



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

MESTRADO EM FÍSICA

Cálculo da Dinâmica dos Sistemas Moleculares
Compostos por Sulfeto de Hidrogênio e Gases Nobres

Alan Leone de Araújo Oliveira

Brasília – DF
2016



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

Cálculo da Dinâmica dos Sistemas Moleculares
Compostos por Sulfeto de Hidrogênio e Gases Nobres

Aluno

Alan Leone de Araújo Oliveira

Orientador

Ricardo Gargano

Brasília – DF

2016

Resumo

Neste trabalho, apresentamos os cálculos das energias e das constantes espectroscópicas rovibracionais dos sistemas envolvendo o sulfeto de hidrogênio (H_2S) e os gases nobres (GN=He, Ne, Ar, Kr e Xe). Vale resaltar que os estudos envolvendo o sulfeto de hidrogênio são pioneiramente desenvolvidos neste trabalho. Todo este estudo foi realizado usando potenciais do tipo Lennard-Jones (LJ) e Improved Lennard-Jones (ILJ) com parâmetros determinados via experimentos de feixes moleculares cruzados. As energias rovibracionais foram obtidas resolvendo a equação de Schrödinger nuclear via método DVR, enquanto que as constantes espectroscópicas rovibracionais foram determinadas via método de Dunham e por expressões envolvendo as energias rovibracionais. Os resultados obtidos por estas duas diferentes metodologias concordaram muito bem um com o outro, indicando a qualidade dos nossos resultados. Além disso, os presentes resultados foram comparados com outros sistemas, tais como H_2O_2 -GN, H_2O -GN e NH_3 -GN. A partir dessa comparação, foi possível identificar as semelhanças e diferenças na dinâmica de todos estes complexos.

Palavras chaves: Sulfeto de hidrogênio, Gases nobres, Energias e constantes rovibracionais, potenciais de Lennard-Jones e Improved Lennard-Jones.

Brasília – DF

2016

Abstract

In this work, we present for rovibrational energy and spectroscopic constant calculations of systems involving hydrogen sulfide (H_2S) and the noble gases ($\text{Ng} = \text{He}, \text{Ne}, \text{Ar}, \text{Kr}$ and Xe). It is noteworthy that the studies involving hydrogen sulfide are innovatively developed in this work. This study was conducted using both Lennard-Jones type (LJ) and Improved Lennard-Jones (ILJ) analytical functions with parameters determined via experiments of crossed molecular beams. The rovibrational energies were obtained by solving the nuclear Schrödinger equation via DVR method. The spectroscopic constants were determined through Dunham method and expressions involving rovibrational energies. The results obtained by these two different methods are in good agreement between them, indicating the quality of our results. Moreover, the present results were compared with other systems such as $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Ng}$, $\text{H}_2\text{O-Ng}$ and $\text{NH}_3\text{-Ng}$. From this comparison, it was possible to identify similarities and differences in the dynamics for of these complexes.

Brasília – DF

2016

“À memória de minha avó Alice...
Uma das minhas grandes fontes de inspiração e determinação.
De tudo que pensei, sobrou o que senti.”

Agradecimentos

Agradeço a Deus por sempre estar me dando forças para continuar essa jornada e nas horas mais difíceis ele é quem me tem sustentado, me deixando firme e forte para qualquer dificuldade que venha a aparecer. A toda a minha família por acreditar em mim, aos meus pais Antonio José Oliveira e Doralice Pereira de Araújo por desde antes de ter consciência eles já me guiavam, por sempre terem feito tudo para que eu hoje pudesse estar concluindo este entre outros trabalhos. Aos meus irmãos André Lincoln de Araújo Oliveira e Antonio José Oliveira Junior que assumem inteiramente essa função, me proporcionando momentos de alegria, seriedade e sucesso. Aos meus avós paternos Raimundo Nonato Oliveira e Maria Ducarmo Oliveira que por muitas vezes viram em um olhar a dificuldade e da tristeza fizeram um sorriso. Agradeço à minha noiva e futura esposa Therlayne Eumany que por muitas vezes tem me mostrado que não se deve desistir dos objetivos e agradeço também a todos os meus primos, dentre eles cito Raphael Diego Oliveira e Pedro Ricardo Oliveira e que mesmo estando alguns distantes, mas, que sempre contribuíram de alguma forma torcendo para o meu sucesso, aos meus tios e tias, em especial a Maria do Socorro Oliveira que apesar da correria do dia a dia sempre compartilhou de conselhos e de sua grande sabedoria.

Agradeço também aos colegas e amigos da UnB, todos aqueles com quem tive a honra de estudar e conhecer em específico a um amigo que tem sido um irmão mais velho chamado Rhuiago Mendes Oliveira que desde antes do início desta jornada esteve presente, e também em especial os alunos do conjunto três que apesar de tantas diferenças, lutamos juntos formando uma grande família apoiando e confiando uns nos outros em todos os momentos, a cada problema lançado, a cada discussão sempre estiveram compartilhando da mesma dificuldade desde o dia em que nos conhecemos abonados de raça, força e sem desânimo, estando nós unidos até agora por uma só causa.

Por fim, e também muito importante nesse processo, agradeço a todos os professores desta instituição que nessa jornada tive o prazer de conhecer e espero um dia lecionar ao lado deles que me fizeram aprender tanto, e agradeço de coração ao professor, orientador e amigo Prof. Ricardo Gargano que por todas as vezes que solicitei, esteve presente sendo bondoso, muito paciente e ao mesmo tempo muito justo comigo e com todos os colegas da profissão que já passaram por essa instituição, nos mostrando o caminho correto. Tenho

a certeza de que aprendi muito com ele.

Lista de Figuras

1	Descrição do sistema de coordenadas de um sistema molecular poliatômico composto por M núcleos e N elétrons.	17
2	Representação esquemática de uma curva de energia potencial do tipo LJ e ILJ[8]	23
3	Curvas de energia potencial para interação sulfeto de hidrogênio com os gases nobres utilizando o modelo do potencial de Lennard Jones (a) e Improved Lennard Jones (b).	24
4	Comparação das curvas de energia potencial através dos potenciais Lennard Jones e Improved Lennard Jones: a) H_2S-He , b) H_2S-Ne , c) H_2S-Ar , d) H_2S-Kr e e) H_2S-Xe	25
5	Representação de dois núcleos, M_1 e M_2 , em um sistema de coordenadas cartesianas fixas.	27
6	modelo que demonstra uma molécula diatômica vibrando e girando em torno do seu eixo que passa pelo centro de massa (CM).	36
7	Níveis vibracionais puros ($J=0$) dos sistemas a) H_2S-He , b) H_2S-Ne , c) H_2S-Ar , d) H_2S-Kr , e) H_2S-Xe	47

Lista de Tabelas

1	Energias de dissociação (ϵ) e distâncias de equilíbrio (R_m) para cada sistema molecular envolvendo o sulfeto de hidrogênio os gases nobres.	24
2	Massas reduzidas de cada sistema envolvendo sulfeto de hidrogênio e gases nobres	43
3	Energias rovibracionais $E_{(v,J)}$ em cm^{-1} dos sistemas de sulfeto de hidrogênio com gases nobres referentes ao potencial Improved Lennard Jones.	45
4	Energias rovibracionais $E_{(v,J)}$ em cm^{-1} dos sistemas de sulfeto de hidrogênio com gases nobres referentes ao potencial Lennard Jones.	46
5	Constantes espectroscópicas rovibracionais (cm^{-1}) obtidas pela forma analítica Improved Lennard Jones dos sistemas de sulfeto de hidrogênio com gases nobres.	48
6	Constantes espectroscópicas rovibracionais (cm^{-1}) obtidas pela forma analítica Lennard Jones dos sistemas de sulfeto de hidrogênio com gases nobres.	49
7	Parâmetros experimentais (energia de dissociação e distância de equilíbrio) utilizados para calcular as CEPs de cada sistema molecular de água com gases nobres.	49
8	Parâmetros experimentais (energia de dissociação e distância de equilíbrio) utilizados para calcular as CEPs do sistema molecular de peróxido de hidrogênio com gases nobres.	50
9	Parâmetros experimentais (energia de dissociação e distância de equilíbrio) utilizados para calcular as CEPs do sistema molecular de amônia com gases nobres.	50

10	Energias rovibracionais $E_{(v,J)}$ em cm^{-1} dos sistemas de amônia com gases nobres.	51
11	Energias rovibracionais $E_{(v,J)}$ em cm^{-1} dos sistemas de H_2O com gases nobres.	51
12	Energias rovibracionais $E_{(v,J)}$ em cm^{-1} dos complexos de H_2O_2 -Ng.	52
13	Constantes espectroscópicas rovibracionais (cm^{-1}) obtidas pela forma analítica Improved Lennard Jones dos sistemas de amônia com gases nobres. .	52
14	Constantes espectroscópicas rovibracionais (cm^{-1}) obtidas pela forma analítica ILJ dos sistemas de água com gases nobres.	53
15	Constantes espectroscópicas rovibracionais (cm^{-1}) obtidas pela forma analítica Improved Lennard Jones dos sistemas de peróxido de hidrogênio com gases nobres.	53

Sumário

1	Introdução	15
2	O Sistema Molecular	17
2.1	Aproximação de Born-Oppenheimer	19
2.2	Equação de Schrödinger Eletrônica	21
2.2.1	Do Modelo Lennard-Jones (LJ) ao Modelo Improved Lennard-Jones (ILJ)	22
2.3	Equação de Schrödinger Nuclear	26
2.3.1	O Problema de Dois Corpos: Caso Clássico	26
2.4	Método da Representação da Variável Discreta	30
2.4.1	Expansão da Solução $\widetilde{\Psi}(R_{12})$ em Funções de Base	30
2.4.2	Representação da Variável Discreta com Pontos Igualmente Espaçados	33
3	Constantes Espectroscópicas Rovibracionais	35
3.1	Método de Dunham	37
4	Resultados e Discussões	43
4.1	Sistemas compostos por Sulfeto de Hidrogênio	43
4.2	Relacionando H ₂ S com outros sistemas	49
5	Conclusões e Perspectivas	55

Capítulo 1

Introdução

Estudos envolvendo o sulfeto de hidrogênio (H_2S) e gases nobres são de fundamental importância para a compreensão de como as ligações de hidrogênio se comportam em vários ambientes [1]. A investigação das interações moleculares fracas, descritas a partir de potenciais adaptados para governar a interação de dois ou mais átomos ou moléculas, são também muito importantes para a Física e Química, entre outras áreas, pois fornecem informações para a modelagem de sistemas complexos úteis em lasers, processos atmosféricos e de combustões[1]. Tais interações são explicadas através do modelo de complexos van der waals. Por outro lado, o espectro rovibracional da molécula isolada H_2S tem sido objeto de uma intensa investigação teórica e experimental por que essa molécula é considerada um importante poluente atmosférico produzido por fontes naturais e também por fontes industriais[2]. Para uma aplicação atmosférica é necessário conhecer bem a molécula de H_2S e os seus coeficientes de alargamento. Poucas informações estão disponíveis na literatura sobre alargamento das linhas de absorção do H_2S sobre a influência dos gases nobres [3]. Os coeficientes do deslocamento e alargamento das duas linhas da molécula H_2S na banda ν_2 , devido à colisão das moléculas de H_2S e os gases nobres neônio e kriptônio, são relatados na literatura [3].

Recentemente, Roncaratti e colaboradores [4] realizaram um estudo sistemático e consistente sobre as forças de interações de alguns complexos moleculares utilizando a técnica de feixes moleculares cruzados que podem fornecer informações úteis, tais como energias de dissociação e distâncias de equilíbrios, essenciais para a construções de curvas de energias potenciais para vários sistemas, entre eles, os sistemas envolvendo o sulfeto de hidrogênio com os gases nobres [4].

Para enriquecer mais a literatura com informações teóricas dos complexos formados pelo sulfeto de hidrogênio e gases nobres, este trabalho visa o cálculo das energias e das constantes rovibracionais dos sistemas $\text{H}_2\text{S-He}$, $\text{H}_2\text{S-Ne}$, $\text{H}_2\text{S-Ar}$, $\text{H}_2\text{S-Kr}$ e $\text{H}_2\text{S-Xe}$. Para tanto serão utilizados as formas analíticas de Lennard-Jones e Improved Lennard-Jones com parâmetros determinados via experimentos conduzidos por Roncaratti e colaboradores [4]. Com estes cálculos faremos uma comparação com as duas formas analíticas apresentadas, com a finalidade de mostrar as diferenças e semelhanças desta duas formas analíticas na descrição de complexos envolvendo gases nobres.

Este trabalho está organizado da seguinte forma: no capítulo dois apresentamos as metodologias utilizadas para determinar as energias rovibracionais. As duas metodologias usadas para determinar as constantes espectroscópicas rovibracionais estão descritas no capítulo três. Os resultados obtidos e discussões são apresentadas no capítulo quatro. Finalmente as nossas conclusões e perspectivas apresentadas no capítulo cinco.

Capítulo 2

O Sistema Molecular

Para tratar um sistema molecular composto por M núcleos e N elétrons, usaremos o esquema representado na Figura 1. Nesta figura, os índices A e B representam os núcleos, enquanto i e j os elétrons.

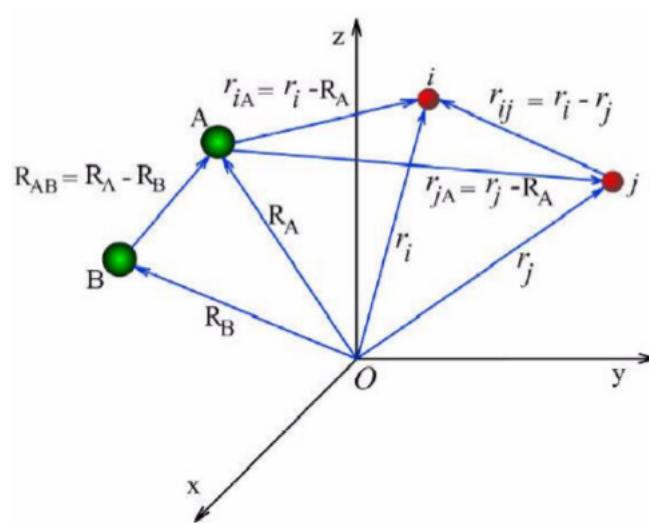


Figura 1 – Descrição do sistema de coordenadas de um sistema molecular poliatômico composto por M núcleos e N elétrons.

Relacionando-os podemos obter $R_{AB} = |R_A - R_B|$ que é definido como sendo a distância entre os núcleos A e B , $r_{ij} = |r_i - r_j|$ é a distância entre os elétrons i e j , e $r_{iA} = |r_i - R_A|$ é a distância entre o elétron i e o núcleo A .

Uma vez definido o nosso sistema de coordenadas eletrônicas e nucleares, então podemos descrever o nosso sistema através da solução da equação de Schrödinger estacionária

e sem correções relativísticas dada por [5] [6] [7]:

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

Para o caso em estudo, ou seja, um sistema molecular composto por N elétrons e M núcleos, podemos escrever o operador hamiltoniano, em unidades atômicas, da seguinte forma:

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

cada operador hamiltoniano está escrito em unidades atômicas e tem em sua definição a parte cinética e a parte potencial que é dado a seguir:

- i. $-\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2$ é o operador energia cinética para os elétrons e é representado por $\hat{T}_e(\mathbf{r})$;
- ii. $-\sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2$ é o operador energia cinética para os núcleos e é representado por $\hat{T}_n(\mathbf{R})$;
- iii. $\sum_{A=1}^{M-1} \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}$ é o operador energia potencial para interação núcleo-núcleo e é representado por $\hat{V}_n(\mathbf{R})$;
- iv. $-\sum_{A=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_A}{r_{iA}}$ é o operador energia potencial para interação elétron-núcleo e é representado por $\hat{V}_{ne}(\mathbf{r},\mathbf{R})$;
- v. $\sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}}$ é o operador energia potencial para interação elétron-elétron e é representado por $\hat{V}_e(\mathbf{r})$;

Sendo M_A a massa e Z_A o número atômico do núcleo A , ∇_A^2 é o laplaciano em relação as coordenadas nucleares e ∇_i^2 o laplaciano em relação as coordenadas eletrônicas.

Substituindo 2.2 em 2.1 com seus respectivos valores teremos:

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

Em um sistema quântico para muitos corpos que é o nosso caso, a equação (2.3) fica muito difícil de ser resolvida sem métodos que nos permitam aproximações, então teremos que utilizar uma técnica chamada Aproximação de Born-Oppenheimer (ABO) [8] que é muito útil em aplicações na mecânica quântica, em moléculas e sólidos.

2.1 Aproximação de Born-Oppenheimer

A aproximação de Born-Oppenheimer (ABO) consiste na separação de movimentos nucleares e eletrônicos, por isso vamos utilizá-la em nosso trabalho, pois como veremos mais a frente, precisaremos apenas da parte nuclear para descrevermos a dinâmica dos sistemas em estudo neste trabalho.

Temos a noção de que os núcleos são mais massivos que os elétrons e por isso eles se movem bem mais lentamente, sendo assim consideramos que os núcleos estão parados enquanto os elétrons executam o seu movimento. Usando o teorema adiabático, que declara que se a perturbação em um sistema for lenta o suficiente, o sistema é capaz de adaptar-se à nova configuração e seu autoestado é conservado [8].

Com esse teorema podemos fazer uma expansão adiabática na função de onda do sistema molecular:

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

onde $\phi(\mathbf{r}; \mathbf{R})$ representa a função de onda eletrônica que tem de forma explícita a dependência das coordenadas eletrônicas e parametricamente das coordenadas nucleares, $\chi(\mathbf{R})$

representa a função de onda nuclear e descreve o movimento dos núcleos.

Substituindo a expansão (2.4) na equação (2.3), teremos:

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

Analisando o segundo termo $\nabla_A^2 [\phi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \chi(\mathbf{R})]$, podemos observar que ele possui um acoplamento entre as dinâmicas eletrônica e nuclear que dificulta a resolução da equação (2.3). Para desenvolver este termo iremos atuar o laplaciano:

$$\nabla_A^2 [\phi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \chi(\mathbf{R})] = [\nabla_A^2 \phi(\mathbf{r}; \mathbf{R})] \chi(\mathbf{R}) + 2 \nabla_A \phi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \cdot \nabla_A \chi(\mathbf{R}) + \phi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) [\nabla_A^2 \chi(\mathbf{R})]. \quad (2.6)$$

Através da expansão adiabática podemos perceber que a função de onda eletrônica $\phi(\mathbf{r}; \mathbf{R})$ ou melhor $\nabla_A^2 \phi(\mathbf{r}; \mathbf{R})$ e $\nabla_A \phi(\mathbf{r}; \mathbf{R})$, não contribue de maneira tão relevante para o sistema pois a função de onda eletrônica varia bem lentamente para uma configuração nuclear \mathbf{R} qualquer, sendo assim podemos escrever que:

$$\nabla_A^2 \phi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \approx 0 \quad (2.7)$$

e

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

Então:

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

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

Com a Aproximação de Born-Oppenheimer, separamos a equação de Schrödinger original em duas partes dadas por:

$$\left[-\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \right] \phi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = +\epsilon(\mathbf{R})\phi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \quad (2.10)$$

e

$$\left[-\sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 + V(\mathbf{R}) \right] \chi(\mathbf{R}) = E\chi(\mathbf{R}), \quad (2.11)$$

Podemos ver que a equação (2.10) descreve o problema eletrônico, em que a solução para um conjunto de configurações nucleares nos dá um conjunto de funções eletrônicas $\phi(\mathbf{r}; \mathbf{R})$ e suas energias eletrônicas $\epsilon(\mathbf{R})$ correspondentes.

A Eq.(2.11) representa a equação de Schrödinger nuclear em que a sua solução descreve os movimentos de vibração, rotação e translação em que:

$$V(\mathbf{R}) = \sum_{A=1}^{M-1} \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} + \epsilon(\mathbf{R}). \quad (2.12)$$

é o potencial efetivo no qual os núcleos são submetidos.

2.2 Equação de Schrödinger Eletrônica

A equação de Schrödinger eletrônica que deve ser resolvida para cada configuração nuclear \mathbf{R} , pode ser reescrita de forma mais condensada :

$$\hat{H}_e \phi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = \epsilon(\mathbf{R})\phi(\mathbf{r}; \mathbf{R}), \quad (2.13)$$

onde \hat{H}_e é o hamiltoniano eletrônico, enquanto $\epsilon(\mathbf{R})$ e $\phi(\mathbf{r}; \mathbf{R})$ representam a energia e a função de onda eletrônica para cada configuração nuclear, respectivamente.

Para resolver a equação de Schrödinger eletrônica podemos fazer o uso de várias metodologias e dentre elas estão: O Método de configuração de interação (CI), Hartree-Fock, Hartree-Fock restrito e Hartree-Fock não-restrito [7] [8]. No entanto, para este trabalho temos como objetivo encontrar as energias rotacionais, vibracionais e as constantes es-

pectroscópicas rovibracionais dos sistemas moleculares H₂S-Ng, e para isso precisaremos resolver a equação de Schrödinger nuclear para uma dada curva de energia potencial V(R). Por isso não detalhamos a discussão sobre o problema eletrônico sendo ele apenas parte do problema.

No presente estudo, a energia potencial V(R) da hamiltoniana nuclear será representada pela forma analítica Improved Lennard Jones (ILJ) [4]. Esta forma analítica representa a solução da equação de Schrödinger eletrônica para qualquer configuração nuclear.

2.2.1 Do Modelo Lennard-Jones (LJ) ao Modelo Improved Lennard-Jones (ILJ)

Na natureza existem muitos sistemas moleculares que são governados por forças de van der Waals ou de forças de longo alcance. Tais sistemas estão sujeitos a uma força repulsiva (na região de curto alcance) e uma força atrativa (na região de longo alcance). O modelo analítico de Lennard-Jones (LJ) [9] pertence a uma classe de potenciais que descreve bem estes tipos de interações e o mesmo é dado pela seguinte expressão:

$$V(R) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{R} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{R} \right)^6 \right], \quad (2.14)$$

sendo ε a profundidade do poço de potencial e $\sigma = R_e/2^{\frac{1}{6}}$, onde R_e é a distância internuclear de equilíbrio. Na equação (2.14), o primeiro termo é responsável pela repulsão da interação e o segundo pela atração.

Pirani e colaboradores [10] propuseram uma forma analítica alternativa ao potencial de Lennard-Jones. Essa nova função, conhecida na literatura como ILJ (do inglês "Improved Lennard-Jones"), corrige algumas deficiências observadas no potencial de LJ, principalmente nas regiões de longo e curto alcance. O potencial ILJ depende somente da distância internuclear R e é dada pela seguinte expressão:

$$V(R) = \varepsilon \left[\frac{m}{n(R) - m} \left(\frac{R_m}{R} \right)^{n(R)} - \frac{n(R)}{n(R) - m} \left(\frac{R_m}{R} \right)^m \right], \quad (2.15)$$

onde ε e R_m são respectivamente a profundidade do potencial e a sua localização, um

exemplo é a figura (2.2).

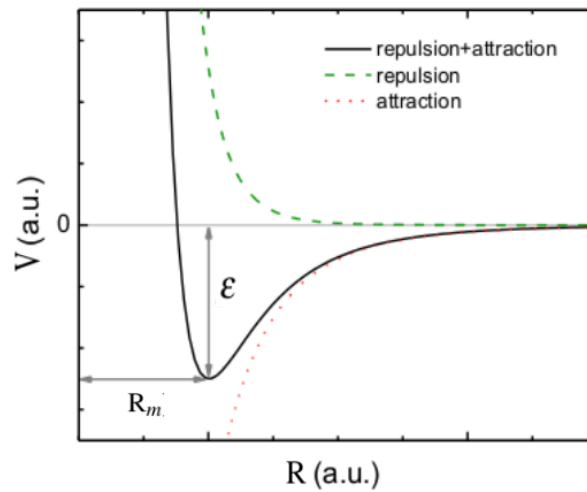


Figura 2 – Representação esquemática de uma curva de energia potencial do tipo LJ e ILJ[8]

Na equação para o modelo ILJ [4] [10] continuamos com a mesma lógica, ou seja, o primeiro termo da equação (2.15) está associado com a repulsão, enquanto segundo com a atração do sistema molecular em questão. A incógnita m poderá assumir os seguintes valores: $m = 6$ para sistemas com átomos ou moléculas neutro-neutro, $m = 4$ para sistemas ion-neutro e $m = 1$ para casos que tenham a relação ion-ion. O termo $n(R)$ é dado por:

$$n(R) = \beta + 4 \left(\frac{R}{R_m} \right)^2, \quad (2.16)$$

em que β está associado à "dureza" da interação envolvida no sistema.

Neste trabalho, toda a parte eletrônica que governa o movimento dos núcleos será representada pela forma analítica de ILJ (Equação 2.15) com o parâmetro $m = 6$ (sistema molécula-átomo neutro-neutro). Com essa observação, a Equação (2.15), torna-se:

$$V(R) = \varepsilon \left[\frac{6}{n(R) - 6} \left(\frac{R_m}{R} \right)^{n(R)} - \frac{n(R)}{n(R) - 6} \left(\frac{R_m}{R} \right)^6 \right] \quad (2.17)$$

onde

$$n(R) = 9 + 4 \left(\frac{R}{R_m} \right)^2. \quad (2.18)$$

Na equação (2.18) o parâmetro beta foi colocado a 9. Esse valor foi obtido de expe-

rimentos realizados usando a técnica de feixes moleculares cruzado [4]. Usando a mesma técnica experimental [4], foram medidos as energias de dissociação e as distâncias de equilíbrios dos sistemas estudados neste trabalho (veja a Tabela 1), ou seja, $\text{H}_2\text{S-He}$, $\text{H}_2\text{S-Ne}$, $\text{H}_2\text{S-Ar}$, $\text{H}_2\text{S-Kr}$ e $\text{H}_2\text{S-Xe}$. Lembramos que estas formas analíticas não são únicas e que existem outros modelos na literatura[11].

Sistema	ε (meV)	R_m (Å)
$\text{H}_2\text{S-He}$	2,55	3,93
$\text{H}_2\text{S-Ne}$	5,40	3,91
$\text{H}_2\text{S-Ar}$	15,05	3,91
$\text{H}_2\text{S-Kr}$	18,80	4,05
$\text{H}_2\text{S-Xe}$	24,14	4,29

Tabela 1 – Energias de dissociação (ε) e distâncias de equilíbrio (R_m) para cada sistema molecular envolvendo o sulfeto de hidrogênio os gases nobres.

Usando os parâmetros da Tabela 1 nas equações (2.17) e (2.18) podemos representar completamente as curvas de energias potenciais dos sistemas $\text{H}_2\text{S-Ng}$. As Figuras 3(a) e 3(b) representam graficamente as curvas de energia potencial de todos os sistemas $\text{H}_2\text{S-Ng}$.

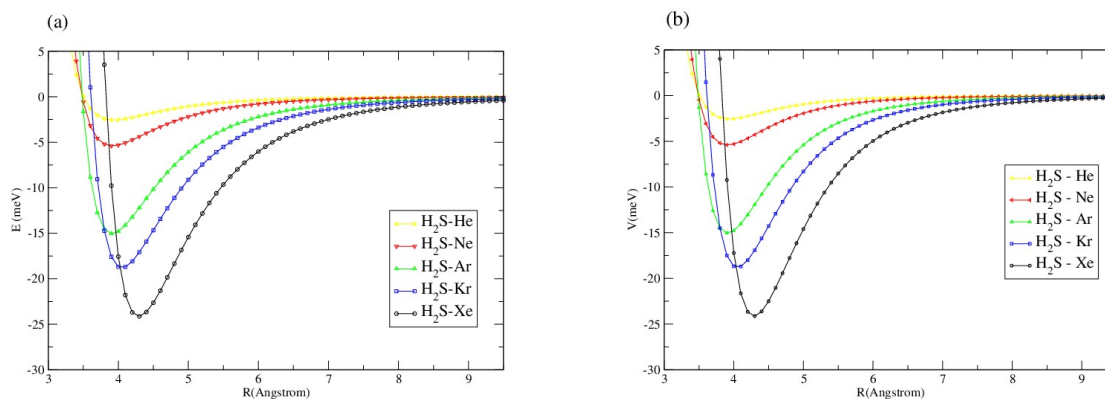


Figura 3 – Curvas de energia potencial para interação sulfeto de hidrogênio com os gases nobres utilizando o modelo do potencial de Lennard Jones (a) e Improved Lennard Jones (b).

Comparando as curvas correspondentes a cada sistema provenientes do potencial Lennard Jones e do potencial Improved Lennard Jones da figura 3(a) e 3(b), temos:

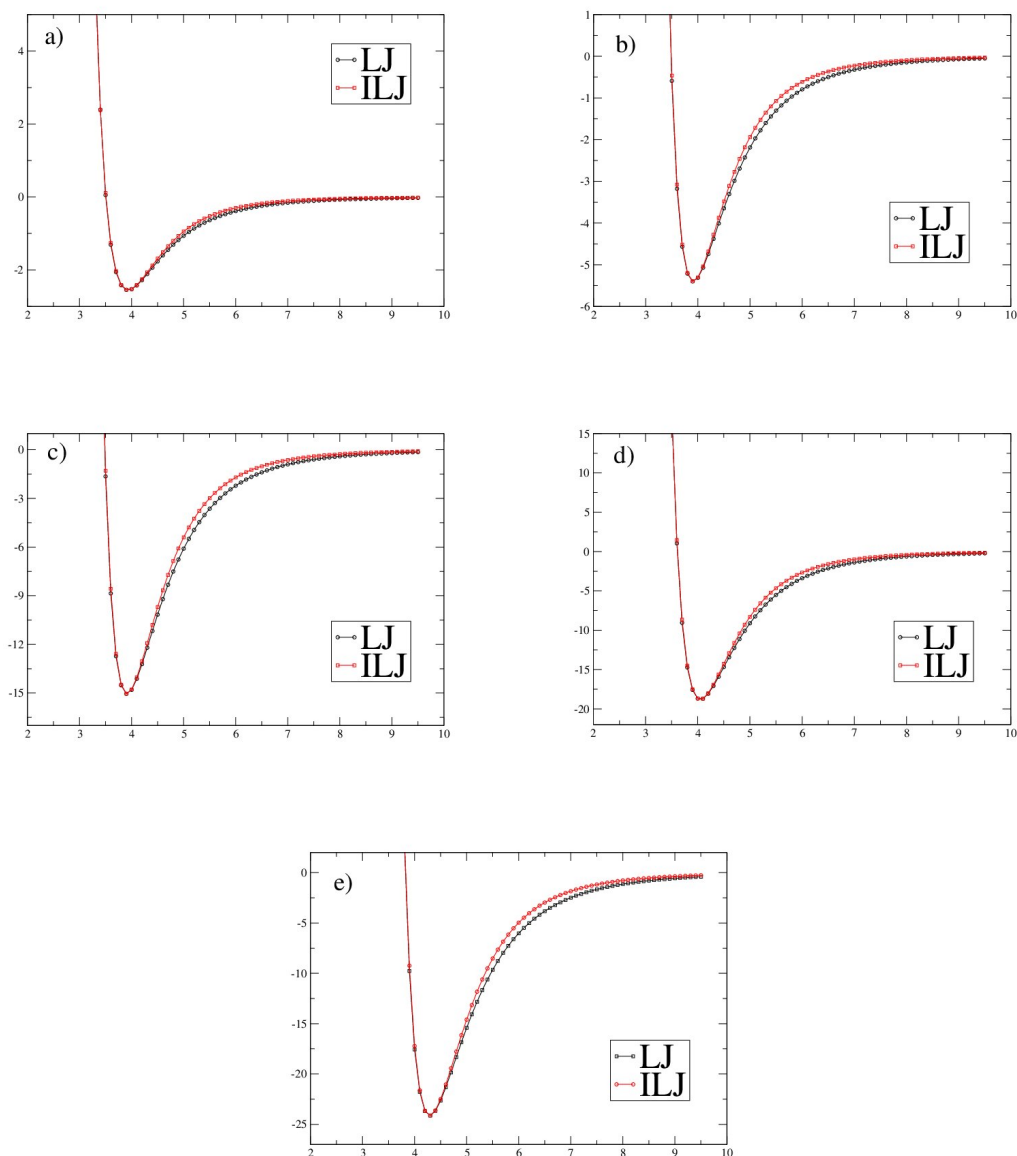


Figura 4 – Comparação das curvas de energia potencial através dos potenciais Lennard Jones e Improved Lennard Jones: a) H₂S-He, b) H₂S-Ne, c) H₂S-Ar, d) H₂S-Kr e e) H₂S-Xe

Podemos observar através da figura 4 que as curvas formadas pelo potencial Improved Lennard Jones são mais harmônicas e mais fechadas que a curvas provenientes do potencial de Lennard Jones. Este fato demonstra uma diferença topológica entre essas duas formas analíticas. Esta diferença vai refletir na dinâmica dos sistemas aqui estudados. De posse dessas curvas de energias potenciais, podemos partir para a solução da equação de Schrödinger nuclear e descrever a dinâmica destes sistemas com os cálculos das energias e constantes espectroscópicas rovibracionais. Lembramos que a equação (2.17) entra como

a energia potencial na hamiltoniana nuclear.

2.3 Equação de Schrödinger Nuclear

Como mencionado na seção anterior, podemos agora descrever a dinâmica dos sistemas moleculares H₂S-Ng, pois já conhecemos completamente a curva de energia potencial para todos estes sistemas. Para tanto, precisamos resolver a equação de Schrödinger nuclear dada por :

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

onde $V(\mathbf{R}) = \sum_{A=1}^{M-1} \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} + \epsilon(\mathbf{R})$ e representada pela forma analítica ILJ.

Todos os sistemas aqui presentes (H₂S-Ng) serão aproximados para um problema de dois corpos, sendo assim representados por meio de coordenadas mais adequadas à situação estudada.

2.3.1 O Problema de Dois Corpos: Caso Clássico

A figura 4 mostra o sistema de dois corpos representando as massas dos núcleos M₁ como sendo o sulfeto de hidrogênio e M₂ o gás nobre. Temos também, as distâncias R₁ e R₂ sendo respectivamente nesta ordem, as distâncias em relação a origem do sistema de coordenadas e R₁₂ a distância entre M₁ e M₂.

A representação do Hamiltoniano clássico para esse tipo de sistema é dado a seguir:

$$H = T + V = \frac{1}{2M_1} \mathbf{P}_1 \cdot \mathbf{P}_1 + \frac{1}{2M_2} \mathbf{P}_2 \cdot \mathbf{P}_2 + V(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2), \quad (2.20)$$

em que os momentos lineares de M₁ e M₂ são representados por $\mathbf{P}_1 = M_1 \dot{\mathbf{R}}_1$ e $\mathbf{P}_2 = M_2 \dot{\mathbf{R}}_2$ respectivamente.

Reescrevendo as posições dos núcleos em termos da posição do centro de massa R_{CM} e da posição relativa entre os núcleos R₁₂, temos as seguintes expressões:

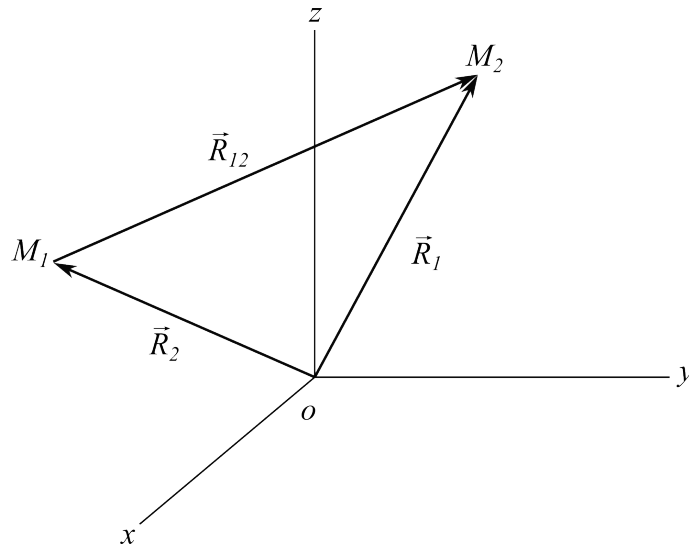


Figura 5 – Representação de dois núcleos, M_1 e M_2 , em um sistema de coordenadas cartesianas fixas.

$$R_{CM} = \frac{M_1 R_1 + M_2 R_2}{M_1 + M_2} \quad (2.21)$$

e

$$R_{12} = R_2 - R_1. \quad (2.22)$$

podemos chegar a conclusão que as posições dos núcleos um e dois serão:

$$R_1 = R_{CM} - \frac{M_2}{M_1 + M_2} R_{12} \quad (2.23)$$

e

$$R_2 = R_{CM} + \frac{M_1}{M_1 + M_2} R_{12}. \quad (2.24)$$

com isso, podemos escrever a energia cinética (T) como sendo:

$$T = \frac{1}{2} M_1 \dot{R}_1^2 + \frac{1}{2} M_2 \dot{R}_2^2. \quad (2.25)$$

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

$$T = \frac{1}{2M_1 + 2M_2} P_{CM}^2 + \frac{1}{2\mu} P_{12}^2. \quad (2.26)$$

sendo $P_{CM} = M\dot{R}_{CM}$ e $2M = M_1 + M_2$ respectivamente o momento linear do centro de massa e a massa total, então o Hamiltoniano total do sistema será:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2M_1 + 2M_2} \overbrace{\nabla_{CM}^2}^{\hat{H}_{CM}} - \underbrace{\frac{1}{\mu} \nabla_{12}^2 + V(R_{12})}_{\hat{H}_{int}}. \quad (2.27)$$

onde $\mu = \frac{M_1 M_2}{M_1 + M_2}$ é a massa reduzida do sistema, com isso podemos escrever a equação de Schrödinger nuclear como:

$$[\hat{H}_{CM} + \hat{H}_{int}] \chi(R_{CM}, R_{12}) = E \chi(R_{CM}, R_{12}). \quad (2.28)$$

Escrevendo a função de onda nuclear como a coordenada da posição internuclear e do centro de massa temos:

$$\chi(R_{CM}, R_{12}) = \varphi_{CM}(R_{CM}) \varphi_{12}(R_{12}). \quad (2.29)$$

Substituindo a equação 2.28 na equação 2.29 encontra-se:

$$\frac{\overbrace{\hat{H}_{CM} \varphi_{CM}(R_{CM})}^{E_{trans}}}{\varphi_{CM}(R_{CM})} + \underbrace{\frac{\hat{H}_{12} \varphi_{12}(R_{12})}{\varphi_{12}(R_{12})}}_{E_{int}} = E. \quad (2.30)$$

Da equação (2.30) podemos concluir que:

$$\hat{H}_{CM} \varphi_{CM}(R_{CM}) = E_{trans} \varphi_{CM}(R_{CM}) \quad (2.31)$$

e

$$\hat{H}_{12} \varphi_{12}(R_{12}) = E_{int} \varphi_{12}(R_{12}). \quad (2.32)$$

onde E_{trans} e E_{int} são as energias de translação e energia interna da molécula. Mais detalhadamente, a E_{int} pode ser entendida como a soma da energia de vibração e rotação da molécula.

Considerando que a molécula diatômica não esteja sujeita a nenhuma força externa, a energia de translação é contante, dessa maneira por conveniência podemos adotar $E_{trans} = 0$. Logo a energia total do sistema dependerá somente dos movimentos internos de vibração e rotação da molécula.

Sabendo que o potencial de interação entre os núcleos depende somente das distâncias internucleares R_{12} [12](simetria esférica), então podemos explorar este fato expressando o hamiltoniano da equação (2.32) em coordenadas esféricas, ou seja:

$$-\frac{1}{2\mu} \left[\frac{\partial^2}{\partial R_{12}^2} + \frac{2}{R_{12}} \frac{\partial}{\partial R_{12}} - \frac{\hat{L}^2}{R_{12}^2} - 2\mu V(R_{12}) \right] \varphi_{12}(R_{12}) = E_{int} \varphi_{12}(R_{12}), \quad (2.33)$$

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

$$\hat{L}^2 = \frac{-1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) - \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2}. \quad (2.34)$$

Expressando a função de onda nuclear radial como sendo

$$\varphi_{12}(R_{12}) = \Psi(R_{12}) Y_j^{m_j}(\theta, \varphi), \quad (2.35)$$

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

$$-\frac{1}{2\mu} \left[\frac{d^2 \Psi(R_{12})}{dR_{12}^2} + \frac{2}{R_{12}} \frac{d\Psi(R_{12})}{dR_{12}} - \Psi(R_{12}) \frac{j(j+1)}{R_{12}^2} - 2\mu V(R_{12}) \Psi(R_{12}) \right] = E_{int} \Psi(R_{12}), \quad (2.36)$$

onde j representa o número quântico rotacional da molécula com dois núcleos.

A função de onda depende somente da parte radial, então vamos propor a seguinte substituição:

$$\tilde{\Psi}(R_{12}) = R_{12} \Psi(R_{12}). \quad (2.37)$$

Substituindo (2.37) em (2.36), temos:

$$-\frac{1}{2\mu} \frac{d^2 \tilde{\Psi}(R_{12})}{dR_{12}^2} + \tilde{V}(R_{12}) \tilde{\Psi}(R_{12}) = E_{int} \tilde{\Psi}(R_{12}), \quad (2.38)$$

onde o potencial efetivo é dado por:

$$\tilde{V}(R_{12}) = \frac{j(j+1)}{2\mu R_{12}^2} + V(R_{12}) \quad (2.39)$$

Para resolver a equação (2.38) utilizaremos o método variacional [8],[13] onde a função

é expandida como uma combinação linear de funções primitivas e é dado por:

$$\tilde{\Psi}(R_{12}) \approx \sum_{j=1}^n c_j \eta_j(R_{12}), \quad (2.40)$$

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

Substituindo a equação 2.40 na equação 2.38 obtemos a seguinte equação matricial

$$HC = ESC, \quad (2.41)$$

onde S é a matriz de sobreposição e $H = T + V$.

Com isso, os elementos de matrizes T, V e S serão:

$$T_{ij} = \frac{1}{2\mu} \int_a^b \frac{d\eta_i^*(R_{12})}{dR_{12}} \frac{d\eta_j(R_{12})}{dR_{12}} dR_{12}, \quad (2.42)$$

$$V_{ij} = \int_a^b \eta_i^*(R_{12}) \tilde{V}(R_{12}) \eta_j(R_{12}) dR_{12} \quad (2.43)$$

e

$$S_{ij} = \int_a^b \eta_i^*(R_{12}) \eta_j(R_{12}) dR_{12}. \quad (2.44)$$

Os elementos de matrizes dadas pelas equações 2.42, 2.43 e 2.44 serão obtidas via método DVR (do inglês "Discrete Variable Representation") [13],[14],[15] que será descrito na seção a seguir.

2.4 Método da Representação da Variável Discreta

2.4.1 Expansão da Solução $\tilde{\Psi}(R_{12})$ em Funções de Base

O método DVR consiste basicamente em uma aproximação que se baseia na expansão da função de onda em um conjunto de funções de bases ortonormais $\phi_i(R_{12})$; $i = 1, \dots, N$ e a utilização de regras de quadraturas para calcular as integrais envolvidas. A função de

base tem a propriedade a seguir:

$$\phi_j(R_k) = \delta_{jk}(j,k = 1,2,\dots,n), \quad (2.45)$$

As funções de base contínuas são ordenados com valores discretos em um conjunto de pontos no espaço das coordenadas R_k que representa os pontos de quadratura gaussiana onde as funções de base serão avaliadas.

Podemos então expandir a solução $\tilde{\Psi}(R_{12})$ como uma combinação de funções de base $\phi_j(R)$. Para simplificar a notação, de agora em diante usaremos a variável R no lugar da variável $R_{12} = R$, ou seja:

$$\tilde{\Psi}(R) \approx \sum_{j=1}^n c_j \phi_j(R), \quad (2.46)$$

onde c_j representa os coeficientes da expansão que serão determinados e a discretização da variável R está sendo representado pelo conjunto de funções conhecidas $\phi_j(R)$.

Usando a notação de Dirac, temos:

$$\phi_j(R) = \langle R | \phi_j \rangle. \quad (2.47)$$

Inserindo a relação de completudeza $\sum_{i=1}^n |f_i\rangle\langle f_i| = I$, em que I é o operador identidade, na equação (2.47), obtemos:

$$\phi_j(R) = \sum_{i=1}^n \langle R | f_i \rangle \langle f_i | \phi_j \rangle = \sum_{i=1}^n f_i(R) \langle f_i | \phi_j \rangle \quad (2.48)$$

Reescrevendo a equação (2.48) teremos:

$$\phi_j(R) = \sum_{i=1}^n f_i(R) \langle f_i | \Phi_j \rangle. \quad (2.49)$$

As integrais dos elementos de matriz $\langle f_i | \phi_j \rangle$ podem ser calculados por meio de quadraturas gaussianas, como podemos ver a seguir:

$$\langle f_i | \phi_j \rangle \approx \sum_{k=1}^n w_k f_i^*(R_k) \phi_j(R_k), \quad (2.50)$$

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

Substituindo (2.50) em (2.49), iremos ter:

$$\phi_j(R) = \sum_{i=1}^n \sum_{k=1}^n f_i(R) w_k f_i^*(R_k) \phi_j(R_k). \quad (2.51)$$

As funções de base $\phi_j(R_k)$ são ortogonais, (eq.(2.45)), então a equação (2.51) ficará da seguinte forma:

$$\phi_j(R) = \sum_{i=1}^n w_j f_i(R) f_i^*(R_k). \quad (2.52)$$

Escolhendo um ponto qualquer R_j da quadratura gaussiana, obtemos:

$$\phi_j(R_j) = w_j \sum_{i=1}^n f_i(R_j) f_i^*(R_j). \quad (2.53)$$

Levando em conta a normalização das funções de base, podemos escrever:

$$1 = \omega_j \sum_{i=1}^n f_i(R_j) f_i^*(R_j), \quad (2.54)$$

onde ω_k representa os pesos correspondentes aos pontos R_k da quadratura gaussiana. O peso associado a cada quadratura é expresso através da equação abaixo:

$$w_j = \frac{1}{\sum_{i=1}^n f_i(R_j) f_i^*(R_j)}. \quad (2.55)$$

Usando o procedimento de normalização, obtemos como resultado a representação da função de base discreta normalizada, ou seja:

$$\bar{\phi}_j(R_j) = \sqrt{w_j} \sum_{i=1}^n f_i(R_j) f_i^*(R_j). \quad (2.56)$$

Expandindo a função de onda utilizando a representação da variável discreta normalizada $\bar{\phi}_j(R)$, finalmente teremos:

$$\tilde{\Psi}(R) \approx \sum_{j=1}^n c_j \bar{\phi}_j(R). \quad (2.57)$$

Substituindo (2.57) em (2.43) temos:

$$V_{ij} = \int_0^{\infty} \bar{\phi}_j^*(R) \tilde{V}(R) \bar{\phi}_i(R) dR. \quad (2.58)$$

Repetindo o procedimento das quadraturas gaussianas podemos reescrever a equação acima, como sendo:

$$V_{ij} = \sum_{k=1}^n \bar{\phi}_j^*(R_k) \tilde{V}(R_k) \bar{\phi}_i(R_k) w_k, \quad (2.59)$$

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

$$R_{ij} = \langle f_i | \hat{R} | f_j \rangle. \quad (2.60)$$

2.4.2 Representação da Variável Discreta com Pontos Igualmente Espaçados

Depois de termos feito o cálculo da matriz de energia potencial, o próximo passo é obter o operador de energia cinética por meio da quadratura gaussiana com pontos igualmente espaçados [14][15], pertencentes a um intervalo $[a, b]$. Sendo que cada ponto da quadratura gaussiana deve ser descrito como:

$$R_i = a + \frac{(b-a)}{N} i, \quad (2.61)$$

onde $i = 1, 2, \dots, N-1$. Considerando também que a função de base seja nula nas extremidades podemos deduzir que as funções de onda de uma partícula numa caixa podem ser utilizadas como funções de base :

$$f_n(R) = \sqrt{\frac{2}{b-a}} \sin \left[\frac{n\pi(R-a)}{b-a} \right], \quad (2.62)$$

no qual $n = 1, 2, \dots, N-1$.

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

$$T_{ij} = \langle R_i | \hat{T} | R_j \rangle, \quad (2.63)$$

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

$$\hat{T} = -\frac{1}{2\mu} \frac{d}{dR}. \quad (2.64)$$

Incorporando a relação de completeza na equação (2.64) teremos:

$$T_{ij} = \sum_{n=1}^{N-1} \langle R_i | \hat{T} | f_n \rangle \langle f_n | R_j \rangle, \quad (2.65)$$

explicitando o operador energia cinética \hat{T} , iremos obter a representação da variável discreta do operador T_{ij} :

$$T_{ij} = -\frac{1}{2\mu} \frac{(b-a)}{N} \sum_n^{N-1} \frac{df_n(R_i)}{dR} f_n(R_j). \quad (2.66)$$

Substituindo (2.62) na equação (2.66) temos para i diferente de j a seguinte expressão para os elementos de matrizes do operador energia cinética:

$$T_{ij} = \frac{1}{2\mu} \frac{1}{(b-a)^2} \frac{\pi^2}{2} \left[\frac{1}{\sin^2\left(\frac{\pi(j-i)}{2N}\right)} - \frac{1}{\sin^2\left(\frac{\pi(j+i)}{2N}\right)} \right]. \quad (2.67)$$

e para o caso em que $j = i$, temos:

$$T_{ij} = \frac{1}{2\mu} \frac{1}{(b-a)^2} \frac{\pi^2}{2} \left[\frac{(2N^2 + 1)}{3} 2N - \frac{1}{\sin^2\left(\frac{\pi i}{N}\right)} \right]. \quad (2.68)$$

Capítulo 3

Constantes Espectroscópicas Rovibracionais

Para este capítulo iremos descrever as duas formas usadas nesse trabalho para determinar as constantes espectroscópicas rovibracionais sabendo que os núcleos de uma molécula possuem a princípio essencialmente dois movimentos internos: rotação e vibração.

Para os sistemas diatômicos o movimento rotacional pode ser aproximado para o sistema ideal intitulado como rotor rígido simples. Desta forma, quando encontramos a solução da equação de Schrödinger para um rotor rígido, as energias rotacionais permitidas são:

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

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

A constante rotacional de equilíbrio (em cm^{-1}) pode ser obtida dividindo a equação 3.1 por hc , ou seja:

$$B_e = \frac{\hbar^2}{2\mu R_{eq}^2 hc} \quad (3.2)$$

onde h é a constante de Planck e c a velocidade da luz no vácuo.

Para descrevermos melhor sobre o movimento vibracional puro de uma molécula diatômica, o melhor é aproximar para o caso do oscilador harmônico quântico cujas soluções

são dadas por:

$$E_v = hc\omega_e \left(v + \frac{1}{2} \right), \quad (3.3)$$

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

Para um potencial anarmônico, por exemplo o potencial de Morse [16], a solução (em cm^{-1}) da equação de Schrödinger nuclear é dada por:

$$E_{(v,j)} = \left(v + \frac{1}{2} \right) \omega_e - \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 \omega_e x_e + \left(v + \frac{1}{2} \right)^3 \omega_e y_e + \dots \quad (3.4)$$

A equação 3.4 mostra que o espaçamento entre os níveis adjacentes diminui ao passo que v aumenta.

Sabe-se que uma molécula diatômica não aparece somente em seu estado de vibração ou rotação pura. Ao invés disto ela vibra e gira ao mesmo tempo (como mostrado na figura 6). Em média, para uma molécula diatômica, para cada rotação completa ela vibra aproximadamente cem vezes. Dessa forma, para descrevermos corretamente as moléculas diatômicas devemos levar em conta este acoplamento ro-vibracional. Levando este fato em consideração, podemos construir e então expressar a hamiltoniana de uma molécula diatômica como sendo a soma da hamiltoniana vibracional mais a rotacional (caso anarmônico):

$$\hat{H}_{rov} = \hat{H}_{rot} + \hat{H}_{vib}. \quad (3.5)$$

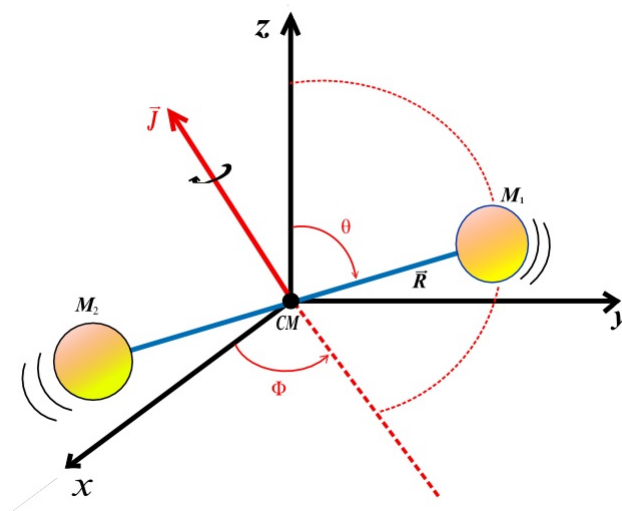


Figura 6 – modelo que demonstra uma molécula diatômica vibrando e girando em torno do seu eixo que passa pelo centro de massa (CM).

Com estas considerações, encontramos a seguinte expressão para as energias ro-vibracionais de uma molécula diatômica:

$$E_{v,J} = \left(v + \frac{1}{2}\right)\omega_e - \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 \omega_e x_e + \left(v + \frac{1}{2}\right)^3 \omega_e y_e + \dots + \left[B_e - \alpha_e \left(v + \frac{1}{2}\right) + \gamma_e \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 + \dots \right] J(J+1) + \dots \quad (3.6)$$

Substituindo o número quântico vibracional v pelos valores 0, 1, 2 e 4 e o número quântico rotacional j por 0 e 1 na equação 3.6, podemos montar um sistema de equações para obter as constantes espectroscópicas ro-vibracionais em termos das energias ro-vibracionais dadas por [14]:

$$\begin{aligned} \omega_e &= \frac{1}{24} [14(E_{1,0} - E_{0,0}) - 93(E_{2,0} - E_{0,0}) + 23(E_{3,0} - E_{1,0})] \\ \omega_e x_e &= \frac{1}{4} [13(E_{1,0} - E_{0,0}) - 11(E_{2,0} - E_{0,0}) + 3(E_{3,0} - E_{1,0})] \\ \omega_e y_e &= \frac{1}{6} [3(E_{1,0} - E_{0,0}) - 3(E_{2,0} - E_{0,0}) + (E_{3,0} - E_{1,0})] \\ \alpha_e &= \frac{1}{8} [-12(E_{1,1} - E_{0,1}) + 4(E_{2,1} - E_{0,1}) + 4\omega_e - 23\omega_e y_e] \\ \gamma_e &= \frac{1}{4} [-2(E_{1,1} - E_{0,1}) + (E_{2,1} - E_{0,1}) + 2\omega_e x_e - 9\omega_e y_e]. \end{aligned} \quad (3.7)$$

O conjunto de constantes da equação (3.7) faz parte da primeira metodologia utilizada nesse trabalho com intuito de determinar as constantes espectroscópicas rovibracionais.

3.1 Método de Dunham

O segundo método usado neste trabalho para determinar as constantes espectroscópicas é o método de Dunham [17]. Iremos reproduzir esse método generalizando a equação (3.6) a seguir:

$$T = \frac{E_{(v,j)}}{hc} = G(v) + F_v(j) \quad (3.8)$$

em que

$$G(v) = \omega_e \left(v + \frac{1}{2}\right) - \omega_e x_e \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 + \omega_e y_e \left(v + \frac{1}{2}\right)^3 + \dots \quad (3.9)$$

é a correção anarmônica das vibrações e

$$F_v(j) = B_v j(j+1) + D_v j^2(j+1)^2 + H_v j^3(j+1)^3 + \dots \quad (3.10)$$

é a correção centrífuga das rotações.

Nos termos da equação (3.10) temos respectivamente:

$$B_v = B_e - \alpha_e \left(v + \frac{1}{2} \right) + \lambda_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 + \dots \quad (3.11)$$

$$D_v = D_e - \beta_e \left(v + \frac{1}{2} \right) + \phi_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 + \dots \quad (3.12)$$

$$H_v = H_e - \delta_e \left(v + \frac{1}{2} \right) + \gamma_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 + \dots \quad (3.13)$$

Para um potencial qualquer, podemos expandi-lo da seguinte forma:

$$V = hca_0 \xi^2 (1 + a_1 \xi + a_2 \xi^2 + a_3 \xi^3 + a_4 \xi^4 + \dots), \quad (3.14)$$

onde

$$a_0 = \frac{\omega_e^2}{4B_e}, \quad (3.15)$$

$$B_e = \frac{h}{8\pi^2 \mu R_e^2 c} \quad (3.16)$$

$$\xi = \frac{R - R_e}{R_e}. \quad (3.17)$$

Dunham propôs uma outra expansão para as energias vibracionais T que se relacionam com os coeficientes a_n , dada por:

$$T = \sum_{sk} Y_{sk} \left(v + \frac{1}{2} \right)^s j^k (j+1)^k. \quad (3.18)$$

Nessa expansão, comparando os coeficientes Y_{sk} com os coeficientes da equação 3.10 podemos identificar :

$$\begin{aligned} Y_{10} &= \omega_e & Y_{20} &= \omega_e x_e & Y_{30} &= \omega_e y_e \\ Y_{01} &= B_e & Y_{11} &= -\alpha_e & Y_{21} &= \gamma_e \end{aligned}$$

Com isso Dunham mostrou que esses coeficientes Y_{sk} estão associados com os a_n da expansão do potencial descritos como:

$$\begin{aligned} Y_{20} &= \left(\frac{B_e}{2}\right) \left[3 \left(a_2 - \frac{5a_1^2}{4} \right) + \left(\frac{B_e^2}{2\omega_e^2} \right) \left(245a_6 - \frac{1365a_1a_5}{2} - \frac{885a_2a_4}{2} \right. \right. \\ &\quad \left. \left. - \frac{1085a_3^2}{4} + \frac{8535a_1^2a_4}{8} + \frac{1707a_2^3}{8} + \frac{7335a_1a_2a_3}{4} \right. \right. \\ &\quad \left. \left. - \frac{23865a_1^3a_3}{16} - \frac{62013a_1^2a_2^2}{32} + \frac{239985a_1^4a_2}{128} \right. \right. \\ &\quad \left. \left. - \frac{209055a_1^6}{512} \right) \right] \quad (3.19) \\ Y_{30} &= \left(\frac{B_e^2}{2\omega_e} \right) \left(10a_4 - 35a_1a_3 - \frac{17a_2^2}{2} + \frac{225a_1^2a_2}{4} - \frac{705a_1^4}{32} \right) \\ Y_{11} &= \left(\frac{B_e^2}{\omega_e} \right) \left[6(1 + a_1) + \left(\frac{B_e^2}{\omega_e^2} \right) \left(175 + 285a_1 - \frac{335a_2}{2} + 175a_5 + \frac{2295a_1^2}{8} \right. \right. \\ &\quad \left. \left. - 459a_1a_2 + \frac{1425a_1a_3}{4} - \frac{7955a_1a_4}{2} + \frac{1005a_2^2}{8} - \frac{715a_2a_3}{2} + \frac{1155a_1^3}{4} \right. \right. \\ &\quad \left. \left. - \frac{9639a_1^2a_2}{16} + \frac{5145a_1^2a_3}{8} + \frac{4677a_1a_2^2}{8} \right. \right. \\ &\quad \left. \left. - \frac{14259a_1^3a_2}{16} + \frac{31185(a_1^4 + a_1^5)}{128} \right) \right] \\ Y_{21} &= \left(\frac{6B_e^3}{\omega_e^2} \right) \left(5 + 10a_1 - 3a_2 + 5a_3 - 13a_1a_2 + 15 \frac{(a_1^2 + a_1^3)}{2} \right). \end{aligned}$$

Sabendo que qualquer função pode ser expandida em série de Taylor, em torno da posição de equilíbrio R_e , então o potencial para moléculas diatômicas pode ser escrito na forma

$$\begin{aligned}
V = V(R_e) + \frac{1}{2!} \left(\frac{d^2V}{dR^2} \right)_{R=R_e} (R - R_e)^2 + & \quad (3.20) \\
\frac{1}{3!} \left(\frac{d^3V}{dR^3} \right)_{R=R_e} (R - R_e)^3 + \frac{1}{4!} \left(\frac{d^4V}{dR^4} \right)_{R=R_e} (R - R_e)^4 + \\
\frac{1}{5!} \left(\frac{d^5V}{dR^5} \right)_{R=R_e} (R - R_e)^5 + \frac{1}{6!} \left(\frac{d^6V}{dR^6} \right)_{R=R_e} (R - R_e)^6 + \\
\frac{1}{7!} \left(\frac{d^7V}{dR^7} \right)_{R=R_e} (R - R_e)^7 + \frac{1}{8!} \left(\frac{d^8V}{dR^8} \right)_{R=R_e} (R - R_e)^8 + \dots
\end{aligned}$$

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

$$V = V(0) + \frac{1}{2} f_2 \rho^2 + \frac{1}{6} f_3 \rho^3 + \frac{1}{24} f_4 \rho^4 + \frac{1}{120} f_5 \rho^5 + \frac{1}{720} f_6 \rho^6 + \frac{1}{5040} f_7 \rho^7 + \frac{1}{40320} f_8 \rho^8 + \dots \quad (3.21)$$

Para explicitarmos os coeficientes a_n vamos comparar a equação 3.14 com a equação 3.21, obteremos:

$$\frac{f_2}{2} = \frac{hca_0}{R_e^2}. \quad (3.22)$$

Substituindo a_0 da equação 3.15:

$$f_2 = 2hc \frac{\omega_e^2}{4B_e R_e^2}, \quad (3.23)$$

introduzindo B_e da equação 3.16, temos:

$$\omega_e = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{f_2}{\mu}}. \quad (3.24)$$

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

$$\frac{f_3}{6} = \frac{hca_0 a_1}{R_e^3}. \quad (3.25)$$

substituindo a_0 e, depois B_e na equação (3.25), obtemos a_1 :

$$a_1 = \frac{R_e f_3}{12\pi^2 c^2 \omega_e^2 \mu}. \quad (3.26)$$

Continuando o procedimento, porém agora utilizando a quarta derivada temos:

$$\frac{f_4}{24} = \frac{hca_0a_2}{R_e^4}. \quad (3.27)$$

Da mesma forma que foi feito para a derivada terceira iremos substituir a_0 e em seguida B_e na equação (3.27) para encontrarmos a_2 :

$$a_2 = \frac{R_e^2 f_4}{48\pi^2 c^2 \omega_e^2 \mu}. \quad (3.28)$$

Prosseguimos fazendo esse processo por várias vezes até chegarmos em a_6 . Então os outros coeficientes possuem a seguinte forma:

$$\begin{aligned} a_3 &= \frac{R_e^3 f_5}{240\pi^2 c^2 \omega_e^2 \mu} \\ a_4 &= \frac{R_e^4 f_6}{1440\pi^2 c^2 \omega_e^2 \mu} \\ a_5 &= \frac{R_e^5 f_7}{10080\pi^2 c^2 \omega_e^2 \mu} \\ a_6 &= \frac{R_e^6 f_8}{80640\pi^2 c^2 \omega_e^2 \mu}. \end{aligned} \quad (3.29)$$

Fazendo as derivadas para o potencial LJ, obtivemos os seguintes resultados:

$$\begin{aligned} f_2 &= \frac{72\epsilon}{R_e^2} \\ f_3 &= \frac{-1512\epsilon}{R_e^3} \\ f_4 &= \frac{26712\epsilon}{R_e^4} \\ f_5 &= \frac{-463680\epsilon}{R_e^5} \\ f_6 &= \frac{8245440\epsilon}{R_e^6} \\ f_7 &= \frac{-152409600\epsilon}{R_e^7} \end{aligned} \quad (3.30)$$

$$\begin{aligned}f_2 &= \frac{78\epsilon}{R_e^2} \\f_3 &= \frac{-1572\epsilon}{R_e^3} \\f_4 &= \frac{25392\epsilon}{R_e^4} \\f_5 &= \frac{-388320\epsilon}{R_e^5} \\f_6 &= \frac{5940864\epsilon}{R_e^6} \\f_7 &= \frac{-93369312\epsilon}{R_e^7}\end{aligned}\tag{3.31}$$

correspondem as derivadas para o potencial Improved Lennard Jones, onde ϵ é a energia de dissociação e R_e a distância de equilíbrio.

Capítulo 4

Resultados e Discussões

Neste capítulo iremos expor os resultados das propriedades dinâmicas (energias e constantes espectroscópicas ro-vibracionais) dos sistema $\text{H}_2\text{S-GN}$. Estes resultados serão comparados a outros sistemas já estudados, tais como $\text{H}_2\text{O-GN}$, $\text{H}_2\text{O}_2\text{-GN}$ e $\text{NH}_3\text{-GN}$.

4.1 Sistemas compostos por Sulfeto de Hidrogênio

Nesta seção iremos apresentar os sistemas estudados em ordem crescente em relação a massa reduzida que está organizado segundo a Tabela 2.

Massa reduzida (u.a)				
$\text{H}_2\text{S-He}$	$\text{H}_2\text{S-Ne}$	$\text{H}_2\text{S-Ar}$	$\text{H}_2\text{S-Kr}$	$\text{H}_2\text{S-Xe}$
6529.3473	23103.4955	33519.3734	44159.48393213	49316.90674832

Tabela 2 – Massas reduzidas de cada sistema envolvendo sulfeto de hidrogênio e gases nobres

Na tabela 2 podemos ver a ordem dos sistemas em relação a massa reduzida ($\text{H}_2\text{S-He} < \text{H}_2\text{S-Ne} < \text{H}_2\text{S-Ar} < \text{H}_2\text{S-Kr} < \text{H}_2\text{S-Xe}$). Usando o método DVR, foi possível encontrar um único nível vibracional para o sistema $\text{H}_2\text{S-He}$, quatro níveis para o sistema $\text{H}_2\text{S-Ne}$, oito níveis para o sistema $\text{H}_2\text{S-Ar}$, onze níveis para o sistema $\text{H}_2\text{S-Kr}$ e quatorze níveis para o sistema $\text{H}_2\text{S-Ne}$. A tabela 3 apresenta esses resultados.

Para calcular as energias rovibracionais de cada sistema foram utilizadas 500 quadra-

turas gaussianas e apenas as energias menores que as energias de dissociação equivalentes a cada sistema estão descritas em suas respectivas curvas de energias potenciais. Contudo, para cada sistema as vibracionais foram calculadas considerando os números quânticos rotacionais para $J= 0$ e $J= 1$. Com essas escolhas rotacionais podemos determinar as constantes espectroscópicas rovibracionais descritas na equação 3.15.

Os valores dos níveis de energia rovibracionais obtidos para todos os sistemas estudados, usando a forma analítica ILJ, estão apresentados na tabela 3 Na tabela 4 são apresentados os mesmos resultados, porém com o uso da forma analítica LJ. Podemos verificar, a partir destas duas tabelas, que as energias rovibracionais obtidas com a forma analítica ILJ são maiores que aquelas obtidas via LJ. Este fato está coerente com as formas das curvas de energia potencial mostradas na figura 4.

ν	J	H ₂ S-He	H ₂ S-Ne	H ₂ S-Ar	H ₂ S-Kr	H ₂ S-Xe
0		14.2948653	11.8967513	16.3070779	15.3974635	15.6729282
1		-	29.0667177	45.0283775	43.4218401	44.7871273
2		-	38.8335206	68.7105361	67.857604	70.9889692
3		-	42.8489766	87.4181298	88.775329	94.3281769
4		-	-	101.372771	106.2552	114.864249
5		-	-	111.006311	120.416619	132.669908
6	0	-	-	116.964545	131.444352	147.835574
7		-	-	120.078669	139.60434	160.474816
8		-	-	-	145.24627	170.73031
9		-	-	-	148.790858	178.779006
10		-	-	-	150.798695	184.834416
11		-	-	-	-	189.144107
12		-	-	-	-	191.98308
13		-	-	-	-	193.692821
0		15.8611359	12.4680005	16.7213279	15.693315	15.9102869
1		-	29.5381879	45.4127478	43.7026947	45.0152943
2		-	39.1872218	69.061886	68.1222495	71.2074593
3		-	43.0642805	87.7332855	89.0224283	94.5364411
4		-	-	101.64817	106.483328	115.061665
5		-	-	111.237787	120.624242	132.855775
6	1	-	-	117.147363	131.629798	148.009105
7		-	-	120.209712	139.765791	160.635143
8		-	-	-	145.381783	170.87649
9		-	-	-	148.898407	178.910042
10		-	-	-	150.883178	184.949277
11		-	-	-	-	189.241732
12		-	-	-	-	192.062383
13		-	-	-	-	193.755982

Tabela 3 – Energias rovibracionais $E_{(\nu,J)}$ em cm^{-1} dos sistemas de sulfeto de hidrogênio com gases nobres referentes ao potencial Improved Lennard Jones.

ν	J	H ₂ S-He	H ₂ S-Ne	H ₂ S-Ar	H ₂ S-Kr	H ₂ S-Xe
0		13.695729	11.4224421	15.6623989	14.7861477	15.0511417
1		-	27.6953054	42.9876633	41.5023646	42.8443766
2		-	37.3295621	65.4339461	64.685928	67.7420508
3		-	41.9870994	83.3065583	84.5305144	89.8731645
4		-	-	97.0009038	101.230956	109.371535
5		-	-	106.99677	114.997507	126.3761
6	0	-	-	113.831656	126.063421	141.031231
7		-	-	118.080087	134.685388	153.487041
8		-	-	-	141.140391	163.899699
9		-	-	-	145.721945	172.431713
10		-	-	-	148.740888	179.25218
11		-	-	-	-	184.536983
12		-	-	-	-	188.468886
13		-	-	-	-	191.237917
0		15.2496454	11.9904056	16.7213279	15.0813781	15.2881092
1		-	28.1624518	43.3691445	41.7815637	43.0714645
2		-	37.6883427	65.7818196	64.9482513	67.9589295
3		-	42.2266088	83.6191504	84.7751207	90.0794841
4		-	-	97.2765867	101.457046	109.566925
5		-	-	107.233724	115.204308	126.560168
6	1	-	-	114.02775	126.25015	141.20356
7		-	-	118.232916	134.851215	153.647192
8		-	-	-	141.284414	164.04721
9		-	-	-	145.843178	172.566098
10		-	-	-	148.838644	179.372931
11		-	-	-	-	184.643572
12		-	-	-	-	188.560767
13		-	-	-	-	191.314568

Tabela 4 – Energias rovibracionais $E_{(\nu,J)}$ em cm^{-1} dos sistemas de sulfeto de hidrogênio com gases nobres referentes ao potencial Lennard Jones.

Comparando os valores de $J=0$ e $J=1$ podemos notar que as energias vibracionais e as rovibracionais dispõem de valores muito próximos, o que resulta em energias rotacionais muito pequenas. Este fato era esperado, pois quanto maior a massa reduzida do sistema, maior será a inércia e, conseqüentemente, menor a contribuição da energia de rotação dos sistemas estudados. Na figura são mostrados os níveis vibracionais puros ($j=0$), descritos

em ordem crescente da massa reduzida.

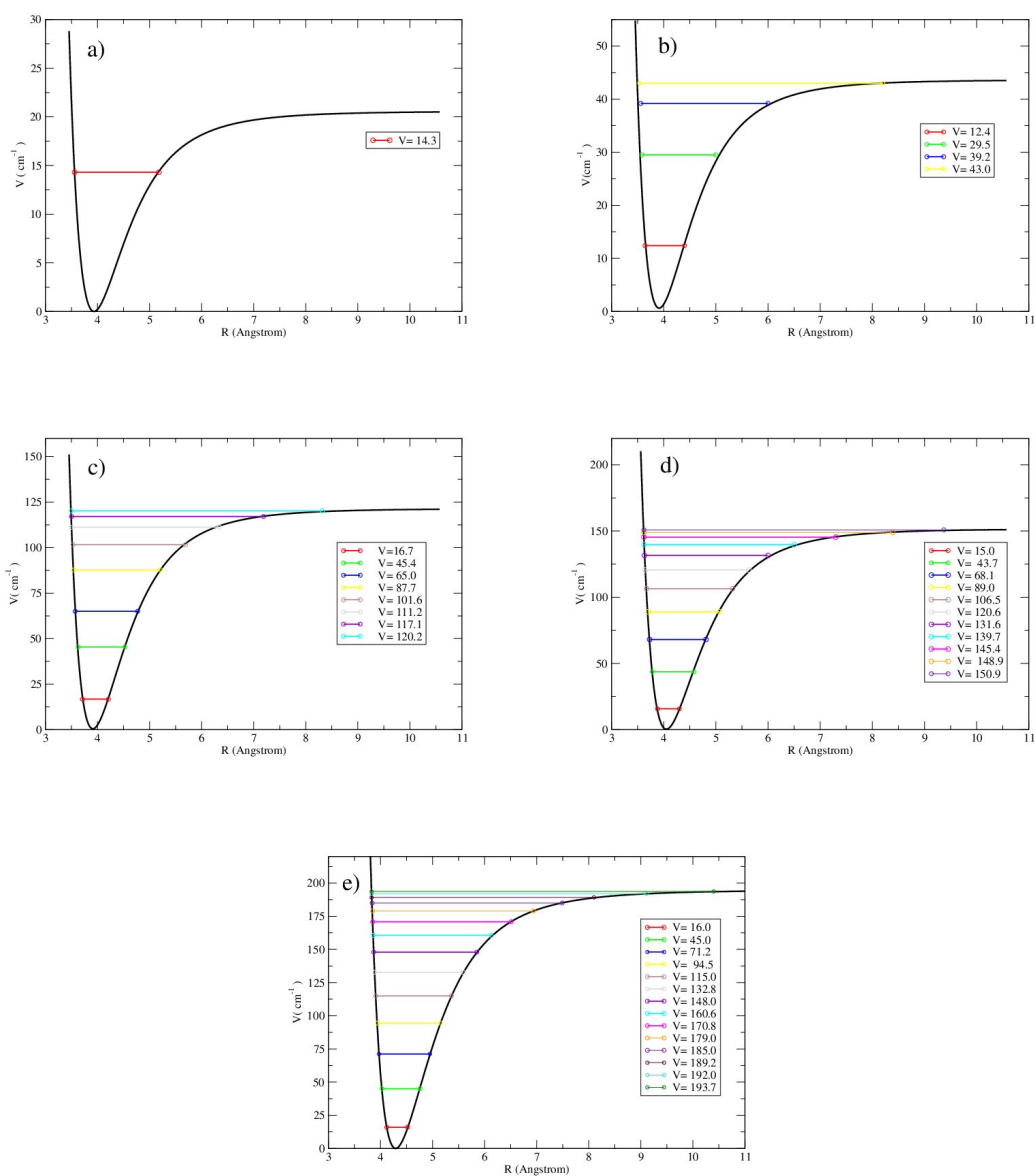


Figura 7 – Níveis vibracionais puros ($J=0$) dos sistemas a) H₂S-He, b) H₂S-Ne, c) H₂S-Ar, d) H₂S-Kr, e) H₂S-Xe.

Na figura 7 podemos perceber que a distância entre os níveis vibracionais diminuem na proporção que o número vibracional (ν) aumenta, no entanto o sistema H₂S-He possui apenas um nível dentro do poço de potencial. Isso acontece porque a energia de dissociação (profundidade do poço) e massa reduzida do sistema serem pequenas (níveis vibracionais mais espaçados). Este fato sugere que o sistema H₂S-He é fracamente ligado.

Dentre todos os sistemas, a interação entre H₂S-He foi a única que usando as energias

rovibracionais (obtidas via método DVR) não foi possível determinar as suas constantes espectroscópicas, pois fica visível que quando analisamos a equação 3.8 temos que ter no mínimo quatro níveis vibracionais ($\nu = 0, 1, 2, 3$) dentro do poço da curva de energia para as constantes serem determinadas corretamente.

Sistema	Método	B_e	ω_e	$\omega_e x_e$	$\omega_e y_e$	α_e	γ_e
H ₂ S-He	DVR	-	-	-	-	-	-
	Dunham	$3,04 \times 10^{-1}$	31,25	13,7	$5,12 \times 10^{-1}$	$1,02 \times 10^{-1}$	$2,15 \times 10^{-2}$
H ₂ S-Ne	DVR	-	26,15	4,94	$2,74 \times 10^{-1}$	$4,08 \times 10^{-2}$	$4,49 \times 10^{-3}$
	Dunham	$8,69 \times 10^{-2}$	24,31	3,83	$5,37 \times 10^{-2}$	$1,10 \times 10^{-2}$	$8,33 \times 10^{-4}$
H ₂ S-Ar	DVR	-	33,82	2,56	$1,07 \times 10^{-2}$	$1,33 \times 10^{-2}$	$7,85 \times 10^{-4}$
	Dunham	$5,99 \times 10^{-2}$	33,69	2,63	$1,84 \times 10^{-2}$	$3,66 \times 10^{-3}$	$1,42 \times 10^{-4}$
H ₂ S-Kr	DVR	-	31,68	1,84	$1,17 \times 10^{-2}$	$6,89 \times 10^{-3}$	$3,03 \times 10^{-4}$
	Dunham	$4,24 \times 10^{-2}$	31,67	1,86	$9,81 \times 10^{-3}$	$1,94 \times 10^{-3}$	$5,69 \times 10^{-5}$
H ₂ S-Xe	DVR	-	32,07	1,49	$8,28 \times 10^{-3}$	$4,35 \times 10^{-3}$	$1,21 \times 10^{-4}$
	Dunham	$3,38 \times 10^{-2}$	32,06	1,48	$6,17 \times 10^{-3}$	$1,22 \times 10^{-3}$	$2,82 \times 10^{-5}$

Tabela 5 – Constantes espectroscópicas rovibracionais (cm^{-1}) obtidas pela forma analítica Improved Lennard Jones dos sistemas de sulfeto de hidrogênio com gases nobres.

Da tabela 4 é possível notar que os resultados obtidos pelos métodos de Dunham e DVR estão em um bom acordo. Este fato mostra uma convergência entre as duas diferentes metodologias utilizadas, dando uma confiabilidade maior nos resultados obtidos.

Foram também feitos os cálculos para a forma analítica Lennard Jones e através da equação 2.14 foi usada os mesmos procedimentos para as metodologias DVR e Dunham, a fim de observarmos e compararmos os resultados. Os valores das constantes espectroscópicas obtidas estão apresentadas na tabela 5. Comparando os resultados das tabelas 4 e 5, podemos observar que as constantes espectroscópicas vibracionais ω_e obtidas como o potencial LJ são um pouco menores do que as obtidas via potencial ILJ. Este fato sugere que as duas formas analíticas governam de maneiras diferentes os movimentos dos núcleos dos sistemas estudados. Teremos uma ideia melhor de qual forma analítica é a mais correta somente após experimentos de espectroscopias forem realizadas para estes sistemas. Em todo caso, os nossos resultados darão uma boa orientação para estes futuros experimentos.

Sistema	Método	B _e	ω _e	ω _e x _e	ω _e y _e	α _e	γ _e
H ₂ S-He	DVR	-	-	-	-	-	-
	Dunham	3,04 x 10 ⁻¹	30,02	14,20	1,66	1,11 x 10 ⁻¹	1,61 x 10 ⁻²
H ₂ S-Ne	DVR	-	24,50	4,56	2,76 x 10 ⁻¹	4,66 x 10 ⁻²	1,88 x 10 ⁻³
	Dunham	8,69 x 10 ⁻²	23,35	3,97	1,74 x 10 ⁻¹	1,16 x 10 ⁻²	6,22 x 10 ⁻⁴
H ₂ S-Ar	DVR	-	32,46	2,66	5,09 x 10 ⁻²	1,47 x 10 ⁻²	5,04 x 10 ⁻⁴
	Dunham	5,99 x 10 ⁻²	32,37	2,73	5,97 x 10 ⁻²	3,99 x 10 ⁻³	1,06 x 10 ⁻⁴
H ₂ S-Kr	DVR	-	30,41	1,91	3,22 x 10 ⁻²	7,60 x 10 ⁻³	2,11 x 10 ⁻⁴
	Dunham	4,24 x 10 ⁻²	30,43	1,93	3,18 x 10 ⁻²	2,12 x 10 ⁻³	4,25 x 10 ⁻⁵
H ₂ S-Xe	DVR	-	30,81	1,54	2,15 x 10 ⁻²	4,77 x 10 ⁻³	8,23 x 10 ⁻⁵
	Dunham	3,38 x 10 ⁻²	30,81	1,54	2,00 x 10 ⁻²	1,33 x 10 ⁻³	2,10 x 10 ⁻⁵

Tabela 6 – Constantes espectroscópicas rovibracionais (cm⁻¹) obtidas pela forma analítica Lennard Jones dos sistemas de sulfeto de hidrogênio com gases nobres.

4.2 Relacionando H₂S com outros sistemas

Tendo apresentado o estudo da interação dos sistemas compostos por sulfeto de hidrogênio interagindo com gases nobres, iremos comparar esses sistemas com outros três que também interagem com os gases nobres e assim como neste trabalho, foram tratados pelos mesmos métodos e procedimentos aqui expostos, sendo eles: H₂O-Ng, H₂O₂-Ng e NH₃-Ng [18],[19].

As tabelas 6, 7 e 8 mostram os valores experimentais das energias de dissociação, distâncias de equilíbrio e também das massas reduzidas dos sistemas H₂O-Ng, H₂O₂-Ng e NH₃-Ng [20],[21],[22], onde tais parâmetros para H₂S-Ng podem ser encontrados nas tabelas 1 e 2.

Sistemas	ε (meV)	R _e (Å)	Massa reduzida (u.a)
H ₂ O-He	2,75	3,45	5969,8813
H ₂ O-Ne	5,70	3,50	17349,9002
H ₂ O-Ar	14,40	3,63	22632,6916
H ₂ O-Kr	17,10	3,75	27028,6209
H ₂ O-Xe	20,20	3,93	28874,3902

Tabela 7 – Parâmetros experimentais (energia de dissociação e distância de equilíbrio) utilizados para calcular as CEPs de cada sistema molecular de água com gases nobres.

Comparando os valores das energias de dissociação mostrados nas tabelas 6, 7 e 8 (sistemas H₂O-Ng, H₂O₂-Ng e NH₃-Ng) com a tabela 1 (H₂S-Ng), verifica-se que as energias de dissociação dos sistemas H₂S-He, H₂S-Ne, H₂S-Ar, H₂S-Kr e H₂S-Xe aproximam mais dos sistemas sistema NH₃-He, NH₃-Ne, H₂O-Ar, H₂O₂-Kr e NH₃-Xe, respectivamente.

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

Tabela 8 – Parâmetros experimentais (energia de dissociação e distância de equilíbrio) utilizados para calcular as CEPs do sistema molecular de peróxido de hidrogênio com gases nobres.

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

Tabela 9 – Parâmetros experimentais (energia de dissociação e distância de equilíbrio) utilizados para calcular as CEPs do sistema molecular de amônia com gases nobres.

Analisando a ordem crescente para massa reduzida temos: NH₃-Ng < H₂O-Ng < H₂O₂-Ng < H₂S-Ng, significando que os sistemas envolvendo sulfeto de hidrogênio e gases nobres terão mais níveis dentro dos seus respectivos poços de potenciais, pois este é um fator que torna possível uma maior acomodação de níveis em seus poços podendo ser observado comparando os valores dos níveis vibracionais puros ($J = 0$) apresentados nas tabelas 10, 11 e 12.

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

Tabela 10 – Energias rovibracionais $E_{(\nu,J)}$ em cm^{-1} dos sistemas de amônia com gases nobres.

ν	J	H ₂ O-He	H ₂ O-Ne	H ₂ O-Ar	H ₂ O-Kr	H ₂ O-Xe
0		14,9389294	14,6849685	20,7871811	19,9974639	20,24042
1		-	34,7038841	55,5150623	54,7118003	56,2456131
2		-	43,9437453	81,5120134	82,6352272	86,4634976
3		-	-	99,2319313	104,060417	111,000908
4	0	-	-	109,731924	119,430441	130,059916
5		-	-	114,941168	129,424882	144,011833
6		-	-	-	135,110855	153,431779
7		-	-	-	-	159,161078
0		14,9390164	14,6850032	20,7872069	19,9974844	20,2404376
1		-	34,7039113	55,5150855	54,7118193	56,2456295
2		-	43,943763	81,5120336	82,6352445	86,4635127
3		-	-	99,2319482	104,060432	111,000922
4	1	-	-	109,731937	119,430454	130,059928
5		-	-	114,941178	129,424893	144,011844
6		-	-	-	135,110864	153,431788
7		-	-	-	-	159,161085

Tabela 11 – Energias rovibracionais $E_{(\nu,J)}$ em cm^{-1} dos sistemas de H₂O com gases nobres.

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

Tabela 12 – Energias rovibracionais $E_{(\nu,J)}$ em cm^{-1} dos complexos de H₂O₂-Ng.

As tabelas 12, 13 e 14 mostram os valores das constantes espectroscópicas rovibracionais calculadas para os sistemas NH₃-Ng, H₂O e H₂O₂, respectivamente. Todos estes valores foram determinadas via potencial ILJ.

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

Tabela 13 – Constantes espectroscópicas rovibracionais (cm^{-1}) obtidas pela forma analítica Improved Lennard Jones dos sistemas de amônia com gases nobres.

Sistema	Método	ω_e	$\omega_e x_e$	$\omega_e y_e$	α_e	γ_e
H ₂ O-He	DVR	-	-	-	-	-
	Dunham	38,68	18,99	-	0,16	-
H ₂ O-Ne	DVR	-	-	-	-	-
	Dunham	32,20	6,35	-	0,02	-
H ₂ O-Ar	DVR	43,89	4,70	0,07	2,03x10 ⁻⁶	1,12x10 ⁻⁷
	Dunham	43,20	4,52	-	0,008	-
H ₂ O-Kr	DVR	41,78	3,61	0,04	6,70x10 ⁻⁷	5,04x10 ⁻⁸
	Dunham	41,70	3,55	-	0,005	-
H ₂ O-Xe	DVR	41,89	2,97	0,01	4,19x10 ⁻⁷	8,71x10 ⁻⁸
	Dunham	41,84	3,02	-	0,005	-

Tabela 14 – Constantes espectroscópicas rovibracionais (cm⁻¹) obtidas pela forma analítica ILJ dos sistemas de água com gases nobres.

Sistema	Método	ω_e	$\omega_e x_e$	$\omega_e y_e$	α_e	γ_e
H ₂ O ₂ -He	DVR	-	-	-	-	-
	Dunham	41,4	18,4	2,98	3,04x10 ⁻⁶	3,37x10 ⁻⁷
H ₂ O ₂ -Ne	DVR	32,6	5,79	0,28	6,07x10 ⁻⁷	5,80x10 ⁻⁸
	Dunham	32,5	4,71	0,11	1,29x10 ⁻⁷	4,74x10 ⁻⁸
H ₂ O ₂ -Ar	DVR	33,7	2,75	0,03	7,85x10 ⁻⁹	5,02x10 ⁻⁸
	Dunham	33,6	2,79	0,03	4,23x10 ⁻⁹	4,92x10 ⁻⁸
H ₂ O ₂ -Kr	DVR	32,2	1,93	0,01	6,25x10 ⁻⁸	2,84x10 ⁻⁸
	Dunham	33,1	1,99	0,01	1,76x10 ⁻⁸	1,76x10 ⁻⁸
H ₂ O ₂ -Xe	DVR	29,8	1,53	0,09 x10 ⁻²	3,07x10 ⁻⁷	1,09x10 ⁻⁸
	Dunham	29,8	1,56	0,09 x10 ⁻²	1,17x10 ⁻⁷	8,15x10 ⁻⁹

Tabela 15 – Constantes espectroscópicas rovibracionais (cm⁻¹) obtidas pela forma analítica Improved Lennard Jones dos sistemas de peróxido de hidrogênio com gases nobres.

Comparando os valores das constantes espectroscópicas vibracionais dos sistemas NH₃-Ng, H₂O-Ng, H₂O-Ng (tabelas 12, 13 e 14) com o do sistema H₂S-Ng (tabela 5), notamos que os valores das constantes ω_e dos sistemas H₂S-Ng são todos (com exceção do sistema H₂S-Xe) menores que todos os outros sistemas. O valor da constante espectroscópica ω_e do sistema H₂S-Xe é o que mais se aproxima da constante ω_e de um outro sistema (sistema H₂O₂-Xe).

Capítulo 5

Conclusões e Perspectivas

Neste trabalho foi calculado, pela primeira vez na literatura, as energias e as constantes espectroscópicas rovibracionais dos sistemas envolvendo o sulfeto de hidrogênio e os gases nobres He, Ne, Ar, Kr e o Xe. Para tanto, foram considerados duas formas analíticas para representar as curvas de energia potencial destes sistemas. A primeira foi o potencial de Lennard-Jones e a segunda o Improved Lennard-Jones. Os resultados obtidos mostraram que as constantes espectroscópicas vibracionais ω_e obtidas como o potencial LJ, para todos os sistemas, são um pouco menores do que as obtidas via potencial ILJ. Este fato sugere que as duas formas analíticas governam de forma um pouco diferente os movimentos dos núcleos dos sistemas estudados. Estes resultados podem abrir uma discussão na literatura no sentido de motivar mais os espectroscopistas a determinarem as constantes espectroscópicas destes sistemas e assim auxiliar na decisão de qual forma analítica (LJ ou ILJ) é a mais apropriada para descrever sistemas governados por forças de van der Waals.

Por outro lado, verificamos que as duas metodologias utilizadas para determinar as constantes espectroscópicas rovibracionais (método de Dunham e expressões envolvendo energias rovibracionais determinadas pelo método DVR) produziram praticamente os mesmos resultados. Este fato mostra a consistências e a confiabilidade dos resultados obtidos. Neste trabalho foi também apresentado uma comparação dos resultados obtidos (energias e constantes espectroscópicas) para os sistemas $\text{H}_2\text{S-Ng}$ com os outros sistemas governados por forças de van der Waals, tais como os sistemas $\text{NH}_3\text{-Ng}$, $\text{H}_2\text{O-Ng}$, e $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Ng}$. Nesta comparação foi observado que a constante espectroscópica harmônica ω_e do sistema $\text{H}_2\text{S-Xe}$ ($30,81\text{cm}^{-1}$) ficou muito próxima do sistema $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Xe}$ ($29,83\text{cm}^{-1}$), com uma diferença de aproximadamente $0,98\text{cm}^{-1}$. Este fato mostra uma certa semelhança, do ponto de vista da dinâmica, entre estes dois sistemas. Uma outra observação importante que merece atenção, foi o fato que mesmo sendo pequena a energia de dissociação do sistema $\text{H}_2\text{S-He}$ ($2,55\text{meV}$), sendo maior apenas que o sistema $\text{NH}_3\text{-He}$ ($2,45\text{meV}$), ele ainda assim possui um nível vibracional, indicando que este sistema permanece fracamente ligado mesmo com um poço de potencial pequeno. Em outras palavras, esta molécula pode existir ou permanecer ligada no estado fundamental mesmo possuindo um poço de potencial raso. Por fim salientamos que o presente trabalho pode auxiliar e direcionar futuros experimentos de espectroscopia.

Como perspectivas futuras, pretende-se determinar, via cálculo de estrutura eletrônica, as energias eletrônicas para várias configurações nucleares dos sistemas H₂S-NG (com NG=He, Ne, Ar, Kr e Xe) usando os melhores níveis de cálculos e conjuntos de bases encontrados na literatura. Em seguida, ajustar estas energias para as formas funcionais do tipo Improved Lennard-Jones e descobrir qual é o valor mais apropriado para a constante β ("dureza da nuvem eletrônica") para cada sistema. Um estimativa experimental indicou um valor único como sendo nove para todos os sistemas. No entanto, espera-se que este valor seja próximo de 9, mas não o mesmo valor para cada um dos sistemas envolvendo os gases nobres. A determinação mais precisa do parâmetro β poderá gerar curvas de energias potenciais mais precisas para descrever sistemas governadas por forças de van der Waals.

Por fim, também como perspectivas futuras, pretende-se construir as curvas de energias potenciais para estes sistemas considerando as energias eletrônicas nos estados excitados. Para tanto, serão empregados os melhores métodos e funções de bases encontrados na literatura. Com a realização destes cálculos será possível verificar a estabilidade destes sistemas, além de mostrar os efeitos das excitações eletrônicas nos cálculos das energias e constantes espectroscópicas rovibracionais.

Referências Bibliográficas

- [1] Cambi, R.; Cappelletti, D. J.; Liuti, G.; Pirani, F. J. *Chem. Phys.* 1991, 95, 1852.
- [2] S. V. Ivanovich, *Atomic and Molecular Nonlinear Optics: Theory, Experiment and Computation*. G. Maroulis et al. (Eds), IOS Press, 2011, 474.
- [3] A. Kissel, H. D. Kronfeldt, B. Sumpt, Yu. N. Ponomorev, I. V Ptashnik and B. A. Tichomirov. *Spectrochimica Acta*, part A, 1999, 55 , 2007-2013.
- [4] Roncaratti, L. F. Quantum effects in molecular beam scattering experiments: characterization of the interaction in weakly bound complexes. Tese de Doutorado - Università Degli Studi di Perugia, Itália, 2009.
- [5] Tannoudji, C. C.; Diu, B.; Laloe, F. *Quantum Mechanics*, Vol.1, Wiley-VCH.
- [6] Eisberg, R.; Resnick, R.; *Física Quântica*. Ed. Campus LTDA, Rio de Janeiro 1979.
- [7] Levine, I. N. *Quantum Chemistry*. 7th ed., Prentice Hall, 2013.
- [8] Szabo, S.; Ostlund, N. S. *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Eletronic Structure Theory*. Dover Publications, Inc: New York, 1989.
- [9] Jones., J. *Proc Roy. Soc. A.*, 106, 464, 1924.
- [10] Pirani, F.; Brizi, S.; Roncaratti, L. F.; Casavecchia, P.; Cappelletti, D.; Vecchiocattivi, F. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2008, 10, 5489-5503
- [11] Esteves, C. S.; de Oliveira, H. C. B.; Ribeiro, L.; Gargano, R.; Mundim, K. C. *Chem. Phys. Lett.* 2006, 427, 10.
- [12] Boys, S. F. *Proceedings of the Royal Society of London Series A.*, 1950, 200, 542-554.
- [13] Neto J. J. S.; Costa, L. S. *Brazilian J Phys*, 28, 1998.
- [14] Salviano, L. R. Geração de Representações de Variável Discreta Otimizadas para a Solução de Problemas Unidimensionais. Dissertação de Mestrado - Universidade de Brasília, Brasília, 2004.
- [15] Neto J. J.; Costa, L. S. S. *J. Chem. Phys.*, 1998, 89, 3674.
- [16] Murell, J.N.; Carter, S.; Farantos, S. C.; Huxley, P.; Varandas, A. J. C. *Molecular Potencial Energy Functions*. John Wiley and Sons, Londres, 1984.

- [17] Dunham, J. L. *Phys. Rev.*, 1932, 41, 721-731.
- [18] Cunha, W. F. da; Oliveira, R. M. de; Roncaratti, L. F.; Martins, J. B. L.; Silva, G. M.; Gargano, R., *J. Mol. Model.* 2014, 20, 2498.
- [19] Leal, L. A.; Cunha, W. F. da; Roncaratti, L. F.; Silva, G. M.; Gargano, R., *Molecular Physics*, 2015.
- [20] Leal, L. A.; Quiralidade, Superfície de Energia Potencial e Dinâmica de Complexos envolvendo H_2O_2 +Gases Nobres. Tese de Doutorado - Universidade de Brasília, Brasília, 2015.
- [21] de Oliveira, R. M.; Cálculo das Propriedades Dinâmicas dos sistemas Moleculares H_2O -He, H_2O -Ne, H_2O -Ar, H_2O -Kr, H_2O -Xe, CCl_4 -He, CCl_4 -Ar, CCl_4 -Ne, CCl_4 - O_2 , CCl_4 - D_2O e CCl_4 - ND_3 . Dissertação de Mestrado - Universidade de Brasília, Brasília, 2014.
- [22] Silva, C. D. B.; Dinâmica e Espectroscopia de Complexos de van der Waals Formados pela Amônia e Gases Nobres. Dissertação de Mestrado - Universidade de Brasília, Brasília, 2016.