relacionado à profundidade do poço de potencial. A forma analítica Ryd 5 apresentou uma diferença de $0,129 \text{ cm}^{-1}$ para o valor da constante vibracional ω_e encontrado na Ref. [x.x].

Os resultados obtidos, via método de Dunham, para as constantes espectroscópicas, são apresentados na tabela 6.20.

Forma Analítica	$\omega_e \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	$\omega_e x_e \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	$B_e \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	$\alpha_e \text{ (cm}^{-1}\text{)}$
Ryd 3	9,3660	0,2318	1,863E-02	-4,066E-04
Ryd 4	9,4166	0,1724	1,863E-02	5,025E-04
Ryd 5	10,0266	0,2049	1,863E-02	4,394E-04
ref. [19]	9,9015	-	-	-

Tabela 6.20: Constantes Espectroscópicas Rovibracionais do estado $8j\pi$ obtidas via método de Dunham.

Os valores obtidos através do método de Dunham apresentam consistência em relação àqueles apresentados na tabela 6.19. A diferença entre os valores obtidos para a constante vibracional ω_e entre os dois métodos aplicados foi de $0,0039 \text{ cm}^{-1}$ para a forma analítica Ryd 5, e a diferença entre o valor da constante apresentado na ref. [19] e o valor obtido para essa mesma forma analítica é de $0,1251 \text{ cm}^{-1}$.

CAPÍTULO 7

Conclusões e Perspectivas

No presente trabalho, foram usados dois métodos para obtenção das constantes espectroscópicas rovibracionais envolvendo estados eletrônicos $7i\pi$, $7j\sigma$, $8i\pi$, $8j\pi$ e $8k\pi$ do íon molecular H_2^+ . O primeiro método envolve, a partir da obtenção da forma analítica para as CEP's, a resolução da equação de Schrödinger nuclear através do método DVR, obtendo as energias rovibracionais do sistema molecular e, conseqüentemente, suas constantes espectroscópicas. No segundo método, foram utilizadas as formas analíticas das CEP's diretamente no cálculo das constantes espectroscópicas rovibracionais via método de Dunham. As CEP's foram construídas ajustando, com uso do método de Powell e de formas analíticas do tipo Rydberg Generalizada, as energias eletrônicas obtidas via solução das equações de Hamilton Jacobi.

A validação da utilização das energias eletrônicas obtidas via equação de Hamilton-Jacobi na construção de CEP's e, conseqüentemente, o cálculo de constantes espectroscópicas rovibracionais, já havia sido vista em trabalhos anteriores [25], [19]. Neste trabalho, esta validação foi estendida para os estados eletrônicos $7i\pi$, $7j\sigma$, $8i\pi$, $8j\sigma$ e $8k\pi$ do íon molecular H_2^+ . A utilização da função de Rydberg Generalizada possibilitou a reprodução de todos potenciais com uma ótima precisão, com isso os valores das constantes espectroscópicas calculadas através dos dois métodos citados foram sempre muito próximos entre si, trazendo consistência aos resultados deste trabalho.

A qualidade das CEP's dos estados eletrônicos estudados possibilitou que comportamentos observados de maneira qualitativa (figura 3.1), as regiões harmônicas, anarmônicas e assintótica fossem representados de maneira correta pelos parâmetros ajustados. Principalmente em relação às regiões próximas ao mínimo em cada potencial, os valores de ω_e , quando comparados à referência [19], são bem acurados, reproduzindo características específicas de cada curva como o comportamento de sua concavidade.

Logo, tudo isso possibilitou cálculos muito acurados das energias e das constantes espectroscópicas rovibracionais dos 5 estados eletrônicos excitados estudados. A forma analítica Ryd 5 foi aquela que melhor reproduziu os dados dos estados eletrônicos $7j\sigma$, $8i\pi$, $8j\pi$ e $8k\pi$; em relação ao estado $7i\pi$, a forma analítica que melhor se ajustou foi a Ryd 4. Como perspectivas futuras, pretende-se determinar as transições rovibracionais dos diferentes estados eletrônicos excitados para um estudo sobre a fotodissociação do íon molecular H_2^+ .

Existe também a possibilidade de aperfeiçoar a qualidade das CEP's ajustadas, utilizando outras formas analíticas como as q-exponenciais, em busca de resultados ainda mais acurados, com o objetivo de construir superfícies de energia potencial do sistema colisional $H+H_2^+$, considerando o H_2^+ nos estados eletronicamente excitados $7i\pi$, $7j\sigma$, $8i\pi$, $8j\pi$ e $8k\pi$.

REFERÊNCIAS

- [1] Neto, J. J. S.; Costa, L. S. *Brazilian J Phys*, 1998, 28.
- [2] Dunham, J. L. *Phys Rev* 1932, 41, 721.
- [3] Herzberg, G. *Molecular Spectra and Molecular Structure* (Princeton, 1950).
- [4] Szabo, A.; Ostlund, N. *Modern Quantum Chemistry* (Dover, 1996).
- [5] Goodisman, J. *Diatomic Interaction Potential Theory* (Academic Press, New York, 1973).
- [7] Press, W.; Flannery, B.; Teukolsky S.; Vetterling W. *Numerical Recipes* (Cambridge University Press, 1986).
- [8] Murrell, J.N.; Sorbie, K.S. *Chem Soc* 1974, 70, 1552.
- [9] Rydberg, R. *Z Phys* 1931, 73, 376.
- [10] Pauling, L. *J Am Chem Soc* 1947, 69, 542.
- [11] Laganá, A.; Ferraro, G.; Gervasi, O.; Otavi, A. *J Chem Phys* 1992, 162, 341-348.
- [12] Campos, J. A. *Determinação das Energias Eletrônicas e Correspondentes Níveis Vibracionais nos Íons Moleculares H_2^+ , D_2^+ , T_2^+ , HD^+ e DT^+ Através da Equação de Hamilton Jacobi*. Dissertação de Mestrado UnB 2005.
- [14] Levine, I. N. *Quantum Chemistry* (Prentice Hall, 5o edition, 2000).
- [16] Alexander, S. A.; Coldwell, R. L. *Chem Phys Lett* 2005, 413, 253-257.
- [17] Bishop, D.M.; Wetmore, R. W. *Mol Phys* 1973, 26, 145.
- [18] Radzig, A. A.; Smirnov B. M. *Reference Data on Atoms, Molecules and Ions* (Springer-Verlag, Berlim, 1985).

- [19] Campos, J. A.; Nascimento, D. L.; Wolf, M.; Fonseca, A. L. A; Nunes, O. A.
C. J Mol Struct (THEOCHEM) 2006, 769, 39-46.
- [20] Esteves, C. S.; Oliveira, H. C. B.; Ribeiro, L.; Gargano, R. Chem Phys Lett
2006, 421, 10-13.
- [21] Yamashita, K.; Mokuna, K. e Leforestier, C., J. Chem. Phys., 99, 8841 (1993).
- [22] Kobayashi, H.; Takayanagi, T.; Yokoyama, K.; Sato, T. e Tsunashima, S., J. Chem.
Soc. Faraday Trans. 91, 3771 (1995).
- [23] Powell, M. J. D. The Computer Journal 7(2):155-162, (1964)
- [24] Salviano, L.R. Geração de Representações da Variável Discreta Otimizadas para a
Solução de Problemas Unidimensionais. Dissertação de Mestrado, UnB (2004).
- [25] Kiametis, A. S. Estudo das Propriedades Dinâmicas do Íon Molecular H_2^+ nos Estados
Eletrônicos $1s\sigma$, $5fII$, $5gII$, $6iII$, $6i\varphi$ e $7i\sigma$. Dissertação de Mestrado, UnB (2008).