



UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA

INSTITUTO DE FÍSICA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**ESTUDO TEÓRICO DE SISTEMAS DIATÔMICOS
HOMONUCLEARES ENVOLVENDO GASES
NOBRES**

Nádia Melo Borges

2013



DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**ESTUDO TEÓRICO DE SISTEMAS DIATÔMICOS
HOMONUCLEARES ENVOLVENDO GASES
NOBRES**

Nádia Melo Borges

Orientador

Prof. Dr. Ricardo Gargano

Co-orientador

Prof. Dr. Heibbe Cristhian Benedito de Oliveira

Não há saber mais ou saber menos: Há saberes diferentes.

Paulo Freire

Agradecimentos

Agradeço aos meus pais Terezinha de Fátima M. Borges e Damião Augusto S. Borges pelo amor que sempre me deram. Pelo apoio de estudar em Brasília, confiando em todas as minhas escolhas, respeitando e me acolhendo nas horas de maior dificuldade, pelo conforto que sempre me proporcionaram. Pois foi graças a eles que hoje me sinto realizada por mais esta vitória em minha vida.

A minha irmã Magda que sempre me deu força me fazendo acreditar que seria possível, pela sua amizade incondicional e por ter me fortalecido nos meus momentos que estive mais fraca.

A todos os amigos que conquistei, pois caminharam comigo na luta de cada dia.

Ao Professor, Dr. Luiz Guilherme M. de Macedo (Faculdade de Biotecnologia, ICB, UFPA), pela colaboração.

Ao meu co-orientador, Professor Dr. Heibbe Cristhian, pelo apoio desde o início do mestrado.

Ao meu orientador, Professor Dr. Ricardo Gargano, pela orientação, paciência e amizade.

A CAPES, pelo apoio financeiro.

Resumo

Este trabalho foi dividido em duas partes, primeiro determinamos as curvas de energia potencial (CEP) do sistema molecular He_2 , no estado eletrônico fundamental, usando função de base aug-cc-pv6z e dois métodos distintos: MRCI (do inglês “multireference configuration interaction”) e MRCI+Q (do inglês “multireference configuration interaction with Davidson correction”). Em seguida, estas energias foram ajustadas usando a forma analítica de Rydberg generalizada de graus variando entre 4 e 10. De posse desses ajustes, calculamos a energia do primeiro nível vibracional ($\nu = 0$) desse sistema resolvendo a equação de Schrödinger nuclear. Através desses cálculos verificamos que o primeiro nível vibracional se encontra acima do limite da energia de dissociação do sistema He_2 . Este resultado corrobora para o fato da não existência de estados ligados no estado fundamental para a molécula He_2 . Na segunda parte deste trabalho, testamos as CEPs obtidas por Wang e colaboradores para as moléculas homonucleares envolvendo os gases nobres Ne (Ne_2), Ar (Ar_2), Kr (Kr_2) e Xe (Xe_2). Para tanto, foram calculadas as energias vibracionais para essas CEPs. Os resultados obtidos concordaram muito bem tanto com os resultados experimentais como os teóricos existentes na literatura.

Abstract

This work were divided in two parts, first we determined the He₂ ground state potential energy curves (PEC) using the MRCI (Multireference configuration interaction) and MRCI+Q (Multireference configuration interaction with Davidson correction) levels of calculations and aug-cc-pv6z basis set. These energies were fitted to Rydberg generalized analytical function with degrees varying from 4 to 10. Through these analytical functions, the first vibrational energy ($\nu = 0$) was calculated solving the nuclear Schrödinger equation. It was verified that this level ($\nu = 0$) is localized above at the He₂ dissociation limit. This fact suggests the absence of bound states to the electronic ground state of He₂ molecule. In the second part of this study, we tested the CEPs built by Wang and collaborators for homonuclear molecules involving noble gases Ne (Ne₂), Ar (Ar₂), Kr (Kr₂) and Xe (Xe₂). This test consisted in the calculation of the vibrational energies for these PECs. The obtained results agreed very well with both experimental and theoretical results found in the literature.

Sumário

1	Introdução	1
2	Sistema Molecular Diatômico e Métodos	4
2.1	Aproximação de Born-Oppenheimer	4
2.2	Solução da Equação de Schrödinger Eletrônica	8
2.3	Solução da Equação de Schrödinger Nuclear	9
2.4	Método da Representação da Variável Discreta	13
3	Resultados e Discussões	18
3.1	Molécula He ₂	18
3.2	Molécula Ne ₂	29
3.3	Molécula Ar ₂	31
3.4	Molécula Kr ₂	32
3.5	Molécula Xe ₂	34
4	Conclusões e Perspectivas	36

Lista de Tabelas

3.1	Energias eletrônicas (hartree) do sistema He_2 , para várias distâncias inter-nucleares (bohr), obtidas via método MRCI.	19
3.2	Energias eletrônicas (hartree) do sistema He_2 , para várias distâncias inter-nucleares (bohr), obtidas via método MRCI+Q.	20
3.3	Coefficientes ajustados e dqm para as energias MRCI do sistema He_2	22
3.4	Coefficientes ajustados e dqm para as energias MRCI+Q do sistema He_2	23
3.5	Energias vibracionais $E(\nu)$ obtidas para o sistema He_2 via energias eletrônicas MRCI.	24
3.6	Energias vibracionais $E(\nu)$ obtidas para o sistema He_2 via energias eletrônicas MRCI+Q.	24
3.7	Parâmetros ajustados para a CEP-Wang do sistema He_2	27
3.8	Parâmetros da CEP-Wang do sistema Ne_2	29
3.9	Energias Vibracionais do Ne_2 para o estado fundamental.	30
3.10	Parâmetros da CEP-Wang para o sistema Ar_2	31
3.11	Energias Vibracionais para o estado eletrônico fundamental do Ar_2	31
3.12	Parâmetros da CEP-Wang do sistema Kr_2	33
3.13	Energias Vibracionais para o estado eletrônico fundamental do Kr_2	33
3.14	Parâmetros da CEP-Wang para o sistema Xe_2	34
3.15	Energias Vibracionais para o estado eletrônico fundamental do Xe_2	34

Lista de Figuras

2.1	Núcleos de uma molécula diatômica num sistema de coordenadas fixo no laboratório	9
3.1	CEPs do estado eletrônico fundamental (MRCI) da molécula He ₂	22
3.2	CEPs do estado eletrônico fundamental (MRCI+Q) da molécula He ₂	23
3.3	CEP Ryd10 MRCI e o primeiro nível vibracional $E(0)$ da molécula He ₂	25
3.4	CEP Ryd10 MRCI+Q e o primeiro nível vibracional $E(0)$ da molécula He ₂	26
3.5	CEP-Aziz e representação dos níveis vibracionais $\nu = 0$ obtido via método DVR, por Aziz e por Wang.	28
3.6	CEP-Wang e representação dos níveis vibracionais $\nu = 0$ obtidos via método DVR, por Aziz e por Wang.	28
3.7	CEP-Wang do estado eletrônico fundamental do sistema Ne ₂ e suas energias vibracionais.	30
3.8	CEP-Wang do estado eletrônico fundamental do sistema Ar ₂ e suas energias vibracionais.	32
3.9	CEP do estado eletrônico fundamental do sistema Kr ₂ e suas energias vibracionais.	33
3.10	CEP do estado eletrônico fundamental e suas energias vibracionais para o sistema Xe ₂	35

Capítulo 1

Introdução

A Física Atômica e Molecular é uma área fundamental da física moderna, pois consegue descrever de maneira bem acurada a estrutura de átomos e como eles se combinam para formar sistemas moleculares estáveis e não estáveis de interesse na Física, Química, Bioquímica, Farmácia, entre outras áreas. Para estudar quanticamente sistemas moleculares estáveis e não-estáveis, inicialmente recorreremos a uma das aproximações mais importantes dentro da Física Atômica e Molecular, apresentada no capítulo dois, que é a Aproximação de Born-Oppenheimer (ABO). A ABO separa a equação de Schrödinger molecular em duas partes: uma eletrônica e outra nuclear. A solução da equação de Schrödinger nuclear, responsável pela dinâmica molecular, pode ser resolvida se conhecermos primeiramente a solução da equação de Schrödinger eletrônica que entra na equação nuclear como potencial na hamiltoniana nuclear.

Neste trabalho usaremos a física atômica e molecular, dentro da ABO, para estudar teoricamente as moléculas diatômicas homonucleares formadas pelos átomos de gases nobres He (He_2), Ne (Ne_2), Ar (Ar_2), Kr (Kr_2) e Xe (Xe_2), todos no estado eletrônico fundamental.

Apesar dos gases nobres serem considerados quimicamente inertes, tendo apenas alguns compostos químicos isoláveis conhecidos, moléculas diatômicas de todos os átomos nesta família de elementos da tabela periódica foram detectados por meio de seus espec-

tros moleculares. Para prever as propriedades espectrais das moléculas primeiramente devemos construir a função de energia potencial, porém não existe informação relativamente abundante sobre a energia potencial de interação em pares de átomos de gases nobres [1].

Moléculas diatômicas, no estado eletrônico fundamental, podem existir com diferentes energias de dissociação. Estas energias de dissociação variam de valores muito pequenos (moléculas envolvendo gases nobres) até valores relativamente grandes (moléculas estáveis). Para uma molécula ser considerada estável, não basta que a mesma tenha uma energia de dissociação mínima, mas também a existência de pelo menos um estado vibracional com energia menor que o limite de dissociação da molécula [2].

A existência ou não do estado ligado da molécula He_2 é motivo de controvérsias na literatura. Aziz e colaboradores [2] defendem a estabilidade da molécula He_2 no seu estado fundamental. De fato eles obtiveram uma CEP e, a partir desta, acharam que a energia vibracional ($v = 0$) do He_2 é localizada abaixo do seu limite de dissociação. Wang e colaboradores [1] mostraram, através de duas CEPs que eles ajustaram, que as energias vibracionais obtidas localizam-se acima do limite de dissociação de cada CEP. Estes dois resultados discrepantes mostram claramente a divergência teórica na busca de provar ou não a estabilidade da molécula He_2 no estado eletrônico fundamental. Do ponto de vista experimental, nenhum resultado foi ainda encontrado para a energia e constantes espectroscópicas ro-vibracionais para o He_2 [3, 4].

Com o objetivo de tentar esclarecer as divergências encontradas na literatura com a molécula He_2 , apresentamos neste trabalho um estudo acurado realizado para esta molécula. Mais precisamente, determinar um conjunto de energias eletrônicas (estado fundamental), considerando várias distâncias internucleares, usando dois métodos de estrutura eletrônica muito acurados (MRCI e MRCI+Q) e uma função de base bem extensa (aug-cc-pv6z). Os cálculos das energias vibracionais, obtidas através destas energias eletrônicas, revelam (para ambos os métodos MRCI e MRCI+Q) que o estado vibracional fundamental ($v = 0$) se localiza acima do limite de dissociação do He_2 . Estes cálculos

corroboram com os resultados obtidos por Wang e colaboradores [1], além das informações experimentais disponíveis na literatura [3, 4].

Além do He_2 , também testamos a qualidade dos ajustes das CEPs ajustadas por Wang e colaboradores [1] para as moléculas homonucleares Ne_2 , Ar_2 , Kr_2 e Xe_2 . Estes testes foram feitos através dos cálculos das energias vibracionais para tais CEPs usando o método DVR (do inglês “Discrete Variable Representation”) [5].

No capítulo dois deste trabalho são apresentadas as metodologias adotadas para descrever quanticamente os sistemas de interesse. No capítulo três são apresentados e discutidos os resultados para a curva de energia potencial e os níveis dos estados vibracionais e energias de transição de cada uma das cinco moléculas estudadas neste trabalho.

No quarto e último capítulo dessa dissertação são apresentadas algumas conclusões a respeito das moléculas estudadas neste trabalho e perspectivas para trabalhos futuros.

Capítulo 2

Sistema Molecular Diatômico e Métodos

2.1 Aproximação de Born-Oppenheimer

Para descrever um sistema molecular qualquer, podemos recorrer à equação de Schrödinger independente do tempo dada por:

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

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

Para um sistema molecular composto por N elétrons e M núcleos, o Hamiltoniano não relativístico será dado por:

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

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

Os operadores na equação (2.2) são definidos da seguinte forma:

1. $\hat{T}_e = -\sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2$ (operador energia cinética dos elétrons)

sendo m_e a massa do elétron.

2. $\hat{T}_n = -\sum_{A=1}^M \frac{\hbar^2}{2M_A} \nabla_A^2$ (operador energia cinética dos núcleos)

com M_A sendo a massa do A-ésimo núcleo.

3. $V_{ne} = -\sum_{A=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_A e^2}{r_{iA}}$ (operador energia potencial referente a interação elétron-núcleo)

onde e é a carga do elétron e r_{iA} a distância entre o A-ésimo núcleo e o i-ésimo elétron.

4. $V_n = \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B e^2}{R_{AB}}$ (operador energia potencial referente a interação núcleo-núcleo)

sendo Z_A e Z_B os números atômicos dos núcleos A e B, respectivamente.

5. $V_e = \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{e^2}{r_{ij}}$ (operador energia potencial referente a interação elétron-elétron)

onde r_{ij} é a distância entre o i-ésimo elétron e j-ésimo elétron.

Substituindo os operadores (1, 2, 3, 4 e 5) no Hamiltoniano (2.2) e o operador Hamiltoniano na equação de Schrödinger (2.1), em unidades atômicas ($\hbar = m_e = e = 1$), temos:

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

Para resolver a equação 2.3, expressa-se a função de onda em termos da seguinte expansão adiabática:

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

onde $\phi(\mathbf{r}; \mathbf{R})$ representa a função de onda eletrônica, dependente explicitamente das coordenadas eletrônicas e parametricamente das coordenadas nucleares, $\varphi(\mathbf{R})$ representa a função de onda nuclear. Numa expansão adiabática, a função de onda eletrônica se ajusta instantaneamente para cada mudança na configuração nuclear. Substituindo 2.4 em 2.3, temos:

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

então:

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

Analisando o segundo termo do lado esquerdo da equação 2.6, temos:

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

se $\phi(\mathbf{r}; \mathbf{R})$ varia adiabaticamente em \mathbf{R} podemos considerar $\nabla_A^2 \phi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \approx 0$ e $\nabla_A \phi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \cdot \nabla_A \varphi(\mathbf{R}) \approx 0$. Assim:

$$\nabla_A^2 [\phi(\mathbf{r}; \mathbf{R})\varphi(\mathbf{R})] \approx \phi(\mathbf{r}; \mathbf{R})[\nabla_A^2 \varphi(\mathbf{R})], \quad (2.8)$$

que é a aproximação de Born-Oppenheimer (ABO).

Substituindo 2.8 em 2.6, temos:

$$\begin{aligned}
& -\frac{1}{2}\varphi(\mathbf{R})\sum_{i=1}^N\nabla_i^2\phi(\mathbf{r};\mathbf{R})-\phi(\mathbf{r};\mathbf{R})\sum_{A=1}^M\frac{1}{2M_A}\nabla_A^2\varphi(\mathbf{R})-\sum_{A=1}^M\sum_{i=1}^N\frac{Z_A}{r_{iA}}\phi(\mathbf{r};\mathbf{R})\varphi(\mathbf{R})+ \\
& +\sum_{A=1}^M\sum_{B>A}^M\frac{Z_AZ_B}{R_{AB}}\phi(\mathbf{r};\mathbf{R})\varphi(\mathbf{R})+\sum_{i=1}^N\sum_{j>i}^N\frac{1}{r_{ij}}\phi(\mathbf{r};\mathbf{R})\varphi(\mathbf{R})=E\phi(\mathbf{r};\mathbf{R})\varphi(\mathbf{R}). \quad (2.9)
\end{aligned}$$

Dividindo os dois lados da equação por $\phi(\mathbf{r};\mathbf{R})\varphi(\mathbf{R})$, obtêm-se:

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

ou ainda

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

A igualdade acima será válida para qualquer valor de \mathbf{R} . Sendo assim podemos fazer:

$$\frac{1}{2\phi(\mathbf{r};\mathbf{R})}\sum_{i=1}^N\nabla_i^2\phi(\mathbf{r};\mathbf{R})+\sum_{A=1}^M\sum_{i=1}^N\frac{Z_A}{r_{iA}}-\sum_{i=1}^N\sum_{j>i}^N\frac{1}{r_{ij}}=-\epsilon(\mathbf{R}) \quad (2.12)$$

e

$$-\frac{1}{\varphi(\mathbf{R})}\sum_{A=1}^M\frac{1}{2M_A}\nabla_A^2\varphi(\mathbf{R})+\sum_{A=1}^M\sum_{B>A}^M\frac{Z_AZ_B}{R_{AB}}-E=-\epsilon(\mathbf{R}). \quad (2.13)$$

Multiplicando 2.12 por $\phi(\mathbf{r};\mathbf{R})$ e 2.13 por $\varphi(\mathbf{R})$, temos:

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

e

$$\left[-\sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 \varphi(\mathbf{R}) + V(\mathbf{R}) \right] \varphi(\mathbf{R}) = E \varphi(\mathbf{R}) \quad (2.15)$$

onde

$$V(\mathbf{R}) = \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} + \epsilon(\mathbf{R}), \quad (2.16)$$

que no caso de uma molécula diatômica, é chamada curva de energia potencial (CEP).

Sendo assim conseguimos separar a parte eletrônica da parte nuclear com o uso da ABO. A equação 2.14 é a equação de Schrödinger eletrônica independente do tempo que ao ser resolvida para um conjunto de configurações nucleares nos fornece um conjunto de funções de onda eletrônicas e suas respectivas energias eletrônicas. Fazendo uma interpolação destas energias a função $\epsilon(\mathbf{R})$ é formada cuja solução nos fornece a energia eletrônica para cada configuração nuclear.

A equação 2.15 é a equação de Schrödinger nuclear que descreve movimentos de translação da molécula e movimento interno dos núcleos (energia de vibração e rotação). Sua resolução será discutida nas próximas seções.

2.2 Solução da Equação de Schrödinger Eletrônica

Como mencionado anteriormente, a equação de Schrödinger eletrônica descreve o movimento dos elétrons para uma dada configuração nuclear. As energias da molécula He_2 foram obtidas resolvendo a equação 2.14 via métodos MRCI (do inglês “multireference configuration interaction”) e MRCI+Q (do inglês “multireference configuration interaction with Davidson correction”), além do conjunto de funções de base de Dunning aug-cc-pv6z. Com este procedimento, 112 energias eletrônicas foram calculadas variando a distância

R_{He-He} entre 1.0 \AA e 12.0 \AA , com passo de 0.1 \AA . Este conjunto de energias, que forma a curva de energia potencial (CEP) do sistema molecular, foi ajustado usando a forma analítica de Ryberg Generalizada ($V(R) = -D_e(1 + \sum_{i=1}^N c_i \rho^i) e^{-c_1 \rho}$, com $\rho = R - R_e$) [6], cujos parâmetros (c_i) foram obtidos via método Powell [7].

2.3 Solução da Equação de Schrödinger Nuclear

Nesta seção vamos mostrar o procedimento utilizado para resolver a equação de Schrödinger nuclear de um sistema molecular diatômico. Na Figura 2.1 estão representadas as massas dos núcleos (M_1 e M_2) e as suas respectivas posições (\mathbf{R}_1 e \mathbf{R}_2) em relação ao sistema de referência fixo no laboratório. \mathbf{R}_{12} representa a distância entre os núcleos 1 e 2.

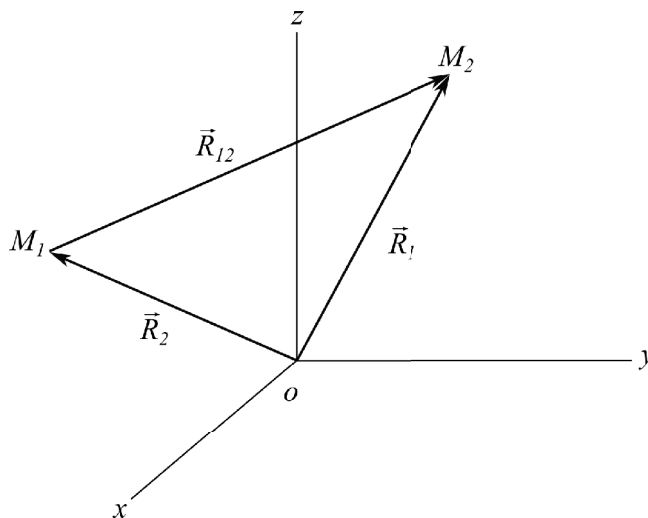


Figura 2.1: Núcleos de uma molécula diatômica num sistema de coordenadas fixo no laboratório

Neste sistema de coordenadas, o Hamiltoniano do sistema molecular é dado por:

$$H = T + V = \frac{1}{2M_1} \mathbf{P}_1 \cdot \mathbf{P}_1 + \frac{1}{2M_2} \mathbf{P}_2 \cdot \mathbf{P}_2 + V(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2) \quad (2.17)$$

onde $V(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2)$ representa a energia eletrônica que governa os núcleos 1 e 2 e \mathbf{P}_1 e \mathbf{P}_2 seus respectivos momentos lineares.

Para transformar o problema de dois corpos em dois problemas mais simples podemos reescrever \mathbf{R}_1 e \mathbf{R}_2 em termos da posição do centro de massa $\mathbf{R}_{CM} = \frac{M_1 \mathbf{R}_1 + M_2 \mathbf{R}_2}{M_1 + M_2}$ e a posição relativa $\mathbf{R}_{12} = \mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2$, encontrando:

$$\mathbf{R}_1 = \mathbf{R}_{CM} - \frac{M_2}{(M_1 + M_2)} \mathbf{R}_{12} \quad (2.18)$$

e

$$\mathbf{R}_2 = \mathbf{R}_{CM} + \frac{M_1}{(M_1 - M_2)} \mathbf{R}_{12}. \quad (2.19)$$

Substituindo as equações 2.18 e 2.19 na equação 2.17, temos:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2M} \nabla_{CM}^2 - \frac{1}{2\mu} \nabla_{12}^2 + V(R_{12}) \quad (2.20)$$

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

Temos portanto, o problema da partícula livre com massa M e o problema de uma partícula de massa reduzida μ , ambos sujeitos a ação do potencial $V(R_{12})$ dependente apenas da distância relativa entre os núcleos.

Com a hamiltoniana, descrita pela equação 2.20, a equação de Schrödinger nuclear pode ser escrita como:

$$[\hat{H}_{CM} + \hat{H}_{12}] \Psi(\mathbf{R}_{CM}, \mathbf{R}_{12}) = E \Psi(\mathbf{R}_{CM}, \mathbf{R}_{12}). \quad (2.21)$$

Substituindo a expansão $\Psi(\mathbf{R}_{CM}, \mathbf{R}_{12}) = \psi_{CM}(\mathbf{R}_{CM})\psi_{12}(\mathbf{R}_{12})$ na equação 2.21, temos:

$$\frac{\hat{H}_{CM}\psi_{CM}(\mathbf{R}_{CM})}{\psi_{CM}(\mathbf{R}_{CM})} = E_{trans} \quad (2.22)$$

e

$$\frac{\hat{H}_{12}\psi_{12}(\mathbf{R}_{12})}{\psi_{12}(\mathbf{R}_{12})} = E_{int} \quad (2.23)$$

com $E_{trans} + E_{int} = E$, onde E_{trans} é a energia devido a translação da molécula como um todo e $E_{int} = E_{rot} + E_{vib}$ é a energia devido ao movimento interno dos núcleos (rotação e vibração) [8]. De 2.22 e 2.23 encontramos as equações:

$$\hat{H}_{CM}\psi_{CM}(\mathbf{R}_{CM}) = \psi_{CM}(\mathbf{R}_{CM})E_{trans} \quad (2.24)$$

e

$$\left[-\frac{1}{2\mu}\nabla_{12}^2 + V(R_{12}) \right] \psi_{12}(\mathbf{R}_{12}) = E_{int}\psi_{12}(\mathbf{R}_{12}). \quad (2.25)$$

Para explorar a simetria esférica do potencial $V(R_{12})$ reescrevemos a equação 2.25 em coordenadas esféricas tal como:

$$\frac{-1}{2\mu} \left[\frac{\partial^2}{\partial R_{12}^2} + \frac{2}{R_{12}} \frac{\partial}{\partial R_{12}} - \frac{\hat{L}^2}{R_{12}^2} - 2\mu V(R_{12}) \right] \psi_{12}(\mathbf{R}_{12}) = E_{int}\psi_{12}(\mathbf{R}_{12}) \quad (2.26)$$

onde

$$\hat{L}^2 = \frac{-1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial\theta} \left(\sin\theta \frac{\partial}{\partial\theta} \right) - \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}. \quad (2.27)$$

Expressando a função de onda nuclear como

$$\psi_{12}(\mathbf{R}_{12}) = \phi(R_{12})Y_j^{m_j}(\theta, \varphi) \quad (2.28)$$

onde $Y_j^{m_j}(\theta, \varphi)$ são harmônicos esféricos, podemos escrever a equação 2.26 como:

$$\frac{-1}{2\mu} \left[\frac{\partial^2}{\partial R_{12}^2} + \frac{2}{R_{12}} \frac{\partial}{\partial R_{12}} - \frac{\hat{L}^2}{R_{12}^2} - 2\mu V(R_{12}) \right] \phi(R_{12}) Y_j^{m_j}(\theta, \varphi) = E_{int} \phi(R_{12}) Y_j^{m_j}(\theta, \varphi). \quad (2.29)$$

Sabendo que $\hat{L}^2 Y_j^{m_j}(\theta, \varphi) = j(j+1) Y_j^{m_j}(\theta, \varphi)$ e dividindo a equação 2.29 por $Y_j^{m_j}(\theta, \varphi)$ temos:

$$-\frac{1}{2\mu} \left[\frac{\partial^2 \phi(R_{12})}{\partial R_{12}^2} + \frac{2}{R_{12}} \frac{\partial \phi(R_{12})}{\partial R_{12}} - \phi(R_{12}) \frac{j(j+1)}{R_{12}^2} - 2\mu V(R_{12}) \phi(R_{12}) \right] = E_{int} \phi(R_{12}), \quad (2.30)$$

onde j representa o número quântico rotacional da molécula diatômica.

Substituindo $\phi(R_{12}) = \frac{\tilde{\phi}(R_{12})}{R_{12}}$, temos:

$$-\frac{1}{2\mu} \frac{d^2 \tilde{\phi}(R_{12})}{dR_{12}^2} + \tilde{V}(R_{12}) \tilde{\phi}(R_{12}) = E_{int} \tilde{\phi}(R_{12}) \quad (2.31)$$

onde

$$\tilde{V}(R_{12}) = \left(\frac{j(j+1)}{2\mu R_{12}^2} \right) + V(R_{12}). \quad (2.32)$$

Para resolver finalmente a equação 2.31, expande-se a função de onda $\tilde{\phi}(R_{12})$ da seguinte forma:

$$\tilde{\phi}(R_{12}) \approx \sum_{j=1}^n c_j u_j(R_{12}) \quad (2.33)$$

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

A substituição da equação 2.33 na equação 2.31, transforma a equação diferencial de segunda ordem (2.31) na seguinte equação matricial:

$$\mathbf{HC} = E\mathbf{SC}, \quad (2.34)$$

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

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

$$T_{ij} = \frac{1}{2\mu} \int_a^b \frac{du_i^*(R_{12})}{dR_{12}} \frac{du_j(R_{12})}{dR_{12}} dR_{12}, \quad (2.35)$$

$$V_{ij} = \int_a^b u_i^*(R_{12}) \tilde{V}(R_{12}) u_j(R_{12}) dR_{12} \quad (2.36)$$

e

$$S_{ij} = \int_a^b u_i^*(R_{12}) u_j(R_{12}) dR_{12}. \quad (2.37)$$

Os elementos de matrizes T_{ij} , V_{ij} e S_{ij} , serão calculados via método DVR (do inglês “Discrete Variable Representation”) o qual será descrito na seção que se segue.

2.4 Método da Representação da Variável Discreta

O método da Representação da Variável Discreta é baseado na expansão da função de onda em um conjunto de funções de base tal que os elementos de matrizes da energia potencial V_{ij} (sendo calculados apenas nos pontos de quadraturas gaussianas) sejam diagonais e que os elementos de matrizes do operador energia cinética T_{ij} possam ser calculados analiticamente.

Para expandir a solução $\tilde{\phi}(R_{12})$ utilizamos as funções $u_j(R)$ como funções de base, sendo $\{u_j\}$ um conjunto de funções pertencentes ao espaço L^2 cujas propriedades são:

$$u_j(R_k) = \delta_{jk} (j, k = 1, 2, \dots, n) \quad (2.38)$$

onde R_k são pontos de quadratura gaussiana.

A expansão pode ser escrita da seguinte forma:

$$\tilde{\phi}(R) \approx \sum_{j=1}^n c_j u_j(R), \quad (2.39)$$

onde c_j são os coeficientes da expansão que serão determinados e as funções $u_j(R)$ são as representações da variável discreta.

Para obtermos as representações da variável discreta reescrevemos a função usando a notação de Dirac:

$$u_j(R) = \langle R|u_j\rangle. \quad (2.40)$$

Se $\sum_{i=1}^n |f_i\rangle\langle f_i| = \mathbf{1}$ (relação de completeza) então podemos escrever:

$$u_j(R) = \sum_{i=1}^n \langle R|f_i\rangle\langle f_i|u_j\rangle = \sum_{i=1}^n f_i(R)\langle f_i|u_j\rangle. \quad (2.41)$$

Podemos reescrever $\langle f_i|u_j\rangle$ utilizando quadraturas gaussianas:

$$\langle f_i|u_j\rangle \approx \sum_{k=1}^n w_k f_i^*(R_k) u_j(R_k) \quad (2.42)$$

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

Substituindo $\langle f_i|u_j\rangle$ em 2.41, temos:

$$u_j(R) = \sum_{i=1}^n \sum_{k=1}^n f_i(R) w_k f_i^*(R_k) u_j(R_k) \quad (2.43)$$

onde $u_j(R_k) = \delta_{jk} = 1$ se $j = k$ portanto,

$$u_j(R) = \sum_{i=1}^n w_j f_i(R) f_i^*(R_j). \quad (2.44)$$

Para um ponto da quadratura R_j , temos:

$$u_j(R_j) = w_j \sum_{i=1}^n f_i(R_j) f_i^*(R_j). \quad (2.45)$$

Se $w_j \sum_{i=1}^n f_i(R_j) f_i^*(R_j) = 1$, então

$$w_j = \frac{1}{\sum_{i=1}^n f_i(R_j) f_i^*(R_j)}. \quad (2.46)$$

Sendo as funções $u_j(R)$ não normalizadas, precisamos normalizá-las fazendo:

$$\bar{u}_j(R) = \lambda_j u_j(R), \quad (2.47)$$

cuja constante de normalização é λ_j e a função $\bar{u}_j(R)$ deve satisfazer a seguinte condição:

$$\langle \bar{u}_j | \bar{u}_j \rangle = 1 \quad (2.48)$$

assim, temos:

$$\lambda_j^2 \langle u_j | u_j \rangle = 1. \quad (2.49)$$

Utilizando novamente as quadraturas gaussianas, temos:

$$\lambda_j^2 \sum_{k=1}^n w_k u_j^*(R_k) u_j(R_k) = 1, \quad (2.50)$$

utilizando 2.38, encontramos:

$$\lambda_j^2 w_j u_j^*(R_j) u_j(R_j) = 1. \quad (2.51)$$

Então a constante de normalização é:

$$\lambda_j = \frac{1}{\sqrt{w_j}}. \quad (2.52)$$

Substituindo 2.52 e 2.45 em 2.47, obtemos:

$$\bar{u}_j(R_j) = \sqrt{w_j} \sum_{i=1}^n f_i(R_j) f_i^*(R_j), \quad (2.53)$$

que é a representação da variável discreta normalizada.

Vamos expandir a função de onda utilizando a representação da variável discreta normalizada $\bar{u}_j(R)$:

$$\tilde{\phi}(R) \approx \sum_{j=1}^n c_j \bar{u}_j(R). \quad (2.54)$$

Substituindo 2.54 em 2.36 temos:

$$V_{ij} = \int_0^\infty \bar{u}_j^*(R) \tilde{V}(R) \bar{u}_i(R) dR. \quad (2.55)$$

Utilizando quadraturas gaussianas podemos reescrever a função 2.55 da seguinte forma:

$$V_{ij} = \sum_{k=1}^n \bar{u}_j^*(R_k) \tilde{V}(R_k) \bar{u}_i(R_k) w_k, \quad (2.56)$$

se $\bar{u}_j(R_k) = \delta_{jk}$ a matriz torna-se diagonal. R_k são os pontos da quadratura gaussiana que são os autovalores da matriz cujos elementos são dados por:

$$R_{ij} = \langle f_i | \hat{R} | f_j \rangle. \quad (2.57)$$

Podemos obter os elementos matriciais do operador energia cinética através da representação da variável discreta com pontos igualmente espaçados. Utilizando pontos pertencentes a um intervalo $[a, b]$, onde:

$$R_i = a + \frac{(b-a)}{N} i, \quad (2.58)$$

para $i = 1, 2, \dots, N-1$ e autofunções de uma partícula numa caixa:

$$u_n(R) = \sqrt{\frac{2}{b-a}} \sin \left[\frac{n\pi(R-a)}{b-a} \right] \quad (2.59)$$

para $n = 1, 2, \dots, N-1$, temos que os elementos $T_{ij} = \sum_{n=1}^{N-1} \langle R_i | \hat{T} | f_n \rangle \langle f_n | R_j \rangle$ são iguais a:

$$T_{ij} = \frac{1}{2\mu} \left[\frac{\pi}{(b-a)} \right]^2 \frac{2}{N} \sum_{n=1}^{N-1} n^2 \sin\left(\frac{n\pi i}{N}\right) \sin\left(\frac{n\pi j}{N}\right) \quad (2.60)$$

Realizando analiticamente a soma sobre o índice n na equação 2.60, obtemos:

$$T_{ij} = \frac{1}{2\pi} \frac{(-1)^{i-j} \pi^2}{(b-a)^2} \frac{1}{2} \left[\frac{1}{\sin^2\left(\frac{\pi(i-j)}{2N}\right)} - \frac{1}{\sin^2\left(\frac{\pi(i+j)}{2N}\right)} \right], \quad (2.61)$$

para $i \neq j$; e

$$T_{ii} = \frac{1}{2\pi} \frac{1}{(b-a)^2} \frac{\pi^2}{2} \left[\frac{(2N^2 + 1)}{3} - \frac{1}{\sin^2\left(\frac{\pi i}{N}\right)} \right] \quad (2.62)$$

para $i = j$.

Capítulo 3

Resultados e Discussões

Neste capítulo serão apresentados e analisados os resultados obtidos para as energias vibracionais de cinco moléculas envolvendo os gases nobres He_2 , Ne_2 , Ar_2 , Kr_2 e Xe_2 no estado fundamental, por meio da resolução da equação de Schrödinger nuclear via método DVR (discutido no capítulo anterior).

Para efeitos de apresentação de resultados e comparação dos mesmos, as moléculas em análise serão ordenadas em termos crescente da massa reduzida do sistema ($\text{He}_2 < \text{Ne}_2 < \text{Ar}_2 < \text{Kr}_2 < \text{Xe}_2$).

3.1 Molécula He_2

Para obtenção das energias vibracionais foram realizadas várias etapas: primeiramente fazendo uso dos métodos MRCI e MRCI+Q foram calculadas as energias eletrônicas da molécula de He_2 , no estado fundamental, para 112 diferentes valores de distância internucleares, com passo de $0.18897a_0$. Essas energias foram calculadas pelo Prof. Luiz Guilherme M. de Macedo da Faculdade de Biotecnologia, ICB, UFPA) e estão mostradas nas tabelas 3.1 e 3.2.

R(a ₀)	E(H)	R(a ₀)	E(H)	R(a ₀)	E(H)
1,889726	0,145564	9,070685	-2,720.10 ⁻⁶	16,063	-6,99.10 ⁻⁸
2,786980	0,096764	9,259657	-2,400.10 ⁻⁶	16,25164	-6,99.10 ⁻⁸
2,267671	0,063926	9,448630	-2,120.10 ⁻⁶	16,44062	-5,99.10 ⁻⁸
2,456644	0,041969	9,637602	-1,870.10 ⁻⁶	16,62959	-5,99.10 ⁻⁸
2,645616	0,027374	9,826575	-1,660.10 ⁻⁶	16,81856	-4,99.10 ⁻⁸
2,834589	0,017729	10,01555	-1,470.10 ⁻⁶	17,00753	-4,99.10 ⁻⁸
3,023561	0,011393	10,20452	-1,310.10 ⁻⁶	17,19651	-4,99.10 ⁻⁸
3,212534	0,007258	10,39349	-1,170.10 ⁻⁶	17,38548	-3,99.10 ⁻⁸
3,401507	0,004577	10,58246	-1,050.10 ⁻⁶	17,57445	-3,99.10 ⁻⁸
3,590479	0,002851	10,77144	-9,400.10 ⁻⁷	17,76342	-3,99.10 ⁻⁸
3,779452	0,001748	10,96041	-8,390.10 ⁻⁷	17,95240	-2,99.10 ⁻⁸
3,968424	0,001051	11,14938	-7,500.10 ⁻⁷	18,14137	-2,99.10 ⁻⁸
4,157397	0,000615	11,33835	-6,790.10 ⁻⁷	18,33034	-2,99.10 ⁻⁸
4,346370	0,000345	11,52733	-6,100.10 ⁻⁷	18,51931	-2,99.10 ⁻⁸
4,535342	0,000181	11,71630	-5,490.10 ⁻⁷	18,70829	-1,99.10 ⁻⁸
4,724315	8,363.10 ⁻⁵	11,90527	-5,000.10 ⁻⁷	18,89726	-1,99.10 ⁻⁸
4,913287	2,728.10 ⁻⁵	12,09425	-4,500.10 ⁻⁷	19,08623	-1,99.10 ⁻⁸
5,102260	-3,850.10 ⁻⁶	12,28322	-4,090.10 ⁻⁷	19,27520	-1,99.10 ⁻⁸
5,291233	-1,980.10 ⁻⁵	12,47219	-3,700.10 ⁻⁷	19,46418	-1,99.10 ⁻⁸
5,480205	-2,683.10 ⁻⁵	12,66116	-3,400.10 ⁻⁷	19,65315	-1,99.10 ⁻⁸
5,669178	-2,878.10 ⁻⁵	12,85014	-3,100.10 ⁻⁷	19,84212	-9,99.10 ⁻⁹
5,858150	-2,799.10 ⁻⁵	13,03911	-2,790.10 ⁻⁷	20,03109	-9,99.10 ⁻⁹
6,047123	-2,585.10 ⁻⁵	13,22808	-2,590.10 ⁻⁷	20,22007	-9,99.10 ⁻⁹
6,236096	-2,317.10 ⁻⁵	13,41705	-2,390.10 ⁻⁷	20,40904	-9,99.10 ⁻⁹
6,425068	-2,038.10 ⁻⁵	13,60603	-2,200.10 ⁻⁷	20,59801	-9,99.10 ⁻⁹
6,614041	-1,773.10 ⁻⁵	13,79500	-2,000.10 ⁻⁷	20,78698	-9,99.10 ⁻⁹
6,803013	-1,532.10 ⁻⁵	13,98397	-1,800.10 ⁻⁷	20,78698	-9,99.10 ⁻⁹
6,991986	-1,318.10 ⁻⁵	14,17294	-1,700.10 ⁻⁷	20,97596	-9,99.10 ⁻⁹
7,180959	-1,132.10 ⁻⁵	14,36192	-1,500.10 ⁻⁷	21,16493	-9,99.10 ⁻⁹
7,369931	-9,720.10 ⁻⁶	14,55089	-1,400.10 ⁻⁷	21,35390	-9,99.10 ⁻⁹
7,558904	-8,350.10 ⁻⁶	14,73986	-1,290.10 ⁻⁷		
7,747876	-7,180.10 ⁻⁶	14,92883	-1,190.10 ⁻⁷		
7,936849	-6,200.10 ⁻⁶	15,11781	-1,090.10 ⁻⁷		
8,125822	-5,360.10 ⁻⁶	15,30678	-9,990.10 ⁻⁸		
8,314794	-4,650.10 ⁻⁶	15,49575	-8,990.10 ⁻⁸		
8,503767	-4,050.10 ⁻⁶	15,68472	-8,990.10 ⁻⁸		
8,692739	-3,540.10 ⁻⁶	15,87370	-7,990.10 ⁻⁸		
8,881712	-3,100.10 ⁻⁶				

Tabela 3.1: Energias eletrônicas (hartree) do sistema He₂, para várias distâncias internucleares (bohr), obtidas via método MRCl.

R(a ₀)	E(H)	R(a ₀)	E(H)	R(a ₀)	E(H)
1,889726	0,145396	9,070685	-2,88.10 ⁻⁶	16,06267	-8,00.10 ⁻⁸
2,078698	0,096646	9,259657	-2,54.10 ⁻⁶	16,25164	-8,00.10 ⁻⁸
2,267671	0,063842	9,448630	-2,24.10 ⁻⁶	16,44062	-7,00.10 ⁻⁸
2,456644	0,041907	9,637602	-1,98.10 ⁻⁶	16,62959	-7,00.10 ⁻⁸
2,645616	0,027327	9,826575	-1,76.10 ⁻⁶	16,81856	-5,99.10 ⁻⁸
2,834589	0,027327	10,01555	-1,56.10 ⁻⁶	17,00753	-5,99.10 ⁻⁸
3,023561	0,011364	10,20452	-1,39.10 ⁻⁶	17,19651	-4,99.10 ⁻⁸
3,212534	0,007234	10,39349	-1,24.10 ⁻⁶	17,38548	-4,99.10 ⁻⁸
3,401507	0,004556	10,58246	-1,11.10 ⁻⁶	17,57445	-4,99.10 ⁻⁸
3,590479	0,002834	10,77144	-1,00.10 ⁻⁶	17,76342	3,99.10 ⁻⁸
3,779452	0,001734	10,96041	-9,00.10 ⁻⁷	17,95240	-3,99.10 ⁻⁸
3,968424	0,001039	11,14938	-8,00.10 ⁻⁷	18,14137	-3,99.10 ⁻⁸
4,157397	0,000604	11,33835	-7,30.10 ⁻⁷	18,33034	-2,99.10 ⁻⁸
4,346370	0,000336	11,52733	-6,60.10 ⁻⁷	18,51931	-2,99.10 ⁻⁸
4,535342	0,000174	11,71630	-6,00.10 ⁻⁷	18,70829	-2,99.10 ⁻⁸
4,724315	7,751.10 ⁻⁵	11,90527	-5,40.10 ⁻⁷	18,89726	-2,99.10 ⁻⁸
4,913288	2,217.10 ⁻⁵	12,09425	-4,90.10 ⁻⁷	19,08623	-1,99.10 ⁻⁸
5,102260	-8,110.10 ⁻⁶	12,28322	-4,50.10 ⁻⁷	19,27520	-1,99.10 ⁻⁸
5,291233	-2,334.10 ⁻⁵	12,47219	-4,10.10 ⁻⁷	19,46418	-1,99.10 ⁻⁸
5,480205	-2,978.10 ⁻⁵	12,66116	-3,70.10 ⁻⁷	19,65315	-1,99.10 ⁻⁸
5,669178	-3,124.10 ⁻⁵	12,85014	-3,40.10 ⁻⁷	19,84212	-1,99.10 ⁻⁸
5,858150	-3,004.10 ⁻⁵	13,03911	-3,10.10 ⁻⁷	20,03110	-1,99.10 ⁻⁸
6,047123	-2,756.10 ⁻⁵	13,22808	-2,80.10 ⁻⁷	20,22007	-9,99.10 ⁻⁹
6,236096	-2,460.10 ⁻⁵	13,41705	-2,60.10 ⁻⁷	20,40904	-9,99.10 ⁻⁹
6,425068	-2,158.10 ⁻⁵	13,60603	-2,40.10 ⁻⁷	20,59801	-9,99.10 ⁻⁹
6,614041	-1,874.10 ⁻⁵	13,79500	-2,20.10 ⁻⁷	20,78698	-9,99.10 ⁻⁹
6,803013	-1,617.10 ⁻⁵	13,98397	-2,00.10 ⁻⁷	20,78698	-9,99.10 ⁻⁹
6,991986	-1,391.10 ⁻⁵	14,17294	-1,80.10 ⁻⁷	20,97596	-9,99.10 ⁻⁹
7,180959	-1,194.10 ⁻⁵	14,36192	-1,70.10 ⁻⁷	21,16493	-9,99.10 ⁻⁹
7,369931	-1,025.10 ⁻⁵	14,55089	-1,60.10 ⁻⁷	21,35390	-9,99.10 ⁻⁹
7,558904	-8,800.10 ⁻⁶	14,73986	-1,40.10 ⁻⁷	21,54288	-9,99.10 ⁻⁹
7,747876	-7,570.10 ⁻⁶	14,92883	-1,30.10 ⁻⁷		
7,936849	-6,540.10 ⁻⁶	15,11781	-1,20.10 ⁻⁷		
8,125822	-5,660.10 ⁻⁶	15,30678	-1,10.10 ⁻⁷		
8,314794	-4,830.10 ⁻⁶	15,49575	-1,10.10 ⁻⁷		
8,503767	-4,280.10 ⁻⁶	15,68472	-1,00.10 ⁻⁷		
8,692739	-3,740.10 ⁻⁶	15,87370	-9,03.10 ⁻⁸		
8,881712	-3,280.10 ⁻⁶				

Tabela 3.2: Energias eletrônicas (hartree) do sistema He₂, para várias distâncias internucleares (bohr), obtidas via método MRCI+Q.

As CEPs geradas pelos conjuntos de energias eletrônicas foram ajustadas à forma analítica de Rydberg generalizada [6]:

$$V(R) = -D_e \left(1 + \sum_{i=1}^M c_i \rho^i \right) e^{-c_1 \rho} \quad (3.1)$$

com $\rho = R - R_e$, onde D_e é a energia de dissociação, R_e é a distância de equilíbrio e M é o grau do polinômio.

Os ajustes foram realizados para $M = 4$ (Ryd4), $M = 5$ (Ryd5), $M = 6$ (Ryd6), $M = 7$ (Ryd7), $M = 8$ (Ryd8), $M = 9$ (Ryd9) e $M = 10$ (Ryd10). Em todos estes ajustes foram fixadas a distância de equilíbrio ($R_e = 5,669178 a_0$) e a energia de dissociação ($D_e = 2,878.10^{-5}$ hartree) para as energias eletrônicas obtidas via método MRCI. Para as energias MRCI+Q, estes valores foram $5.669178 a_0$ e $3,124.10^{-5}$ hartree, respectivamente.

Os coeficientes ajustados e os respectivos desvios quadráticos médios (dqm) obtidos para as energias eletrônicas MRCI e MRCI+Q são mostrados nas Tabelas 3.3 e 3.4, respectivamente. Todos os coeficientes foram determinados usando o método de Powell [7].

O dqm foi obtido via equação:

$$dqm = \sqrt{\sum_{i=1}^N \frac{(E(i) - V(i))^2}{N(N-1)}} \quad (3.2)$$

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

A Figura 3.1 contém todos os ajustes feitos para as energias obtidas via método MRCI. A função que obteve melhor ajuste foi a de décimo grau com dqm inferior a $1,0992.10^{-7}$ hartree, como pode ser visto na Tabela 3.3.

Coeficientes (a_0^{-n})	Ryd4	Ryd5	Ryd6	Ryd7	Ryd8	Ryd9	Ryd10
c_1	1.4226	1.8009	1.9140	2.9018	1.7853	4.6759	2.5594
c_2	-0.2514	0.3244	0.5388	2.8612	0.3032	9.7070	1.9875
c_3	0.2200	0.2061	0.2059	1.8440	0.1857	14.323	1.1370
c_4	$-0.4190 \cdot 10^{-7}$	0.0924	0.0430	1.1172	0.0665	17.075	0.6374
c_5	-	0.0245	0.0046	0.6322	0.0236	10.193	0.2477
c_6	-	-	0.0003	0.2295	0.0041	-3.4158	0.0221
c_7	-	-	-	0.0349	-0.0001	-3.4577	-0.0078
c_8	-	-	-	-	-0.0001	4.9893	0.0029
c_9	-	-	-	-	-	3.6612	0.0020
c_{10}	-	-	-	-	-	-	0.0006
dqm (hartree)	$2.2330 \cdot 10^{-7}$	$1.9430 \cdot 10^{-7}$	$6.2789 \cdot 10^{-7}$	$3.6788 \cdot 10^{-7}$	$2.3283 \cdot 10^{-7}$	$5.6077 \cdot 10^{-7}$	$1.0992 \cdot 10^{-7}$

Tabela 3.3: Coeficientes ajustados e dqm para as energias MRCI do sistema He_2 .

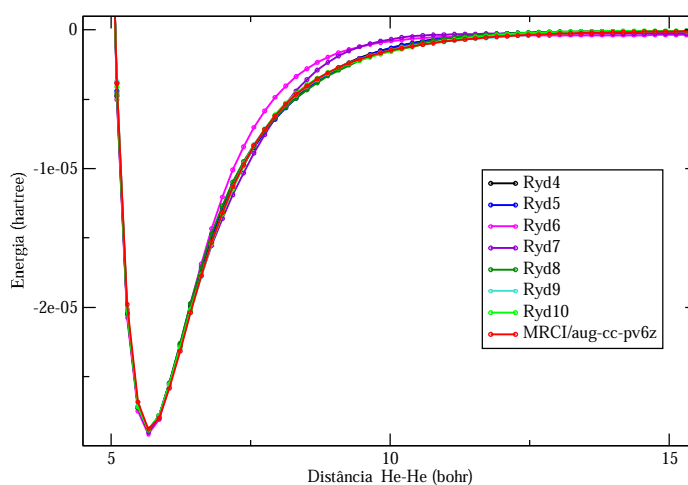


Figura 3.1: CEPs do estado eletrônico fundamental (MRCI) da molécula He_2 .

A Figura 3.2 contém todos os ajustes feitos para as curvas obtidas via método MRCI+Q. A função que obteve melhor ajuste foi também a de décimo grau com dqm inferior a $7,014 \cdot 10^{-8}$ hartree (veja Tabela 3.4). Tal ajuste ficou com um erro menor que o obtido anteriormente, ou seja, uma ordem de grandeza a menos.

Para todos os ajustes, as curvas se ajustaram bem tanto para as regiões harmônicas como para as anarmônicas do potencial.

Para o cálculo das energias vibracionais, foram escolhidos os ajustes Ryd10 tanto para as energias eletrônicas obtidas pelo método MRCI como para o método MRCI+Q. Estas escolhas foram motivadas pelo fato de ambas possuírem o menor dqm. Como mencionado

Coeficientes (a_0^{-n})	Ryd4	Ryd5	Ryd6	Ryd7	Ryd8	Ryd9	Ryd10
c_1	1.2970	1.3157	1.5261	2.4926	2.2327	2.7269	2.5628
c_2	-0.3726	-0.3027	-0.0024	1.9291	1.2968	2.4924	2.1159
c_3	0.1638	0.1934	0.1574	0.9325	0.5367	1.3398	1.0866
c_4	$-0.8102 \cdot 10^{-6}$	-0.0436	-0.0127	0.2824	0.2019	0.6035	0.3411
c_5	-	0.0090	0.0040	0.1090	0.0879	0.4462	0.1367
c_6	-	-	0.0024	0.0813	0.0051	0.1860	0.1321
c_7	-	-	-	0.0249	-0.0042	-0.0530	0.0424
c_8	-	-	-	-	0.0047	-0.0183	-0.0144
c_9	-	-	-	-	-	0.0151	-0.0036
c_{10}	-	-	-	-	-	-	0.0019
dqm (hartree)	$1.0758 \cdot 10^{-7}$	$1.0896 \cdot 10^{-7}$	$1.0314 \cdot 10^{-7}$	$1.8879 \cdot 10^{-7}$	$9.8842 \cdot 10^{-8}$	$1.0487 \cdot 10^{-7}$	$7.014 \cdot 10^{-8}$

Tabela 3.4: Coeficientes ajustados e dqm para as energias MRCI+Q do sistema He₂.

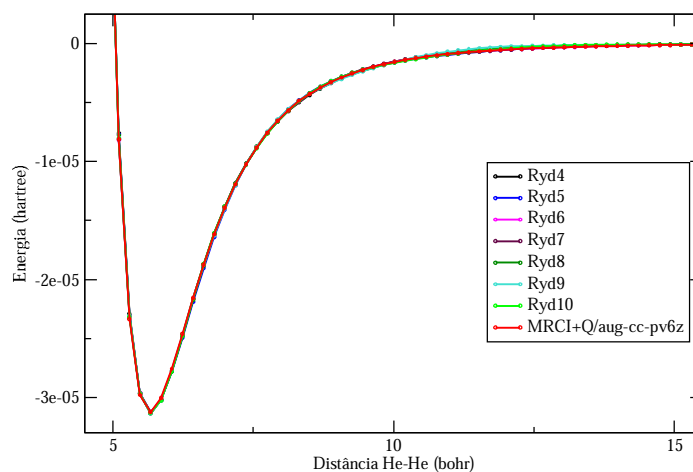


Figura 3.2: CEPs do estado eletrônico fundamental (MRCI+Q) da molécula He₂.

anteriormente, todas estas energias vibracionais foram obtidas via método DVR.

Os níveis das energias vibracionais do estado eletrônico fundamental, do sistema He₂ para os ajustes Rdy10 MRCI e MRCI+Q são mostrados nas Tabelas 3.5 e 3.6, respectivamente. Todas estas energias foram obtidas usando a massa reduzida experimental [4] para o He₂ de 3648,143753 u.a.

ν	Energias (cm^{-1})
0	10,4398
1	27,1370
2	55,7920
3	95,9626
4	147,5951
5	210,6662
6	285,1724
7	371,1174
8	468,5055
9	577,3396
10	697,6220
11	829,3542
12	972,5372
13	1127,1718
14	1293,2584

Tabela 3.5: Energias vibracionais $E(\nu)$ obtidas para o sistema He_2 via energias eletrônicas MRCI.

ν	Energias (cm^{-1})
0	10,8668
1	27,5223
2	55,1500
3	95,3300
4	147,9648
5	210,0293
6	285,5297
7	371,4712
8	468,8571
9	577,6900
10	697,6716
11	829,7033
12	972,8859
13	1127,5202
14	1293,6066

Tabela 3.6: Energias vibracionais $E(\nu)$ obtidas para o sistema He_2 via energias eletrônicas MRCI+Q.

Analisando as energias vibracionais obtidas pela CEP MRCI Ryd10 (Tabela 3.5), nota-se que a energia do primeiro nível vibracional é maior que a energia de dissociação MRCI ($D_e = 6,3163 \text{ cm}^{-1}$). O mesmo acontecendo para o primeiro nível vibracional da CEP MRCI+Q Ryd10 (Tabela 3.6), cuja energia de dissociação é igual a $6,8562 \text{ cm}^{-1}$. Estas

análises podem ser vistas esquematicamente nas Figuras 3.3 e 3.4.

Estas análises são muito importantes, pois nos revelam que a molécula He_2 não permanece ligada no estado fundamental. Este resultado corrobora com os resultados e as conclusões obtidas por Wang e colaboradores [1]. O trabalho de Wang e colaboradores refuta o resultado de Aziz e colaboradores [9] que defende a existência do estado ligado da molécula He_2 .

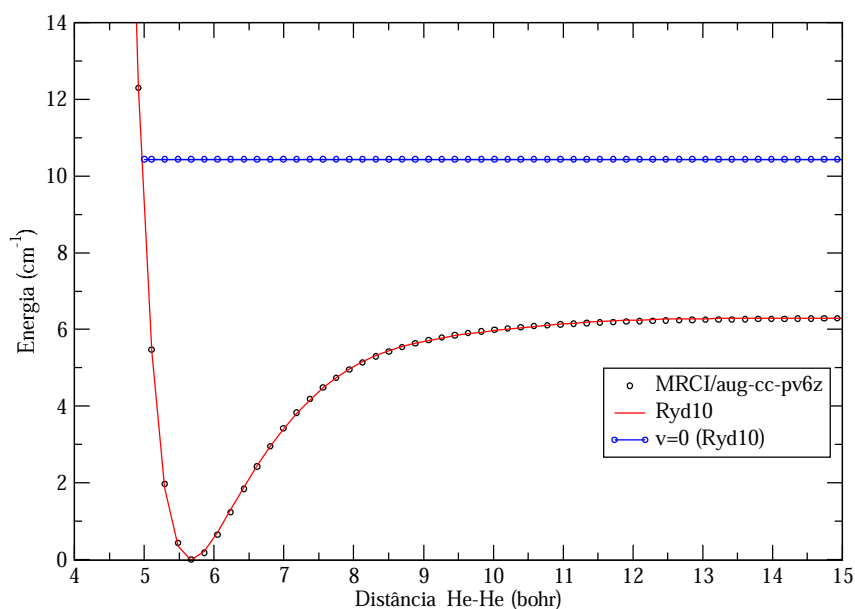


Figura 3.3: CEP Ryd10 MRCI e o primeiro nível vibracional $E(0)$ da molécula He_2 .

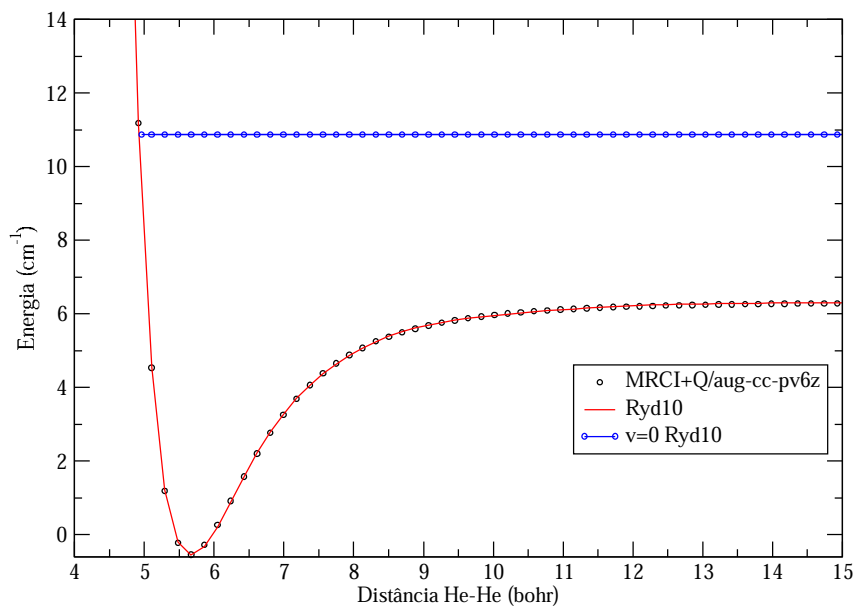


Figura 3.4: CEP Ryd10 MRCI+Q e o primeiro nível vibracional $E(0)$ da molécula He_2 .

Para consolidar as nossas conclusões acerca do estado ligado do sistema He_2 utilizamos duas outras formas analíticas encontradas na literatura. Para o cálculo das energias vibracionais do sistema He_2 foi utilizado o método DVR.

A primeira CEP foi a obtida por Aziz *et al.* (CEP-Aziz) na seguinte forma:

$$V(R)/m^{-1} = 760.9 \left[1.84431 \times 10^5 \exp[-10.4333R/Re - 2.27965(R/Re)^2] \right. \\ \left. + 760.9 \left[-f(R)[1.367(Re/R)^6 + 0.4212(Re/R)^8 + 0.1747(Re/R)^{10}] \right] \right]$$

em que $R_e = 2.963 \times 10^{-10}m$, $f(R) = \exp[-(1.4826R_e/R - 1)^2]$ se $R < 4.393 \times 10^{-10}m$ e $f(R) = 1$ para outros casos.

A segunda CEP foi a proposta por Ogilvie e Wang [1] (CEP-Wang):

$$V(z) = c_0 z^2 \left(1 + \sum_{j=1}^{10} c_j z^j \right) \quad (3.3)$$

em que $z \equiv 2(R - Re)/(R + Re)$ e $Re = 2,9695 \cdot 10^{-10} \text{m}$ com os parâmetros obtidos na Tabela 3.7.

Parâmetros (m^{-n})	
c_0	28844,2
c_1	-5,590
c_2	16,513
c_3	-31,08
c_4	38,109
c_5	-28,08
c_6	7,7930
c_7	5,2870
c_8	-6,118
c_9	2,3660
c_{10}	-0,342

Tabela 3.7: Parâmetros ajustados para a CEP-Wang do sistema He_2 .

A Figura 3.5 mostra a CEP-Aziz e as energias vibracionais $\nu = 0$ obtidas pelo método DVR e por Aziz e colaboradores [2]. Nota-se que a energia vibracional obtida por Aziz localiza-se $0,00117 \text{ cm}^{-1}$ abaixo da energia de dissociação do estado eletrônico fundamental da CEP-Aziz construída para o sistema He_2 . Segundo os resultados de Aziz, a molécula He_2 existe no estado fundamental. Este resultado está em desacordo com o resultado que obtivemos para a energia vibracional $E(0)$, via método DVR, usando a mesma CEP de Aziz (CEP-Aziz).

A Figura 3.6 mostra a CEP-Wang e as energias vibracionais ($\nu = 0$) obtidas via método DVR e por Wang e colaboradores [1]. Neste caso, a energia vibracional $E(0)$ obtida por Wang encontra-se $0,25 \text{ cm}^{-1}$ acima da energia de dissociação da CEP-Wang. O mesmo aconteceu com a energia vibracional via DVR, porém $4,12 \text{ cm}^{-1}$ acima da energia de dissociação para MRCI e $4,01 \text{ cm}^{-1}$ para MRCI+Q. Estes resultados mostram que a molécula He_2 não pode existir no seu estado eletrônico fundamental.

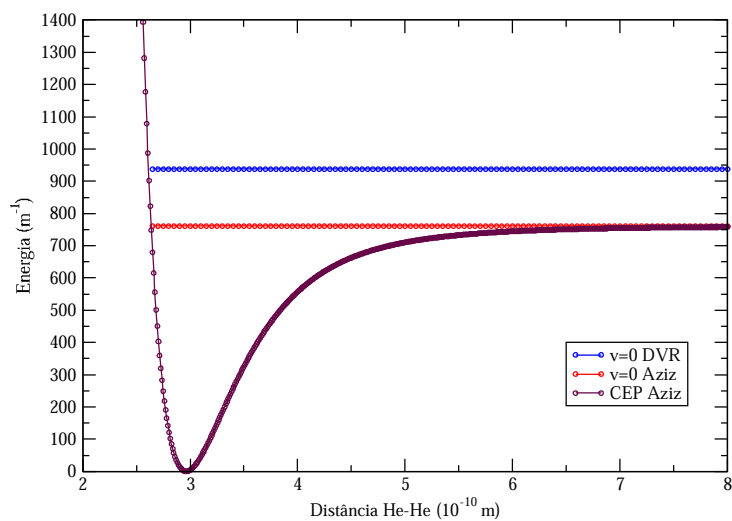


Figura 3.5: CEP-Aziz e representação dos níveis vibracionais $\nu = 0$ obtido via método DVR, por Aziz e por Wang.

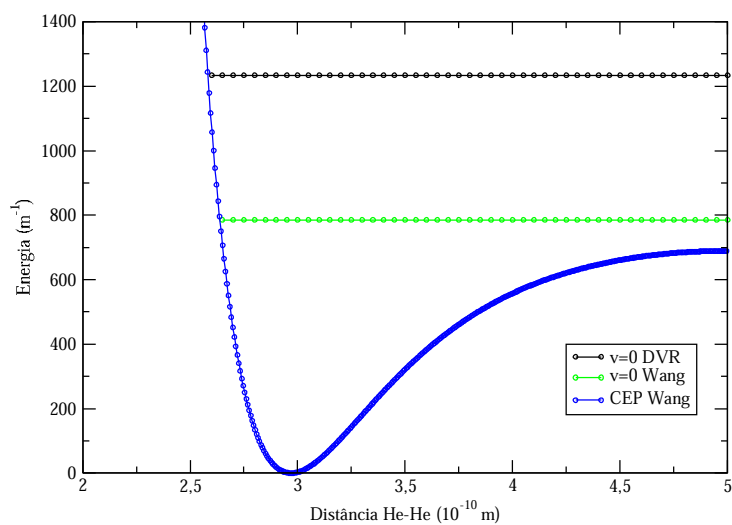


Figura 3.6: CEP-Wang e representação dos níveis vibracionais $\nu = 0$ obtidos via método DVR, por Aziz e por Wang.

Nas seções que se seguem, apresentamos os cálculos realizados (via método DVR) para as energias vibracionais para as outras moléculas homonucleares envolvendo os gases nobres Ne (Ne_2), Ar (Ar_2), Kr (Kr_2) e Xe (Xe_2). Estes cálculos foram feitos usando a CEP obtida por Wang e colaboradores [1] (Equação 3.3).

3.2 Molécula Ne_2

No estudo da molécula Ne_2 foram fixados os valores da distância de equilíbrio em $R_e = 3,091 \cdot 10^{-10}$ m e da energia de dissociação em $D_e = 2936,5$ m^{-1} . A CEP foi ajustada por Wang e colaboradores [1] e está representada na Figura 3.7. Os parâmetros utilizados na forma analítica dada pela equação 3.3 encontram-se na Tabela 3.8.

Parâmetros (m^{-n})	
c_0	116313,0
c_1	-5,80001
c_2	18,1942
c_3	-37,8962
c_4	55,274
c_5	-56,526
c_6	39,402
c_7	-17,631
c_8	4,461
c_9	-0,434
c_{10}	-0,0195

Tabela 3.8: Parâmetros da CEP-Wang do sistema Ne_2 .

As energias (ε_ν) dos níveis vibracionais (ν) e a transição ($\Delta\varepsilon_\nu$) entre o primeiro nível ($\nu = 1$) e o fundamental ($\nu = 0$), para o estado eletrônico fundamental do Ne_2 , são mostradas na Tabela 3.9. Nestes cálculos a massa reduzida experimental [4] utilizada foi de 18392,92983 u.a.

O nosso valor obtido para a energia de transição ($1 \rightarrow 0$) concorda muito bem com o valor experimental encontrado na literatura [10]. Foi verificada uma diferença de apenas

ν	\mathcal{E}_ν (cm^{-1}) (DVR)	Transições	$\Delta\mathcal{E}_\nu$ (DVR)	$\Delta\mathcal{E}_\nu$ (Exp [10])	$\Delta\mathcal{E}_\nu$ (Wang [1])
0	12,54	$1 \rightarrow 0$	13,79	13,70	13,84
1	26,33				

Tabela 3.9: Energias Vibracionais do Ne_2 para o estado fundamental.

0.09 cm^{-1} . O valor da energia de transição obtido via método DVR se aproxima mais da referência [10] do que o valor obtido por Wang e colaboradores [1]. Conseguimos, desta forma, melhorar as energias vibracionais usando a CEP desenvolvida por Wang e colaboradores.

Na Figura 3.7 as linhas horizontais indicam as energias dos estados vibracionais, $v = 0$, $v = 1$ e $v = 2$.

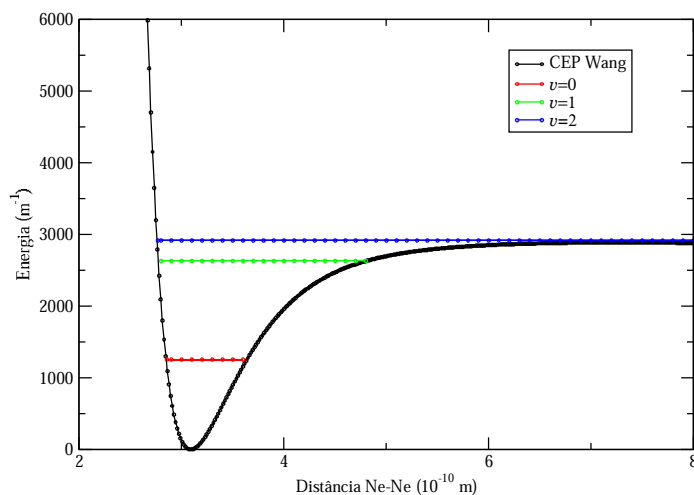


Figura 3.7: CEP-Wang do estado eletrônico fundamental do sistema Ne_2 e suas energias vibracionais.

3.3 Molécula Ar₂

No estudo da molécula Ar₂ foram fixados os valores da distância de equilíbrio em $R_e = 3.7565 \cdot 10^{-10}$ m e da energia de dissociação em $D_e = 9954.5$ m⁻¹. A CEP foi ajustada por Wang e colaboradores [1] e está representada na Figura 3.8. Os parâmetros utilizados na equação 3.3 estão descritos na Tabela 3.10.:

Parâmetros (m ⁻ⁿ)	
c_0	400392,0
c_1	-5,71692
c_2	17,1825
c_3	-32,8913
c_4	41,404
c_5	-32,508
c_6	12,357
c_7	2,207
c_8	-4,493
c_9	1,980
c_{10}	-0,2970

Tabela 3.10: Parâmetros da CEP-Wang para o sistema Ar₂.

As energias e as transições vibracionais para o estado eletrônico fundamental estão disponíveis na Tabela 3.11. A massa reduzida experimental [4] utilizada nestes cálculos foi de 36403,05339 u.a.

Os nossos valores obtidos para as energias de transição ficaram bem próximos dos valores experimentais encontrados na literatura [11]. Estes fatos evidenciam a boa qualidade da CEP ajustada por Wang para a molécula Ar₂.

ν	\mathcal{E}_ν (cm ⁻¹)	Transições	$\Delta\mathcal{E}_\nu$ (DVR)	$\Delta\mathcal{E}_\nu$ (Exp [11])	$\Delta\mathcal{E}_\nu$ (Wang [1])
0	14,81	1 → 0	25,65	25,74	25,64
1	40,46	2 → 1	20,49	20,41	20,48
2	60,95	3 → 2	15,56	15,61	15,55
3	76,51	4 → 3	11,00	10,90	10,93
4	87,52				

Tabela 3.11: Energias Vibracionais para o estado eletrônico fundamental do Ar₂.

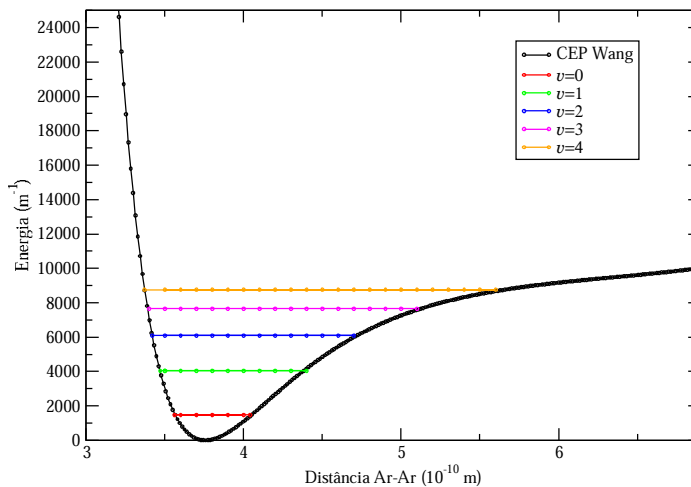


Figura 3.8: CEP-Wang do estado eletrônico fundamental do sistema Ar_2 e suas energias vibracionais.

3.4 Molécula Kr_2

No estudo da molécula Kr_2 foram fixados os valores da distância de equilíbrio em $R_e = 4.008 \cdot 10^{-10}$ m e da energia de dissociação em $D_e = 13984.0 \text{ m}^{-1}$. A CEP foi ajustada por Wang e colaboradores [1] e está representada na Figura 3.9. Os parâmetros utilizados na equação 3.3 estão apresentados na Tabela 3.12. A massa reduzida experimental [4] utilizada nestes cálculos foi de 76378,9653 u.a.

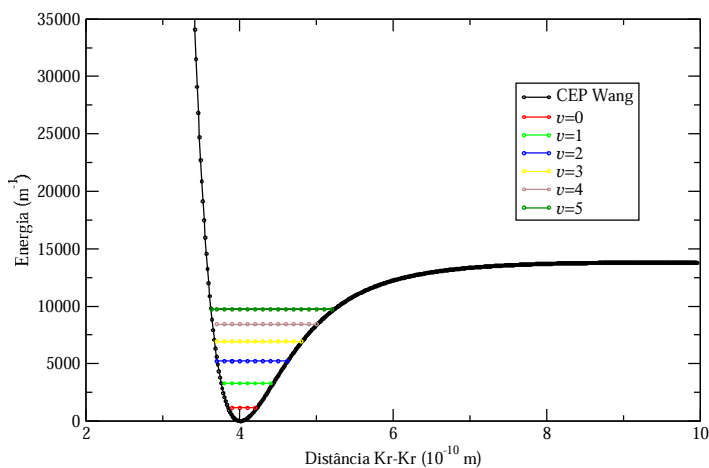
Os níveis dos estados vibracionais e as respectivas transições são mostrados na Tabela 3.13.

Os nossos valores obtidos para as energias de transição concordam muito bem com os valores experimentais encontrados na literatura [12, 13]. Para este sistema, verificamos também que ambas as energias teóricas (DVR e Ref.[1]) concordam bem com os resultados experimentais. Estes dados sugerem também a boa qualidade da CEP de Wang e colaboradores.

Parâmetros (m^{-n})	
c_0	554912,0
c_1	-5,53794
c_2	15,7039
c_3	-27,5409
c_4	30,7522
c_5	-20,292
c_6	4,911
c_7	3,429
c_8	-3,450
c_9	1,210
c_{10}	-0,1610

Tabela 3.12: Parâmetros da CEP-Wang do sistema Kr_2 .

ν	\mathcal{E}_ν (cm^{-1})	Transições	$\Delta\mathcal{E}_\nu$ (DVR)	$\Delta\mathcal{E}_\nu$ (Exp [12, 13])	$\Delta\mathcal{E}_\nu$ (Wang [1])
0	11,52	$1 \rightarrow 0$	21,43	21,17	21,41
1	32,94	$2 \rightarrow 1$	19,28	19,09	19,27
2	52,23	$3 \rightarrow 2$	17,15	16,76	17,14
3	69,37	$4 \rightarrow 3$	15,04	14,76	15,03
4	84,42	$5 \rightarrow 4$	12,97	12,23	12,95
5	97,38				

Tabela 3.13: Energias Vibracionais para o estado eletrônico fundamental do Kr_2 .Figura 3.9: CEP do estado eletrônico fundamental do sistema Kr_2 e suas energias vibracionais.

3.5 Molécula Xe₂

Por fim, para o estudo da molécula Xe₂, foram fixados os valores da distância de equilíbrio em $R_e = 4.3627 \cdot 10^{-10}m$ e da energia de dissociação em $D_e = 19620.0m^{-1}$. A curva de energia potencial foi ajustada por Wang e colaboradores [1] e está representada na Figura 3.10. Os parâmetros utilizados na forma analítica da equação 3.3, são descritos na Tabela 3.14.

A massa reduzida experimental [4] do sistema é $\mu = 119672,5316$ u.a.

Parâmetros (m^{-1})	
c_0	806408,0
c_1	-5,59060
c_2	15,5188
c_3	-24,8551
c_4	21,128
c_5	-2,486
c_6	-14,617
c_7	16,55
c_8	-8,71
c_9	2,350
c_{10}	-0,2614

Tabela 3.14: Parâmetros da CEP-Wang para o sistema Xe₂

Os níveis dos estados vibracionais e as transições estão descritos na Tabela 3.15.

ν	\mathcal{E}_ν (cm^{-1})	Transições	$\Delta\mathcal{E}_\nu$ (DVR)	$\Delta\mathcal{E}_\nu$ (Epx [14])	$\Delta\mathcal{E}_\nu$ (Wang [1])
0	10,28	1 \rightarrow 0	19,66	19,90	19,62
1	29,94	2 \rightarrow 1	18,45	18,55	18,42
2	48,39	3 \rightarrow 2	17,25	17,20	17,22
3	65,64	4 \rightarrow 3	16,05	16,17	16,02
4	81,69	5 \rightarrow 4	14,85	14,63	14,82
5	96,54	6 \rightarrow 5	13,66	13,70	13,63
6	110,19	7 \rightarrow 6	12,48	12,63	12,45
7	122,67	8 \rightarrow 7	11,31	11,33	11,28
8	133,99	9 \rightarrow 8	10,18	10,15	10,12
9	144,17				

Tabela 3.15: Energias Vibracionais para o estado eletrônico fundamental do Xe₂.

Os nossos valores obtidos para as energias de transição concordam com os valores teóricos encontrados na literatura [1]. A maior diferença encontrada entre os resultados obtidos por DVR e Wang foi apenas $0,06 \text{ cm}^{-1}$ (para a transição entre o nono e oitavo níveis vibracionais). A maioria das energias de transição obtidas via método DVR se aproximam mais da referência [14] do que os valores obtidos por Wang e colaboradores [1].

Todos estes resultados corroboram para a boa qualidade da CEP- Xe_2 ajustada por Wang e colaboradores.

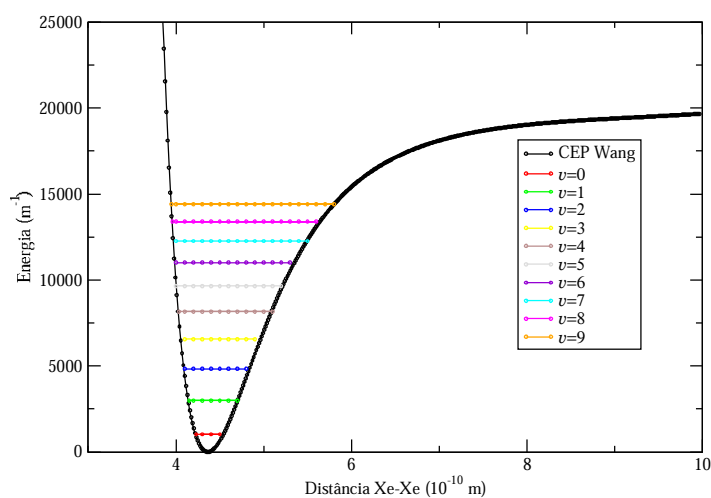


Figura 3.10: CEP do estado eletrônico fundamental e suas energias vibracionais para o sistema Xe_2 .

Capítulo 4

Conclusões e Perspectivas

Utilizando os métodos de estrutura eletrônica MRCI e MRCI+Q, duas novas curvas de energia potencial para o sistema He_2 foram construídas. Com o uso das formas analíticas do tipo Rydberg generalizada (de grau 10), encontramos as energias dos estados vibracionais, via método DVR e verificamos que para todas as CEPs ajustadas a energia do primeiro nível vibracional encontra-se acima da energia de dissociação do He_2 . Portanto não encontramos evidência para a existência de qualquer estado ligado de vibração para o sistema molecular He_2 , no seu estado eletrônico fundamental. Nossos resultados corroboram tanto com os resultados teóricos obtidos por Wang e colaboradores, quanto com as evidências experimentais. Tais resultados refutam os resultados de Aziz e colaboradores que defendem a existência do estado ligado da molécula He_2 .

Com a finalidade de testar a qualidade dos ajustes realizados por Wang e colaboradores, para as moléculas diatômicas homonucleares Ne_2 , Ar_2 , Kr_2 e Xe_2 , determinamos via método DVR as energias e os espectros vibracionais. Os resultados obtidos concordam muito bem tanto com os resultados de Wang e colaboradores, como com os resultados experimentais.

Como perspectivas futuras, pretendemos determinar novas energias eletrônicas, mais acuradas, para os sistemas moleculares Ne_2 , Ar_2 , Kr_2 e Xe_2 , tanto no estado eletrônico fundamental como nos estados excitados. Para tanto, planejamos usar os melhores métodos

de estrutura eletrônica e as bases mais extensas disponíveis na literatura. Com estes cálculos esperamos melhorar a qualidade das CEPs dos sistemas estudados e calcular além das energias ro-vibracionais, as constantes espectroscópicas e as transições eletrônicas destes sistemas.

Referências Bibliográficas

- [1] JF Ogilvie and F.Y.H. Wang. Potential-energy functions of diatomic molecules of the noble gases i. like nuclear species. *Journal of molecular structure*, 273:277–290, 1992.
- [2] JF Ogilvie, , and F.Y.H. Wang. Does he2 exist? *Journal of the Chinese Chemical Society*, 38(5):425–427, 1991.
- [3] G. Herzberg. *Molecular spectra and molecular structure*.
- [4] AA Radzig and BM Smirnov. *Reference data on atoms, molecules, and ions*. Springer-Verlag (Berlin and New York), 1985.
- [5] R.M. Whitnell and JC Light. Symmetry-adapted discrete variable representations. *The Journal of chemical physics*, 89(6):3674–3680, 1988.
- [6] R. Rydberg. Graphische darstellung einiger bandenspektroskopischer ergebnisse. *Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei*, 73(5):376–385, 1932.
- [7] M.J.D. Powell. An efficient method for finding the minimum of a function of several variables without calculating derivatives. *The computer journal*, 7(2):155–162, 1964.
- [8] I.N. Levine. *Química cuántica*. Prentice Hall, 2001.
- [9] R.A. Aziz, F.R.W. McCourt, and C.C.K. Wong. A new determination of the ground state interatomic potential for he2. *Molecular Physics*, 61(6):1487–1511, 1987.

-
- [10] Y. Tanaka and K. Yoshino. Absorption spectra of ne_2 and hene molecules in the vacuum-uv region. *The Journal of Chemical Physics*, 57(7):2964–2976, 1972.
- [11] EA Colbourn and AE Douglas. The spectrum and ground state potential curve of ar. *The Journal of Chemical Physics*, 65:1741, 1976.
- [12] Y. Tanaka, K. Yoshino, and DE Freeman. Vacuum ultraviolet absorption spectra of the van der waals molecules kr and arkr. *The Journal of Chemical Physics*, 59:5160, 1973.
- [13] PE LaRocque, RH Lipson, PR Herman, and BP Stoicheff. Vacuum ultraviolet laser spectroscopy. iv. spectra of kr and constants of the ground and excited states. *The Journal of chemical physics*, 84:6627, 1986.
- [14] DE Freeman, K. Yoshino, and Y. Tanaka. Vacuum ultraviolet absorption spectrum of the van der waals molecule xe. i. ground state vibrational structure, potential well depth, and shape. *The Journal of Chemical Physics*, 61:4880, 1974.