

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
INSTITUTO DE FÍSICA UNB
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA
ROMÁRIO SOUSA SILVA

Dinâmica, Espectroscopia e Tempo de Vida
dos Complexos Formados por Metanol e Gases
Nobres.

Brasília

2019

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
INSTITUTO DE FÍSICA UNB
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA
ROMÁRIO SOUSA SILVA

Dinâmica, Espectroscopia e Tempo de Vida
dos Complexos Formados por Metanol e Gases
Nobres.

Dissertação apresentada para obtenção do
título de Mestre em Física na Universidade
de Brasília DF, Área de concentração: Física
Atômica Molecular.

Orientador: Prof^o Dr. Ricardo Gargano
Co-orientador: Prof^o Dr. Henrique Vieira
Rivera Vila

Brasília

2019

“Dinâmica, espectroscopia e tempo de vida dos complexos formados por metanol e gases nobres.”

Por

Romário Sousa Silva.

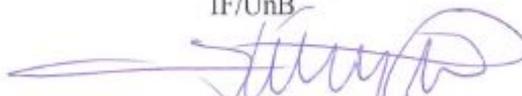
Dissertação submetida ao Instituto de Física da Universidade de Brasília como parte dos requisitos para a obtenção do grau de Mestre em Física.

Aprovada por:



Prof. Ricardo Gargano

IF/UnB



Prof. José Roberto dos Santos Politi

IQ/UnB



Profª. Alessandra Sofia Kiametis

Unip

Prof. Dr. Geraldo Magela e Silva
Coordenador de Pós-Graduação
Instituto de Física

A minha família!

Agradecimentos

À Deus, por me dar forças para continuar e nas horas mais difíceis ser o meu sustento, me deixando firme e forte para qualquer dificuldade que venha a aparecer.

Aos meus pais, Ana Lucia Sousa Silva e Josafá Costa Silva, as minhas tias, Dolores Costa e Luciene Costa, minha querida vozinha Marialva Costa, aos meus irmãos, Izaidier, Carlécio e Paulo Henrique, por tê-los ao meu lado em todos os momentos.

Ao meu primo Harrison Nepomuceno e sua esposa Marli Felix por todo o apoio dado no começo desta jornada.

Ao Prof^o Dr. Ricardo Gargano, pela orientação, estímulo, paciência, e amizade construída ao longo desta pós-graduação.

Aos meus amigos da UnB, em especial, Alan Leone, Fernando Carvalho, Yuri Alves, Mônica, Marcos Santos, Luciana, Gidevan Coelho, Railson e Letícia pela companhia, momentos de alegria e confraternização.

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

À CAPES, pelo apoio financeiro.

À todos que fizeram parte direta ou indiretamente da minha formação, o meu muito obrigado.

“Quem nunca cometeu um erro, nunca tentou algo novo.”

Albert Einstein.

O presente trabalho apresenta um estudo detalhado das propriedades dinâmicas, espectroscópicas e da estabilidade dos complexos formados pelo metanol (CH_3OH) e os gases nobres He, Ne, Ar, Kr, Xe e Rn. Mais precisamente, foram determinados as energias rovibracionais, as constantes espectroscópicas rovibracionais e o tempo de vida em função da temperatura dos complexos metanol-gases nobres. Esses cálculos foram desenvolvidos a partir das curvas de energia potencial (CEP), obtidas pela forma analítica Improved Lennard-Jones (ILJ) utilizando parâmetros ajustáveis tais como energia de dissociação e distância de equilíbrio provenientes de dados experimentais (metanol-Ne, Ar, Kr e Xe) e de estrutura eletrônica (metanol-He e Rn). O sistema $\text{CH}_3\text{OH-Rn}$ teve o maior valor da constante espectroscópica vibracional ω_e , enquanto o sistema $\text{CH}_3\text{OH-Ne}$ teve o menor. Os resultados encontrados para o tempo de vida do complexo $\text{CH}_3\text{OH-He}$ ficaram abaixo de 1 ps para todo intervalo de temperatura considerado (200-500K), sugerindo que esse sistema não é estável. Baseado nos cálculos do tempo de vida, foi possível verificar que o sistema metanol-Rn foi o mais estável de todos os sistemas aqui estudados para quase todo o intervalo de temperatura (200-500K), ficando ligeiramente abaixo somente do sistema metanol-Xe para a temperatura próxima de 500K. Os valores obtidos tanto para as constantes espectroscópicas rovibracionais como o tempo de vida do sistema metanol-Kr concordaram muito bem com os dados disponíveis na literatura.

Palavras-chave: Metanol, Gases Nobres, Tempo de Vida, Constantes Espectroscópicas.

Abstract

This work presents a detailed study of the dynamic, spectroscopic and stable properties of the complexes formed by methanol (CH_3OH) and the noble gases He, Ne, Ar, Kr, Xe and Rn. More precisely, the rovibrational energies, the spectroscopic constants and the life-time as a function of the temperature of the noble methanol-gas complexes were determined. These calculations were developed from the potential energy curves (CEP) obtained by Improved Lennard-Jones analytical form using adjustable parameters such as dissociation energy and equilibrium distance from experimental data (methanol-Ne, Ar, Kr and Xe) and of electronic structure calculations (methanol-He and Rn). The CH_3OH -Rn system had the highest value of the vibrational spectroscopic constant ω_e , while the CH_3OH -Ne system had the lowest. The results found for the lifetime of the CH_3OH -He complex were below 1 ps for any considered temperature range (200-500K), suggesting that this system is not stable. Based on life-time calculations, it was possible to verify that the methanol-Rn system was the most stable of all the systems studied here for almost the entire temperature range (200-500K), being only slightly below the methanol-Xe system for the temperature close to 500K. The obtained values for both the rovibrational spectroscopic constants and the lifetime of the methanol-Kr system agreed very well with the data available in the literature.

Keywords: Methanol, Noble Gases, Lifetime, Spectroscopic Constant.

Lista de Figuras

2.1	Representação em coordenadas cartesianas dois núcleos, M_1 e M_2	8
2.2	O' é a origem do sistema, onde está fixado o centro de massa, μ é a massa reduzida, θ e ϕ representam a orientação em relação à $O'XYZ$, do vetor \mathbf{R}_{12}	11
4.1	Representação das curvas de energia potencial para os sistemas metanol-gases nobres.	30
	33	
4.3	Tempo de vida dos sistemas: $\text{H}_2\text{O-He}$ e $\text{CH}_3\text{OH-He}$	35
4.4	Tempo de vida do sistema: $\text{CH}_3\text{OH-Rn}$	35
4.5	Níveis vibracionais para $\text{CH}_3\text{OH-Ne}$, $\text{CH}_3\text{OH-Ar}$, $\text{CH}_3\text{OH-Kr}$ e $\text{CH}_3\text{OH-Xe}$	36
4.6	Gráfico dos tempos de vida dos complexos $\text{CH}_3\text{OH-Ne}$, $\text{CH}_3\text{OH-Ar}$, $\text{CH}_3\text{OH-Kr}$ e $\text{CH}_3\text{OH-Xe}$, comparados com os complexos $\text{H}_2\text{O-Ng}$	38

Lista de Tabelas

4.1	Parâmetros dos sistemas metanol-gases nobres.	29
4.2	Energias Rovibracionais $E_{(v,J)}$ (em cm^{-1}) de cada um dos complexos. . . .	31
4.3	Constantes Espectroscópicas (cm^{-1}) para $\text{CH}_3\text{OH-He}$ e $\text{CH}_3\text{OH-Rn}$	34
4.4	Constantes espectroscópicas rovibracionais (cm^{-1}) para o complexo $\text{CH}_3\text{OH-Ne}$, $\text{CH}_3\text{OH-Ar}$, $\text{CH}_3\text{OH-Kr}$ e $\text{CH}_3\text{OH-Xe}$	37

Sumário

1	Introdução	1
2	Metodologia	4
2.1	Sistemas Moleculares	4
2.2	O Problema Molecular	4
2.2.1	Aproximação de Born-Oppenheimer	5
2.2.2	Equação de Schrödinger Eletrônica	6
2.3	Aprimoramento do Modelo Lennard-Jones	7
2.4	Solução da Equação de Schrödinger Nuclear	8
2.4.1	O Problema de Dois Corpos	8
2.4.2	A Força Central	11
2.4.3	Método Variacional	13
2.5	Método da Representação da Variável Discreta	13
3	Cálculos das Constantes Espectroscópicas	19
3.1	Espectro Rovibracional	19
3.2	Método de Dunham	20
3.3	Teoria de Slater	26
4	Resultados e Discussões	28
4.1	Curvas de Energias Potenciais	29

4.2	Energias Rovibracionais	30
4.3	Complexos CH ₃ OH-He e CH ₃ OH-Rn	32
4.4	Complexos CH ₃ OH-Ne, CH ₃ OH-Ar, CH ₃ OH-Kr e CH ₃ OH-Xe	36
5	Conclusões e Perspectivas	39
	REFERÊNCIAS	41

Introdução

Esta dissertação apresenta os resultados e as análises das constantes espectroscópicas, energias rovibracionais e do tempo de vida dos complexos formados pelo metanol (CH_3OH) e dos gases nobres Ne, Xe, Kr e Ar, obtidos por métodos experimentais, bem como o He e Rn, obtidos por meio de métodos teóricos da Mecânica Quântica.

O metanol fazia parte de uma mistura de substâncias que foi utilizada na antiguidade pelos egípcios no processo de embalsamento. A primeira evidência de isolamento puro do CH_3OH foi realizado por Robert Boyle em 1661 com o processo de destilação do álcool de madeira (BOYLE, 1949). Atualmente, o CH_3OH se tornou uma das mais importantes mercadorias químicas no mundo, sendo produzidos milhões de toneladas por ano. Graças à disponibilidade, baixo custo e benefícios ambientais (OLAH; GOEPPERT; PRAKASH, 2008; DEMIRBAS, 2005), sua recente capacidade de produção se expandiu consideravelmente para um uso como combustível e também em conexão com a reciclagem química do dióxido de carbono (OLAH; GOEPPERT; PRAKASH, 2008). CH_3OH também está presente no espaço interestelar: em 2006, astrônomos usando os radiotelescópios MERLIN no Jodrell Bank Centro de Astrofísica em Manchester (Reino Unido), descobriram uma gigantesca nuvem de álcool metílico no espaço, 288 bilhões de quilômetros de diâmetro (VLEMMINGS; HARVEY-SMITH; COHEN, 2006), bem como observações de maser (do inglês "Microwave Amplification by Stimulated Emission of Radiation") de água (VLEMMINGS; DIAMOND, 2006), que poderiam ajudar a nossa compreensão de como as estrelas mais massivas da

nossa galáxia são formadas. No contexto das armas nucleares, o CH_3OH pode atuar como um sequestrador dos isótopos de gases nobres pesados o que é extremamente relevante, pois seu transporte e dispersão pela atmosfera pode permitir a avaliação da origem nuclear da explosão e a abundância destas partículas de radionuclídeos em escala mundial (YANG *et al.*, 2013; SCHRÖDER; MÜNNICH; EHHALT, 1971).

Diversos trabalhos encontrados na literatura têm avaliado a ligação das interações em complexos envolvendo gases nobres (com um tempo de vida longo) com muitas propriedades macroscópicas e microscópicas tais como a dependência da temperatura do coeficiente de difusão, viscosidade (MATTHIESEN; SMITH; KAY, 2011, 2009) e parâmetros termodinâmicos de equilíbrio (ABROSIMOV; IVANOV; LEBEDEVA, 2005; SALLUM *et al.*, 2014). Outros estudos importantes mostraram o desenvolvimento de técnicas experimentais onde a permeação dos gases inertes através de soluções de metanol e etanol é usada para determinar o coeficiente de difusividade próximo à temperatura de transição do vidro (MATTHIESEN; SMITH; KAY, 2011, 2009; SMITH; KAY, 2012).

O estudo da dinâmica e da estabilidade de complexos compostos por metanol e gases nobres são muito importantes para compreender mais sobre a formação de sistemas fracamente ligados. No entanto, tais propriedades ainda são pouco exploradas na literatura para esses complexos. Para preencher parte dessa lacuna, o presente trabalho apresenta um estudo detalhado do cálculo das energias e das constantes espectroscópicas rovibracionais, além do tempo de vida desses sistemas.

Portanto, os cálculos aqui apresentados são desenvolvidos a partir das Curvas de Energias Potencial (CEP's), obtidas pela forma analítica Improved Lennard-Jones (ILJ), que é um modelo matemático que descreve bem os potenciais do tipo van der Waals que dependem da distância intermolecular R , da energia de dissociação, da distância de equilíbrio e de um parâmetro β , que descreve a dureza da ligação dos átomos no complexo molecular. Neste trabalho estes parâmetros foram obtidos a partir de dados experimentais (sistemas metanol + Xe, metanol + Ar, metanol + Ne e metanol + Kr) e de estrutura eletrônica (metanol + He e metanol + Rn).

Uma vez obtidas as CEP's, as mesmas podem ser utilizadas para descrição da dinâmica dos sistemas moleculares em estudo, com cálculo das energias e das constantes espectroscópicas rovibracionais tais como ω_e (frequência harmônica), $\omega_e x_e$ (contribuição anarmônica de primeira ordem), e $\omega_e y_e$ (contribuição anarmônica de segunda ordem), β_e (constante rotacional), e α_e e γ_e (constantes de acoplamento rovibracionais). As energias rovibracionais foram obtidas via solução da equação de Schrödinger nuclear através do

método DVR (do inglês “Discrete Variable Representation”). Para o cálculo dessas constantes espectroscópicas foram utilizados dois procedimentos: o primeiro consiste em usar um sistema de equações que dependem das energias rovibracionais e o segundo, denominado método de Dunham, faz uso da teoria da perturbação a fim de encontrar expressões para constantes espectroscópicas rovibracionais em função das derivadas das curvas de energias potenciais (DUNHAM, 1932). Além disso, o tempo de vida dos complexos foi calculado por meio da teoria de Slater (SLATER, 1939), que é uma formulação puramente dinâmica com a análise vibracional completa dos complexos.

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

Em seguida, descrevemos o método Representação da Variável Discreta (DVR) para a solução da equação de Schrödinger nuclear, e obtenção das energias e constantes espectroscópicas rovibracionais.

O segundo método que apresentamos para encontrar as constantes espectroscópicas, foi o método de Dunham (DUNHAM, 1932). De acordo com Dunham, usando a teoria de perturbação, é possível encontrar uma expressão para a energia rovibracional de uma molécula diatômica em termos das derivadas do potencial na distância internuclear de equilíbrio R_e . Por fim, fazendo uso da teoria de Slater (SLATER, 1939), calculou-se o tempo de vida para cada um dos complexos de $\text{CH}_3\text{OH-Ng}$.

No capítulo 3, são apresentados e discutidos, os resultados para os níveis de energia rovibracionais, para as constantes espectroscópicas obtidas pelos dois métodos e o tempo de vida de cada sistema apresentado.

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

Metodologia

2.1 Sistemas Moleculares

Em 1925, um novo formalismo foi apresentado por Erwin Schrödinger para teoria quântica, baseando-se em indícios experimentais de que os movimentos de partículas microscópicas devem obedecer às leis ondulatórias, e não as leis do movimento de Newton como ocorrem com as partículas na mecânica clássica.

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

2.2 O Problema Molecular

Para representar de forma adequada qualquer sistema molecular, recorreremos à equação de Schrödinger (independente do tempo e sem correções relativísticas) dada por:

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

em que $\psi(\mathbf{r},\mathbf{R})$ é a autofunção do sistema, \mathbf{R} o conjunto das coordenadas nucleares e \mathbf{r} o conjunto das coordenadas eletrônicas. O hamiltoniano não relativístico para N elétrons e

M núcleos (em unidades atômicas):

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

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

Substituindo a equação (2.2) na equação (2.1), temos a seguinte expressão:

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

Para um sistema quântico de muitos corpos, a Eq. (2.3) é muito difícil de ser solucionada sem a utilização de aproximações. Uma boa aproximação para aplicação da mecânica quântica a esses sistemas é a aproximação de Born-Oppenheimer (ABO), que consiste basicamente em separar os movimentos nucleares e eletrônicos.

2.2.1 Aproximação de Born-Oppenheimer

Devido à massa dos núcleos serem infinitamente maior que a dos elétrons, os elétrons se movem mais rápido que os núcleos. A ABO trata desse movimento, isto é, qualitativamente essa aproximação considera o núcleo fixo com os elétrons se movendo ao seu redor. Fazendo o uso do teorema adiabático, que afirma que se a perturbação num sistema for suficientemente lenta, o sistema possui a capacidade de ajustar-se à nova configuração e seu autoestado é conservado (SZABOO; OSTLUND, 1996).

A partir desse teorema, a expansão adiabática na autofunção do sistema molecular é dada da seguinte forma:

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

em que $\phi(\mathbf{r}; \mathbf{R})$ é a autofunção eletrônica que depende de forma explícita das coordenadas eletrônicas e parametricamente das coordenadas nucleares e $\chi(\mathbf{R})$ é a autofunção nuclear

que descreve o movimento molecular. Então, substituindo a Equação (2.4) na Equação (2.3) temos, depois de algumas manipulações matemáticas, as seguintes equações:

$$\left[-\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \right] \phi(\mathbf{r}; \mathbf{R}_a) = \epsilon(R) \phi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \quad (2.5)$$

$$\left[-\sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 + \sum_{A=1}^{M-1} \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} + \epsilon(\mathbf{R}) \right] \chi(\mathbf{R}) = E(\mathbf{R}) \chi(\mathbf{R}), \quad (2.6)$$

As Equações (2.5) e (2.6) são conhecidas como equações de Schrödinger da parte eletrônica e nuclear do sistema molecular, respectivamente. A solução da Equação (2.5) fornece as propriedades eletrônicas, tais como curva e superfície de energia potencial, entre outros; enquanto que a solução da Equação (2.6) descreve a dinâmica (energias vibracionais, rotacionais e translacionais) e cinéticas do sistema molecular.

2.2.2 Equação de Schrödinger Eletrônica

Como dito anteriormente, a equação (2.5) descreve o movimento dos elétrons, e deve ser resolvida para cada configuração nuclear R , onde:

$$\hat{H}_e \phi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = \epsilon(\mathbf{R}) \phi(\mathbf{r}; \mathbf{R}), \quad (2.7)$$

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

Existem várias metodologias para resolver a equação (2.7), no entanto, neste trabalho, o objetivo é encontrar as energias rovibracionais e as constantes espectroscópicas e, por este motivo, precisamos solucionar a equação de Schrödinger nuclear. Portanto, não apresentaremos uma discussão detalhada sobre o problema eletrônico, uma vez que ele é apenas uma parte do problema, pois a curva de energia potencial (CEP) de cada complexo aqui estudado não será obtida ajustando um conjunto de energias eletrônicas, ou seja, a partir de soluções da equação de Schrodinger eletrônica para um amplo e representativo conjunto de distâncias internucleares que vai da região de forte interação (distâncias menores que a distância de equilíbrio) até a região assintótica (distâncias bem maiores que a distância de equilíbrio). Ao invés disso, usaremos para representar o potencial efetivo $V(R)$ (ou CEP) que os núcleos de cada complexo estão submetidos a forma analítica ILJ (do inglês "Improved Lennard Jones") (PIRANI *et al.*, 2008). Essa forma funcional necessita (como será descrito na próxima seção) somente da distância

internuclear de equilíbrio e da energia de dissociação do sistema molecular).

2.3 Aprimoramento do Modelo Lennard-Jones

Os potenciais de van der Waals são funções apenas da distância intermolecular R (RONCARATTI *et al.*, 2009). Esses potenciais geralmente estão sujeitos a duas forças distintas, no limite de menor e maior separação. Essas forças são respectivamente, a força repulsiva em distâncias curtas (comparadas à distância de equilíbrio do sistema) e a força atrativa a longas distâncias (também em comparação a distância de equilíbrio do sistema). O potencial de Lennard-Jones (LJ) (LENNARD-JONES, 1924), proposto em 1924 por John Lennard-Jones, é um modelo matemático simples que descreve este comportamento das moléculas. O LJ é dado por:

$$V(\mathbf{R}) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{R_e}{R} \right)^{12} - \left(\frac{R_e}{R} \right)^6 \right], \quad (2.8)$$

em que ε a profundidade do poço de potencial e R_e a distância internuclear de equilíbrio. O primeiro termo da equação (2.8) representa a repulsão e o segundo descreve a atração.

Experimentos realizados envolvendo gases nobres têm sido usados para verificar a confiança de uma função (potencial) de interação (PIRANI *et al.*, 2011, 2008). Esta função envolve apenas um parâmetro a mais que o modelo LJ e é, portanto, chamada de Improved Lennard-Jones (ILJ) (PIRANI *et al.*, 2008). O Potencial ILJ elimina a maioria das inadequações de curto e longo alcance do modelo LJ e tem a seguinte forma:

$$V(R) = \varepsilon \left[\frac{m}{n(R) - m} \left(\frac{R_e}{R} \right)^{n(R)} - \frac{n(R)}{n(R) - m} \left(\frac{R_e}{R} \right)^m \right], \quad (2.9)$$

onde ε e R_e representam respectivamente a profundidade do potencial e sua posição.

Na equação (2.9) do modelo ILJ, o primeiro termo mostra a repulsão e o segundo a atração. A incógnita m pode assumir os seguintes valores: $m=6$ para sistemas com átomos ou moléculas neutro-neutro, $m=4$ para íon-neutro e $m=1$ para casos íon-íon (PIRANI *et al.*, 2008), e o termo $n(R)$ é escrito como:

$$n(R) = \beta + 4 \left(\frac{R}{R_e} \right)^2, \quad (2.10)$$

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

2.4 Solução da Equação de Schrödinger Nuclear

Para encontrar as propriedades de interesse e analisar a dinâmica dos sistemas propostos, precisamos solucionar a equação de Schrödinger nuclear, para tanto, todos os sistemas moleculares aqui estudados serão aproximados para um problema de dois corpos. Desta forma, mostraremos na subsecção 2.4.1 como adaptar a Equação (2.6) para o presente estudo.

2.4.1 O Problema de Dois Corpos

A figura 2.1 representa o sistema de dois corpos considerando M_1 como sendo o metanol e M_2 os gases nobres. Os elementos R_1 e R_2 são as distâncias relativas à origem do sistema de coordenadas e R_{12} a distância relativa entre M_1 e M_2 .

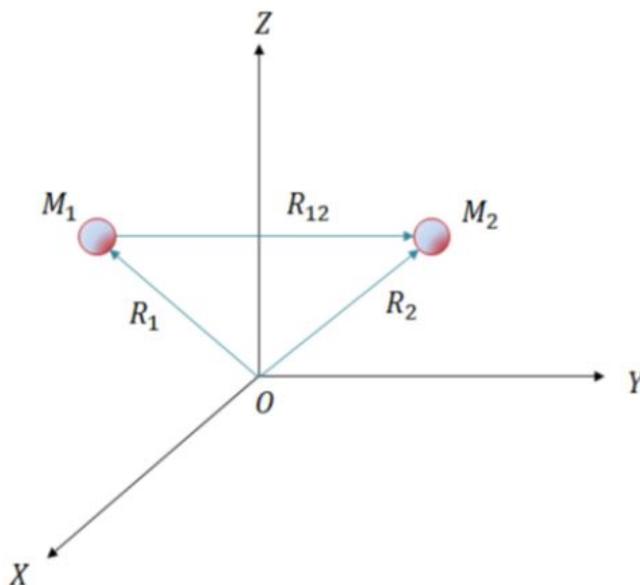


Figura 2.1: Representação em coordenadas cartesianas dois núcleos, M_1 e M_2 .

O Hamiltoniano clássico para o sistema pode ser representado por:

$$H = T + V = \frac{1}{2M_1} \mathbf{P}_1 \cdot \mathbf{P}_1 + \frac{1}{2M_2} \mathbf{P}_2 \cdot \mathbf{P}_2 + V(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2), \quad (2.11)$$

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

Para facilitar a descrição de um problema de dois corpos, reescreve-se a posição dos núcleos em termos do centro de massa R_{CM} e da posição relativa entre os núcleos

R_{12} , que são respectivamente dados por:

$$\mathbf{R}_{CM} = \frac{M_1 \mathbf{R}_1 + M_2 \mathbf{R}_2}{M_1 + M_2} \quad (2.12)$$

e

$$\mathbf{R}_{12} = \mathbf{R}_2 - \mathbf{R}_1. \quad (2.13)$$

Substituindo as posições dos núcleos, R_{12} , em termos da posição do centro de massa chegamos em:

$$\mathbf{R}_1 = \mathbf{R}_{CM} - \frac{M_2}{M_1 + M_2} \mathbf{R}_{12} \quad (2.14)$$

e

$$\mathbf{R}_2 = \mathbf{R}_{CM} + \frac{M_1}{M_1 + M_2} \mathbf{R}_{12}. \quad (2.15)$$

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

$$T = \frac{1}{2} M_1 \dot{\mathbf{R}}_1^2 + \frac{1}{2} M_2 \dot{\mathbf{R}}_2^2. \quad (2.16)$$

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

$$T = \frac{1}{2M_1 + 2M_2} \mathbf{P}_{CM}^2 + \frac{1}{2\mu} \mathbf{P}_{12}^2. \quad (2.17)$$

O termo μ é a massa reduzida do sistema, dado por $\mu = \frac{M_1 M_2}{M_1 + M_2}$.

O operador hamiltoniano total do sistema é:

$$\hat{H} = - \overbrace{\frac{1}{2M_1 + 2M_2} \nabla_{CM}^2}^{\hat{H}_{CM}} - \underbrace{\frac{1}{2\mu} \nabla_{12}^2 + V(R_{12})}_{\hat{H}_{int}}. \quad (2.18)$$

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

$$[\hat{H}_{CM} + \hat{H}_{int}] \chi(\mathbf{R}_{CM}, \mathbf{R}_{12}) = E \chi(\mathbf{R}_{CM}, \mathbf{R}_{12}). \quad (2.19)$$

Como o hamiltoniano nuclear é separável, podemos escrever a autofunção nuclear da seguinte forma:

$$\chi(\mathbf{R}_{CM}, \mathbf{R}_{12}) = \sigma_{int}(\mathbf{R}_{12}) \phi(\mathbf{R}_{CM}) \quad (2.20)$$

Agora, substituindo (2.20) em (2.19), obtêm-se:

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

Usando a propriedade distributiva, temos:

$$\sigma_{int}(\mathbf{R}_{12}) \hat{H}_{CM} \phi(\mathbf{R}_{CM}) + \phi(\mathbf{R}_{CM}) \hat{H}_{int} \sigma_{int}(\mathbf{R}_{12}) = E \sigma_{int}(\mathbf{R}_{12}) \phi(\mathbf{R}_{CM}) \quad (2.22)$$

Dividindo a equação (2.22) por $\sigma_{int}(\mathbf{R}_{12}) \phi(\mathbf{R}_{CM})$, obtemos:

$$\overbrace{\frac{1}{\phi(\mathbf{R}_{CM})} \hat{H}_{CM} \phi(\mathbf{R}_{CM})}^{E_{trans}} + \underbrace{\frac{1}{\sigma_{int}(\mathbf{R}_{12})} \hat{H}_{int} \sigma_{int}(\mathbf{R}_{12})}_{E_{int}} = E. \quad (2.23)$$

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

Através de (2.23) chegamos a outras duas equações:

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

e

$$\hat{H}_{int}\sigma_{int}(\mathbf{R}_{12}) = E_{int}\sigma_{int}(\mathbf{R}_{12}) \quad (2.25)$$

Para resolver a equação de Schrödinger nuclear (2.21), deve-se encontrar as soluções das equações (2.24) e (2.25). Considerando que a molécula diatômica não experimenta nenhuma força externa e a energia de translação é constante, então podemos escrever $E_{trans} = 0$. Portanto, a energia total só irá depender dos movimentos internos, isto é, $E = E_{int}$.

2.4.2 A Força Central

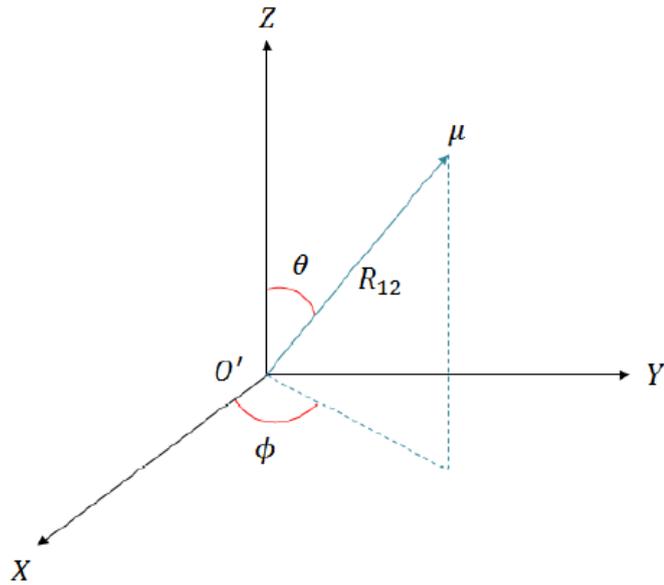


Figura 2.2: O' é a origem do sistema, onde está fixado o centro de massa, μ é a massa reduzida, θ e ϕ representam a orientação em relação à $O'XYZ$, do vetor \mathbf{R}_{12} .

Usando o sistema de referência no centro de massa (descrito na Figura 2.2), a equação (2.25) pode ser escrita da seguinte maneira:

$$-\frac{1}{2\mu}\nabla_{12}^2\sigma_{int}(\mathbf{R}_{12}) + V(\mathbf{R}_{12})\sigma_{int}(\mathbf{R}_{12}) = E_{int}\sigma_{int}(\mathbf{R}_{12}) \quad (2.26)$$

Ao passo que o potencial de interação dos núcleos é dependente apenas da distância entre eles. Forma-se um problema de força central, cujo módulo é função apenas

da distância entre as partículas, no caso R_{12} , e a origem (BOYS, 1950). Por conseguinte, o potencial V_{12} apresenta simetria esférica, em vista disso vamos tratar o problema em coordenadas esféricas:

$$-\frac{1}{2\mu} \left[\frac{\partial^2}{\partial R_{12}^2} + \frac{2}{R_{12}} \frac{\partial}{\partial R_{12}} - \frac{\hat{L}^2}{R_{12}^2} - 2\mu V(R_{12}) \right] \sigma_{int}(\mathbf{R}_{12}) = E_{int} \sigma_{int}(\mathbf{R}_{12}), \quad (2.27)$$

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

$$\hat{L}^2 = \frac{-1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) - \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \sigma^2}. \quad (2.28)$$

Além de tudo, o potencial $V(\mathbf{R}_{12})$ não depende das variáveis angulares, assim sendo o hamiltoniano pode ser dividido entre uma parte com dependência radial, (\mathbf{R}_{12}) e outra com dependência angular, θ e ϕ . Desta forma, a função $\sigma_{int}(\mathbf{R}_{12})$ pode ser expressa por:

$$\sigma_{int}(\mathbf{R}_{12}) = \psi(\mathbf{R}_{12}) Y_l^m(\theta, \phi). \quad (2.29)$$

O termo $Y_l^m(\theta, \phi)$ faz referência aos harmônicos esféricos, autofunções do operador \hat{L}^2 , e a equação (2.27) torna-se:

$$-\frac{1}{2\mu} \frac{d^2 \psi(\mathbf{R}_{12})}{d\mathbf{R}_{12}^2} + \overbrace{\left[\frac{J(J+1)}{2\mu \mathbf{R}_{12}^2} V(\mathbf{R}_{12}) \right]}^{V_{ef}} F(\mathbf{R}_{12}) = E_{int} F(\mathbf{R}_{12}). \quad (2.30)$$

O termo V_{ef} é o potencial efetivo, nele encontra-se a curva de energia potencial e o potencial determinado pelo estado rotacional. Para cada molécula diatômica, a expressão é a mesma, em que J é o número quântico rotacional e μ a massa reduzida.

A equação de Schrödinger nuclear, equação (2.30), precisa ser resolvida para que seja determinada completamente a autofunção nuclear, $\chi(\mathbf{R}_{CM}, \mathbf{R}_{12})$ da equação (2.20). Contudo, essa equação não possui solução analítica, então, é preciso usar métodos de aproximação para acharmos a solução e, no caso, vamos usar o método variacional.

2.4.3 Método Variacional

Expandindo a autofunção nuclear $F(\mathbf{R}_{12})$ como uma combinação linear de funções $f_j(\mathbf{R}_{12})$, linearmente independentes, tem-se:

$$F(\mathbf{R}_{12}) \approx \sum_{j=1}^n c_j f_j(\mathbf{R}_{12}), \quad (2.31)$$

em que c_j são os coeficientes da expansão e $f_j(\mathbf{R}_{12})$ são funções de bases conhecidas. Substituindo a equação (2.31) na equação (2.30), podemos transformar a equação de Schrodinger nuclear (equação diferencial de segunda ordem) em uma equação matricial dada por:

$$\mathbf{H}\mathbf{c} = E_{int}\mathbf{c}. \quad (2.32)$$

em que \mathbf{H} é o operador hamiltoniano, $\mathbf{H} = \mathbf{T} + \mathbf{V}$, com \mathbf{T} e \mathbf{V} sendo as matrizes energia cinética e potencial, respectivamente:

$$\mathbf{T} = \begin{bmatrix} \frac{1}{2\mu} \int_{R_1}^{R_2} \frac{df_1^*(\mathbf{R}_{12})}{d\mathbf{R}_{12}} \frac{df_1(\mathbf{R}_{12})}{d\mathbf{R}_{12}} d\mathbf{R}_{12} & \cdots & \frac{1}{2\mu} \int_{R_1}^{R_2} \frac{df_1^*(\mathbf{R}_{12})}{d\mathbf{R}_{12}} \frac{df_n(\mathbf{R}_{12})}{d\mathbf{R}_{12}} d\mathbf{R}_{12} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{1}{2\mu} \int_{R_1}^{R_2} \frac{df_n^*(\mathbf{R}_{12})}{d\mathbf{R}_{12}} \frac{df_1(\mathbf{R}_{12})}{d\mathbf{R}_{12}} d\mathbf{R}_{12} & \cdots & \frac{1}{2\mu} \int_{R_1}^{R_2} \frac{df_n^*(\mathbf{R}_{12})}{d\mathbf{R}_{12}} \frac{df_n(\mathbf{R}_{12})}{d\mathbf{R}_{12}} d\mathbf{R}_{12} \end{bmatrix}$$

e

$$\mathbf{V} = \begin{bmatrix} \int_{R_1}^{R_2} f_i^*(\mathbf{R}_{12}) V_{ef}(\mathbf{R}_{12}) f_1(\mathbf{R}_{12}) d(\mathbf{R}_{12}) & \cdots & \int_{R_1}^{R_2} f_i^*(\mathbf{R}_{12}) V_{ef}(\mathbf{R}_{12}) f_n(\mathbf{R}_{12}) d(\mathbf{R}_{12}) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \int_{R_1}^{R_2} f_n^*(\mathbf{R}_{12}) V_{ef}(\mathbf{R}_{12}) f_1(\mathbf{R}_{12}) d(\mathbf{R}_{12}) & \cdots & \int_{R_1}^{R_2} f_n^*(\mathbf{R}_{12}) V_{ef}(\mathbf{R}_{12}) f_n(\mathbf{R}_{12}) d(\mathbf{R}_{12}) \end{bmatrix}$$

2.5 Método da Representação da Variável Discreta

O método DVR (do inglês “Discrete Variable Representation”) é uma aproximação baseada na expansão da autofunção em um conjunto de base ortornormal $\phi(\mathbf{R}_i) = \delta_{ij}$, sendo $i = 1, 2, 3, \dots, N$, e no uso de regra de quadratura para calcular as integrais envolvidas (ANDRIANOV, 2000; LIGHT; HAMILTON; LILL, 1985). As funções de base em questão têm a propriedade a seguir:

$$\phi_j(\mathbf{R}_k) = \delta_{jk}(j, k = 1, 2, \dots, n), \quad (2.33)$$

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

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

$$F(\mathbf{R}) \approx \sum_{j=1}^n c_j \phi_j(R), \quad (2.34)$$

sendo que c_j são os coeficientes da expansão a serem definidos, e as funções são a discretização da variável \mathbf{R} .

Essas funções são obtidas por meio de um conjunto de funções primitivas contínuas conhecidas, onde as mesmas são associadas uma quadratura gaussiana, podendo ser escritas com a seguinte notação:

$$\phi_j(R) = \langle R | \phi_j \rangle. \quad (2.35)$$

Fazendo uso da relação de fechamento $\sum_{i=1}^n |f_i\rangle \langle f_i| = \mathbf{I}$, em que \mathbf{I} é o operador identidade, na equação (2.35), obtemos:

$$\phi_j(R) = \sum_{i=1}^n \langle R | f_i \rangle \langle f_i | \phi_j \rangle \quad (2.36)$$

Reescrevendo a equação (2.36), encontramos:

$$\phi_j(R) = \sum_{i=1}^n f_i(R) \langle f_i | \phi_j \rangle \quad (2.37)$$

Os elementos de matriz $\langle f_i | \phi_j \rangle$ podem ser calculados por meio das quadraturas gaussianas:

$$\langle f_i | \phi_j \rangle \approx \sum_{k=1}^n w_k f_i^*(R_k) \phi_j(R_k), \quad (2.38)$$

Substituindo a equação (2.38) na equação (2.37), chegamos em:

$$\phi_j(R) = \sum_{i=1}^n \sum_{k=1}^n f_i(R) w_k f_i^*(R_k) \phi_j(R_k). \quad (2.39)$$

Levando em consideração que as funções de base são ortogonais, equação (2.33), temos:

$$\phi_j(R) = \sum_{i=1}^n w_k f_i(R) f_i^*(R_k). \quad (2.40)$$

Escolhendo um ponto R_j qualquer da quadratura gaussiana, encontramos:

$$\phi_j(R_j) = w_k \sum_{i=1}^n f_i(R_j) f_i^*(R_j). \quad (2.41)$$

Se as funções de base estiverem normalizadas, segue que:

$$1 = \omega_j \sum_{i=1}^n f_i(R_j) f_i^*(R_j), \quad (2.42)$$

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

$$w_j = \frac{1}{\sum_{i=1}^n f_i(R_j) f_i^*(R_j)}. \quad (2.43)$$

As funções de base $\phi_j(R)$ dadas pela equação (2.40) não são normalizadas, realizando o procedimento de normalização obtemos, como resultado, a representação da função de base discreta normalizada, ou seja:

$$\bar{\phi}_j(R_j) = \sqrt{w_j} \sum_{i=1}^n f_i(R_j) f_i^*(R_j). \quad (2.44)$$

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

$$F(\mathbf{R}_{12}) \approx \sum_{j=1}^n c_j \bar{\phi}_j(R). \quad (2.45)$$

Substituindo a equação (2.45) na (2.30), encontramos a matriz de energia poten-

cial em termos das representações da variável discreta:

$$V = \begin{bmatrix} \int_0^\infty \bar{\phi}_1^*(\mathbf{R}) V_{ef}(\mathbf{R}_{12}) \bar{\phi}_1(\mathbf{R}) d\mathbf{R} & \cdots & \int_0^\infty \bar{\phi}_1^*(\mathbf{R}) V_{ef}(\mathbf{R}_{12}) \bar{\phi}_n(\mathbf{R}) d\mathbf{R} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \int_0^\infty \bar{\phi}_n^*(\mathbf{R}) V_{ef}(\mathbf{R}_{12}) \bar{\phi}_1(\mathbf{R}) d\mathbf{R} & \cdots & \int_0^\infty \bar{\phi}_n^*(\mathbf{R}) V_{ef}(\mathbf{R}_{12}) \bar{\phi}_n(\mathbf{R}) d\mathbf{R} \end{bmatrix}$$

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

$$V = \begin{bmatrix} \sum_{k=1}^n \bar{\phi}_1^*(\mathbf{R}_k) V_{ef}(\mathbf{R}_k) \bar{\phi}_1(\mathbf{R}_k) \omega_k & \cdots & \sum_{k=1}^n \bar{\phi}_1^*(\mathbf{R}_k) V_{ef}(\mathbf{R}_k) \bar{\phi}_n(\mathbf{R}_k) \omega_k \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \sum_{k=1}^n \bar{\phi}_n^*(\mathbf{R}_k) V_{ef}(\mathbf{R}_k) \bar{\phi}_1(\mathbf{R}_k) \omega_k & \cdots & \sum_{k=1}^n \bar{\phi}_n^*(\mathbf{R}_k) V_{ef}(\mathbf{R}_k) \bar{\phi}_n(\mathbf{R}_k) \omega_k \end{bmatrix}$$

Visto que $\phi_j(\mathbf{R}_k) = \delta_{jk}$, a matriz acima se transforma em:

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

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

$$R_{ij} = \langle f_i | \hat{R} | f_j \rangle. \quad (2.46)$$

Feito o cálculo da matriz de energia potencial, obtém-se o operador de energia cinética via quadratura gaussiana com pontos igualmente espaçados (SALVIANO, 2004). Devido ao nosso sistema ser apenas a parte radial da equação de Schrödinger nuclear, o problema possui natureza unidimensional, então, podemos considerar um intervalo $[a, b]$, no qual cada ponto da quadratura gaussiana é descrito por:

$$R_i = a + \frac{(b-a)}{N} i, \quad (2.47)$$

em que $i = 1, 2, \dots, N-1$. Considerado que a função de base seja nula nas extremidades,

deduz-se que as funções de onda de uma partícula numa caixa podem ser utilizadas como funções de base (COLBERT; MILLER, 1992):

$$f_n(R) = \sqrt{\frac{2}{b-a}} \sin \left[\frac{n\pi(R-a)}{b-a} \right], \quad (2.48)$$

em que $n = 1, 2, \dots, N-1$.

Sendo que para obtermos os elementos da matriz do operador de energia cinética devemos fazer o seguinte:

$$T_{ij} = \langle R_i | \hat{T} | R_j \rangle, \quad (2.49)$$

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

$$\hat{T} = -\frac{1}{2\mu} \frac{d^2}{dR^2}. \quad (2.50)$$

Inserindo a relação de fechamento na equação (2.49):

$$T_{ij} = \sum_{n=1}^{N-1} \langle R_i | \hat{T} | f_n \rangle \langle f_n | R_j \rangle, \quad (2.51)$$

evidenciando o operador energia cinética \hat{T} , obtemos a representação da variável discreta do operador T_{ij} :

$$T_{ij} = -\frac{1}{2\mu} \frac{(b-a)}{N} \sum_n^{N-1} \frac{d^2 f_n(R_i)}{dR^2} f_n(R_j). \quad (2.52)$$

Substituindo a equação (2.48) na (2.52), temos para i diferente de j a seguinte expressão para os elementos de matrizes do operador energia cinética:

$$T_{ij} = \frac{1}{2\mu} \frac{1}{(b-a)^2} \frac{\pi^2}{2} \left[\frac{1}{\sin^2 \left(\frac{\pi(j-i)}{2N} \right)} - \frac{1}{\sin^2 \left(\frac{\pi(j+i)}{2N} \right)} \right]. \quad (2.53)$$

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

$$T_{ij} = \frac{1}{2\mu} \frac{1}{(b-a)^2} \frac{\pi^2}{2} \left[\frac{(2N^2 + 1)}{3} 2N - \frac{1}{\sin^2 \left(\frac{\pi i}{N} \right)} \right]. \quad (2.54)$$

Afinal, o DVR considera o espaço discretizado e diagonaliza a matriz do opera-

dor energia potencial. Sendo assim, os elementos da diagonal são os valores da energia potencial nos pontos que discretizam o espaço. Além disso, a representação matricial do operador energia cinética pode ser calculada analiticamente (PRUDENTE, 1999).

Cálculos das Constantes Espectroscópicas

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

3.1 Espectro Rovibracional

Para uma molécula diatômica, a energia rovibracional pode ser obtida fazendo uso da seguinte equação (PEYERIMHOFF, 1985):

$$E_{v,J} = \left(v + \frac{1}{2}\right) \omega_e - \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 \omega_e x_e + \left(v + \frac{1}{2}\right)^3 \omega_e \gamma_e + \dots + \left[B_e - \alpha_e \left(v + \frac{1}{2}\right) + \gamma_e \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 + \dots \right] J(J+1) + \dots \quad (3.1)$$

Substituindo o número quântico vibracional ν pelos valores 0, 1, 2 e 4 e o número quântico rotacional J por 0 e 1 na equação (3.1), podemos montar um sistema de equações para obter as constantes espectroscópicas rovibracionais em termos das energias rovibracionais dadas por (SALVIANO, 2004):

$$\begin{aligned}
\omega_e &= \frac{1}{24}[14(E_{1,0} - E_{0,0}) - 93(E_{2,0} - E_{0,0}) + 23(E_{3,0} - E_{1,0})] \\
\omega_e x_e &= \frac{1}{4}[13(E_{1,0} - E_{0,0}) - 11(E_{2,0} - E_{0,0}) + 3(E_{3,0} - E_{1,0})] \\
\omega_e y_e &= \frac{1}{6}[3(E_{1,0} - E_{0,0}) - 3(E_{2,0} - E_{0,0}) + (E_{3,0} - E_{1,0})] \\
\alpha_e &= \frac{1}{8}[-12(E_{1,1} - E_{0,1}) + 4(E_{2,1} - E_{0,1}) + 4\omega_e - 23\omega_e y_e] \\
\gamma_e &= \frac{1}{4}[-2(E_{1,1} - E_{0,1}) + (E_{2,1} - E_{0,1}) + 2\omega_e x_e - 9\omega_e y_e].
\end{aligned} \tag{3.2}$$

O conjunto de constantes da equação (3.2) faz parte da primeira metodologia utilizada nesse trabalho com intuito de determinar as constantes espectroscópicas rovibracionais.

3.2 Método de Dunham

O segundo método utilizado para encontrar as constantes espectroscópicas foi o método de Dunham (DUNHAM, 1932). Para descrever esse método generalizamos a equação (3.1) da seguinte forma:

$$T = \frac{E_{(\nu,j)}}{hc} = G(\nu) + F_\nu(j) \tag{3.3}$$

em que

$$G(\nu) = \omega_e \left(\nu + \frac{1}{2} \right) - \omega_e x_e \left(\nu + \frac{1}{2} \right)^2 + \omega_e y_e \left(\nu + \frac{1}{2} \right)^3 + \dots \tag{3.4}$$

é a correção anarmônica das vibrações e

$$F_\nu(j) = B_\nu j(j+1) + D_\nu j^2(j+1)^2 + H_\nu j^3(j+1)^3 + \dots \tag{3.5}$$

é a correção centrífuga das rotações.

Nos termos das equações (3.5) e (3.4) temos:

$$B_\nu = B_e - \alpha_e \left(\nu + \frac{1}{2} \right) + \lambda_e \left(\nu + \frac{1}{2} \right)^2 + \dots \tag{3.6}$$

$$D_\nu = D_e - \beta_e \left(\nu + \frac{1}{2} \right) + \phi_e \left(\nu + \frac{1}{2} \right)^2 + \dots \quad (3.7)$$

$$H_\nu = H_e - \delta_e \left(\nu + \frac{1}{2} \right) + \gamma_e \left(\nu + \frac{1}{2} \right)^2 + \dots \quad (3.8)$$

Então, podemos dizer que as energias rovibracionais são dadas por:

$$E_{(\nu,j)} = \omega_e \left(\nu + \frac{1}{2} \right) - \omega_e x_e \left(\nu + \frac{1}{2} \right)^2 + \dots + [B_e - \alpha_e \left(\nu + \frac{1}{2} \right) + \dots] + \dots + j(j+1)\dots \quad (3.9)$$

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

$$V = hca_0\xi^2(1 + a_1\xi + a_2\xi^2 + a_3\xi^3 + a_4\xi^4 + \dots), \quad (3.10)$$

em que

$$a_0 = \frac{\omega_e^2}{4B_e}, \quad (3.11)$$

$$B_e = \frac{h}{8\pi^2\mu R_e^2 c} \quad (3.12)$$

$$\xi = \frac{R - R_e}{R_e}. \quad (3.13)$$

B_e é a constante rotacional, R_e é a distância de equilíbrio da molécula diatômica, c é a velocidade da luz no vácuo e μ a massa reduzida do diátomo.

Substituindo a equação (3.12) na (3.11) a_0 fica:

$$a_0 = \frac{\omega_e^2 8\pi^2 \mu R_e^2 c}{4h}, \quad (3.14)$$

Dunham propôs uma outra expansão para as energias vibracionais T que se relacionam com os coeficientes a_n , descrita pela seguinte equação:

$$T = \sum_{sk} Y_{sk} \left(\nu + \frac{1}{2} \right)^s j^k (j+1)^k. \quad (3.15)$$

Nessa expansão, comparando os coeficientes Y_{sk} com os coeficientes da equação (3.9) podemos identificar :

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

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

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

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

$$\begin{aligned}
Y_{10} &= \omega_e \left[1 + \left(\frac{B_e^2}{4\omega_e^2} \right) \left(25a_4 - \frac{95a_1a_3}{2} - \frac{67a_2^2}{4} + \frac{459a_1^2a_2}{8} - \frac{1155a_1^4}{64} \right) \right] \\
Y_{20} &= \left(\frac{B_e}{2} \right) \left[3 \left(a_2 - \frac{5a_1^2}{4} \right) + \left(\frac{B_e^2}{2\omega_e^2} \right) \left(245a_6 - \frac{1365a_1a_5}{2} - \frac{885a_2a_4}{2} \right. \right. \\
&\quad \left. \left. - \frac{1085a_3^2}{4} + \frac{8535a_1^2a_4}{8} + \frac{1707a_2^3}{8} + \frac{7335a_1a_2a_3}{4} \right. \right. \\
&\quad \left. \left. - \frac{23865a_1^3a_3}{16} - \frac{62013a_1^2a_2^2}{32} + \frac{239985a_1^4a_2}{128} \right. \right. \\
&\quad \left. \left. - \frac{209055a_1^6}{512} \right) \right] \\
Y_{30} &= \left(\frac{B_e}{2\omega_e} \right) \left(10a_4 - 35a_1a_3 - \frac{17a_2^2}{2} + \frac{225a_1^2a_2}{4} - \frac{705a_1^4}{32} \right) \\
Y_{11} &= \left(\frac{B_e^2}{\omega_e} \right) \left[6(1 + a_1) + \left(\frac{B_e^2}{\omega_e^2} \right) \left(175 + 285a_1 - \frac{335a_2}{2} + 175a_5 + \frac{2295a_1^2}{8} \right. \right. \\
&\quad \left. \left. - 459a_1a_2 + \frac{1425a_1a_3}{4} - \frac{7955a_1a_4}{2} + \frac{1005a_2^2}{8} - \frac{715a_2a_3}{2} + \frac{1155a_1^3}{4} \right. \right. \\
&\quad \left. \left. - \frac{9639a_1^2a_2}{16} + \frac{5145a_1^2a_3}{8} + \frac{4677a_1a_2^2}{8} \right. \right. \\
&\quad \left. \left. - \frac{14259a_1^3a_2}{16} + \frac{31185(a_1^4 + a_1^5)}{128} \right) \right] \\
Y_{21} &= \left(\frac{6B_e^3}{\omega_e^2} \right) \left(5 + 10a_1 - 3a_2 + 5a_3 - 13a_1a_2 + 15 \frac{(a_1^2 + a_1^3)}{2} \right).
\end{aligned} \tag{3.16}$$

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:

$$\begin{aligned}
 V = V(R_e) + \frac{1}{2!} \left(\frac{d^2V}{dR^2} \right)_{R=R_e} (R - R_e)^2 + & \quad (3.17) \\
 \frac{1}{3!} \left(\frac{d^3V}{dR^3} \right)_{R=R_e} (R - R_e)^3 + \frac{1}{4!} \left(\frac{d^4V}{dR^4} \right)_{R=R_e} (R - R_e)^4 + \\
 \frac{1}{5!} \left(\frac{d^5V}{dR^5} \right)_{R=R_e} (R - R_e)^5 + \frac{1}{6!} \left(\frac{d^6V}{dR^6} \right)_{R=R_e} (R - R_e)^6 + \\
 \frac{1}{7!} \left(\frac{d^7V}{dR^7} \right)_{R=R_e} (R - R_e)^7 + \frac{1}{8!} \left(\frac{d^8V}{dR^8} \right)_{R=R_e} (R - R_e)^8 + \dots
 \end{aligned}$$

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

$$V = V(0) + \frac{1}{2} f_2 \rho^2 + \frac{1}{6} f_3 \rho^3 + \frac{1}{24} f_4 \rho^4 + \frac{1}{120} f_5 \rho^5 + \frac{1}{720} f_6 \rho^6 + \frac{1}{5040} f_7 \rho^7 + \frac{1}{40320} f_8 \rho^8 + \dots \quad (3.18)$$

Para explicitarmos os coeficientes a_n , vamos comparar a equação (3.10) com a equação (3.18), obteremos:

$$\frac{f_2}{2} = \frac{hca_0}{R_e^2}. \quad (3.19)$$

Substituindo a_0 da equação (3.14) a derivada f_2 fica:

$$f_2 = 4\pi^2 c^2 \mu \omega_e^2. \quad (3.20)$$

Colocando o ω_e^2 em evidência, obtemos:

$$\omega_e^2 = \frac{f_2}{4\pi^2 c^2 \mu}. \quad (3.21)$$

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

$$\frac{f_3}{6} = \frac{hca_0 a_1}{R_e^3}. \quad (3.22)$$

Substituindo a_0 da equação (3.14) na equação (3.22), obtemos a_1 :

$$a_1 = \frac{R_e f_3}{12\pi^2 c^2 \omega_e^2 \mu}. \quad (3.23)$$

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

$$\frac{f_4}{24} = \frac{hca_0 a_2}{R_e^4}. \quad (3.24)$$

Da mesma forma que foi feito para a derivada terceira, iremos substituir a_0 da equação (3.14) na equação (3.24) para encontrarmos a_2 :

$$a_2 = \frac{R_e^2 f_4}{48\pi^2 c^2 \omega_e^2 \mu}. \quad (3.25)$$

Seguindo para a quinta derivada:

$$\frac{f_5}{120} = \frac{hca_0 a_3}{R_e^5}. \quad (3.26)$$

Substituir a_0 da equação (3.14) na equação (3.26) encontramos a_3 :

$$a_3 = \frac{R_e^3 f_5}{240\pi^2 c^2 \omega_e^2 \mu}. \quad (3.27)$$

Seguindo para a sexta derivada:

$$\frac{f_6}{720} = \frac{hca_0 a_4}{R_e^6}. \quad (3.28)$$

De mesma maneira, ao substituir a_0 da equação (3.14) na equação (3.28) encontramos o a_4 :

$$a_4 = \frac{R_e^4 f_6}{1440\pi^2 c^2 \omega_e^2 \mu}. \quad (3.29)$$

Seguindo para a sétima derivada:

$$\frac{f_7}{5040} = \frac{hca_0a_5}{R_e^7} \quad (3.30)$$

substituir a_0 da equação (3.14) na equação (3.30), obtemos o a_5 :

$$a_5 = \frac{R_e^5 f_7}{10080\pi^2 c^2 \omega_e^2 \mu}. \quad (3.31)$$

Por fim, para a oitava derivada:

$$\frac{f_8}{80640} = \frac{hca_0a_6}{R_e^8}, \quad (3.32)$$

fazemos os mesmo procedimentos e encontramos o a_6 :

$$a_6 = \frac{R_e^6 f_8}{80640\pi^2 c^2 \omega_e^2 \mu}. \quad (3.33)$$

Seguem, então, todos os coeficientes:

$$\begin{aligned} a_1 &= \frac{R_e f_3}{12\pi^2 c^2 \omega_e^2 \mu} \\ a_2 &= \frac{R_e^2 f_4}{48\pi^2 c^2 \omega_e^2 \mu} \\ a_3 &= \frac{R_e^3 f_5}{240\pi^2 c^2 \omega_e^2 \mu} \\ a_4 &= \frac{R_e^4 f_6}{1440\pi^2 c^2 \omega_e^2 \mu} \\ a_5 &= \frac{R_e^5 f_7}{10080\pi^2 c^2 \omega_e^2 \mu} \\ a_6 &= \frac{R_e^6 f_8}{80640\pi^2 c^2 \omega_e^2 \mu}. \end{aligned} \quad (3.34)$$

Fazendo as derivadas para o potencial ILJ em $R=R_e$, obtivemos os seguintes resultados:

$$\begin{aligned}
 f_2 &= \frac{78\varepsilon}{R_e^2} \\
 f_3 &= \frac{-1572\varepsilon}{R_e^3} \\
 f_4 &= \frac{25392\varepsilon}{R_e^4} \\
 f_5 &= \frac{-388320\varepsilon}{R_e^5} \\
 f_6 &= \frac{5940864\varepsilon}{R_e^6} \\
 f_7 &= \frac{-93369312\varepsilon}{R_e^7}
 \end{aligned} \tag{3.35}$$

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

3.3 Teoria de Slater

Com a teoria de Slater (SLATER, 1939), é possível fazer os cálculos do tempo de vida para todos complexos aqui estudados. A teoria é uma formulação puramente dinâmica e dispõe de um estudo vibracional completo dos complexos. A decomposição das moléculas que compõem os complexos ocorre quando a coordenada de interação atinge o limiar de energia de dissociação ε . Se um complexo adquire a energia ε , a frequência de uma decomposição é basicamente a frequência da própria vibração e a constante de taxa para este processo é dado por

$$k(T) = \omega_e e^{-\frac{\varepsilon - v_{0,0}}{RT}}, \tag{3.36}$$

em que ω_e é a frequência de vibração dos complexos obtido pela Equação (3.2), R é a constante universal dos gases e T a temperatura. Consequentemente o tempo de vida para a decomposição é recíproca a Equação (4.1):

$$\tau(T) = \frac{1}{k(T)} = \frac{1}{\omega_e} e^{\frac{\varepsilon - v_{0,0}}{RT}} \tag{3.37}$$

O comportamento cinético da teoria de Slater é aplicável em regiões de alta e média pressão. Na região de baixa pressão, as taxas calculadas são muito menores do que os valores experimentais.

Resultados e Discussões

Neste capítulo, serão apresentados e analisados os resultados obtidos das constantes espectroscópicas, as energias rovibracionais e o tempo de vida para cada complexo de metanol (CH_3OH) e gases nobres (He, Ne, Ar, Kr, Xe e Rn), realizados através da resolução da equação de Schrödinger nuclear com o potencial do Improved Lennard Jones, resolvida via método DVR e, também, por meio da metodologia de Dunham para os cálculos das constantes espectroscópicas. Para determinar o tempo de vida, foi utilizada a teoria de Slater. Os seguintes passos foram realizados para a obtenção das constantes espectroscópicas, pelo o primeiro método (DVR):

- Construção das curvas de energia potencial (CEP), a partir do modelo matemático do ILJ;
- Substituição das funções ajustadas (CEP) na equação de Schrödinger nuclear;
- Resolução da equação de Schrödinger nuclear via método DVR e obtenção dos níveis rovibracionais;
- Substituição dos níveis rovibracionais no sistema de Equações (3.2) e solução desses sistemas.

O cálculo das constantes espectroscópicas via método de Dunham foi feito de forma mais direta.

Basta obter as formas analíticas para as CEP de cada complexo e, através do cálculo da segunda até a sétima derivada dessas expressões, é possível obter os valores das constantes, resolvendo os sistemas de equações da equação (3.35).

4.1 Curvas de Energias Potencias

A curva de energia potencial (CEP) é uma representação do potencial que governa o movimento das moléculas e que depende das coordenadas internucleares.

O estudo teórico de moléculas se baseia, geralmente, na separação da equação de Schrödinger independente do tempo, através da ABO, em dois problemas: um relacionado com a parte eletrônica e o outro com a parte nuclear. Esse modelo fundamental na Físico-Química é baseado no modelo adiabático. Por esse modelo, os elétrons se adaptam adiabaticamente, ao movimento dos núcleos. O movimento dos elétrons é tratado pela parte eletrônica da equação de Schrödinger para uma dada configuração nuclear.

Cada uma dessas configurações gera uma solução da energia do estado eletrônico de interesse. A parte nuclear da equação de Schrödinger se relaciona com os fenômenos da dinâmica molecular, entre eles, os movimentos vibracional e rotacional.

O conjunto de soluções da equação de Schrödinger eletrônica, obtidas para cada distância internuclear (que varia da região de forte interação até a região assintótica), pode ser ajustado para uma forma analítica com parâmetros variáveis. A função utilizada para representar a CEP de cada complexo de metanol com gases nobres foi descrita pelas Equações (2.9) e (2.10) que correspondem ao modelo ILJ e os parâmetros descritos na Tabela 5.1. O valor experimental do parâmetro beta, descrito na Equação (2.9), é igual a 9. Os parâmetros energia de dissociação (ε) e distância de equilíbrio (R_e) são provenientes de dados experimentais (RONCARATTI *et al.*, 2009) e de estrutura eletrônica ($\text{CH}_3\text{OH-He}$ e $\text{CH}_3\text{OH-Rn}$).

Tabela 4.1: Parâmetros dos sistemas metanol-gases nobres.

Sistemas	$R_e(\text{Å})$	ε (meV)	Massa Reduzida (u.a)
$\text{CH}_3\text{OH-He}$	3,35	5,29	6486,642
$^1\text{CH}_3\text{OH-Ne}$	3,84	6,70	22570,786
$^1\text{CH}_3\text{OH-Ar}$	4,04	15,30	32411,731
$^1\text{CH}_3\text{OH-Kr}$	4,22	17,10	42252,700
$^1\text{CH}_3\text{OH-Xe}$	4,41	20,00	46950,657
$\text{CH}_3\text{OH-Rn}$	3,90	38,65	51042,001

¹(RONCARATTI *et al.*, 2009)

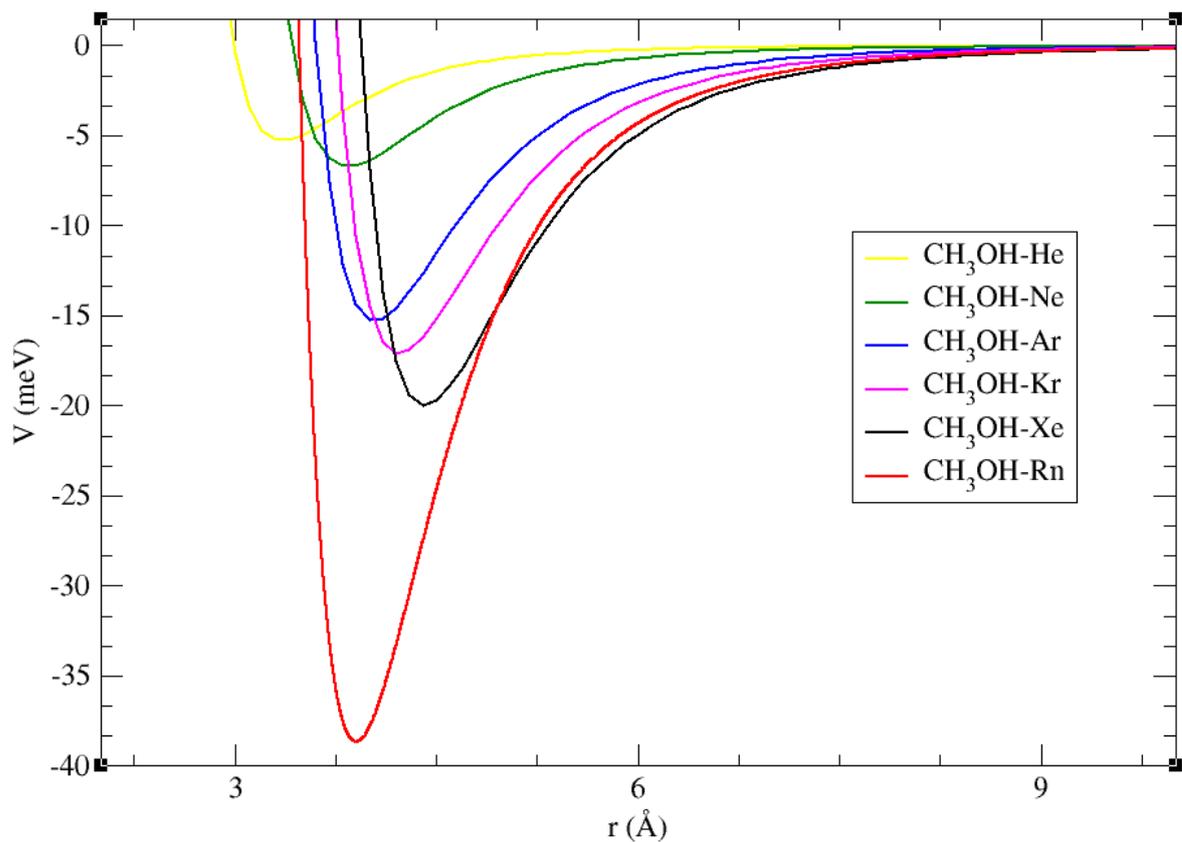


Figura 4.1: Representação das curvas de energia potencial para os sistemas metanol-gases nobres.

4.2 Energias Rovibracionais

O cálculo das energias rovibracionais dos sistema foi realizado com as massas resuzidas (μ) dadas na Tabela 4.1. Foram utilizados 500 quadraturas gaussianas e apenas as energias menores do que as energias de dissociação correspondentes a cada sistema que estão representadas em suas respectivas CEP.

Além disto, para cada sistema foram calculadas as energias vibracionais considerando os números quânticos rotacionais $J=0$ e $J=1$. Essas escolhas rotacionais são suficientes para a determinação das constantes espectroscópicas rovibracionais descritas pela Equação (3.2). Os valores das energias rovibracionais obtidas para todos os sistemas estão mostradas na Tabela 4.2.

Tabela 4.2: Energias Rovibracionais $E_{(v,J)}$ (em cm^{-1}) de cada um dos complexos.

v	J	CH ₃ OH-He	CH ₃ OH-Ne	CH ₃ OH-Ar	CH ₃ OH-Kr	CH ₃ OH-Xe	CH ₃ OH-Rn
0		41,8650	12,9839	16,1043	14,3860	14,1918	21,4951
1		–	32,9959	44,5119	40,4741	40,3592	61,8833
2		–	45,6295	68,0142	63,0760	63,6385	98,8777
3		–	51,9614	86,7844	82,2793	84,0855	132,5348
4		–	–	101,069	98,1971	101,7689	162,9120
5		–	–	111,234	110,9795	116,7747	190,0662
6		–	–	117,806	120,8290	129,2127	214,0576
7	0	–	–	121,478	128,0147	139,2241	234,9598
8		–	–	–	132,8796	146,9886	252,8694
9		–	–	–	135,8413	152,7293	267,9145
10		–	–	–	137,6826	156,7107	280,2595
11		–	–	–	–	159,2687	290,1064
12		–	–	–	–	161,2418	297,6922
13		–	–	–	–	–	303,2827
14		–	–	–	–	–	307,1648
15		–	–	–	–	–	309,6585
16		–	–	–	–	–	311,4517
0		41,9192	13,1574	16,2169	14,4657	14,2578	21,5729
1		–	33,1446	44,6170	40,5496	40,4224	61,9586
2		–	45,7479	68,1110	63,1472	63,6986	98,9502
3		–	52,0423	86,8721	82,3457	84,1425	132,6045
4		–	–	101,1469	98,2583	101,8225	162,9788
5		–	–	111,3009	111,0352	116,8247	190,1298
6		–	–	117,8595	120,8785	129,2588	214,1179
7	1	–	–	121,5185	128,0574	139,2659	235,0165
8		–	–	–	132,9150	147,0259	252,9224
9		–	–	–	135,8690	152,7617	267,9636
10		–	–	–	137,7067	156,7379	280,3045
11		–	–	–	–	159,2909	290,1471
12		–	–	–	–	161,2631	297,7283
13		–	–	–	–	–	303,3140
14		–	–	–	–	–	307,1910
15		–	–	–	–	–	309,6797
16		–	–	–	–	–	311,4714

De acordo com a Tabela 4.2 as energias vibracionais puras ($J=0$) e as rovibracionais ($J=1$) possuem valores bastante próximos, o que ocasiona energias rotacionais puras pequenas. Isso ocorre devido a energia rotacional pura de uma molécula diatômica ser inversamente proporcional à sua massa reduzida, ou seja, quanto maior a massa reduzida menor a energia rotacional devido ao seu momento de inércia.

4.3 Complexos CH₃OH-He e CH₃OH-Rn

Os níveis vibracionais puros ($J=0$) para os complexos de CH₃OH-He e CH₃OH-Rn da Tabela 4.2 são representados na Figura 4.2. Percebemos que os níveis vibracionais do sistema CH₃OH-Rn diminuem as distâncias entre si conforme o número vibracional (ν) aumenta, diferentemente do sistema CH₃OH-He, pois, este possui apenas um nível dentro do poço de energia potencial. Isso se deve ao fato da curva do sistema se tornar cada vez mais anarmônica ao passo que a distância internuclear do sistema cresce.

Os valores da distância de equilíbrio (R_e) e da energia de dissociação (ε) estão na Tabela 4.1 com os quais foram construídas as CEP via método ILJ. São perceptíveis pela Figura 4.1 que os sistemas CH₃OH-He e CH₃OH-Rn são os que possuem o menor e o maior poço de energia potencial respectivamente, comparados aos demais sistemas. Observando ainda na Tabela 4.1, percebe-se que o CH₃OH-Rn possui a maior massa reduzida, dentre todos os complexos estudados, devido ao peso atômico do Rn ser o maior dentre os gases nobres aqui estudados e, como consequência, este complexo possui dezessete níveis vibracionais em sua curva de energia potencial, já o complexo CH₃OH-He possui a menor massa reduzida devido ao seu peso atômico ser o menor de todos gases nobres e, conseqüentemente, possui apenas um nível vibracional como visto na Figura 4.2.

Fazemos também uma comparação entre as curvas de energia potencial e os níveis rovibracionais do CH₃OH-He com o H₂O-He (OLIVEIRA, 2014), que são solventes bastantes utilizados, onde se pode notar que moléculas deferentes ligadas ao gás nobre He detêm características parecidas, ambos possuem um poço de energia potencial relativamente pequeno e possuem apenas um nível vibracional, contudo o nível vibracional do sistema H₂O-He não está tão próximo ao limiar de dissociação quanto o CH₃OH-He, portando, a água é mais estável em comparação ao metanol, como se comprovará ao compararmos o tempo de vida de ambos os sistemas.

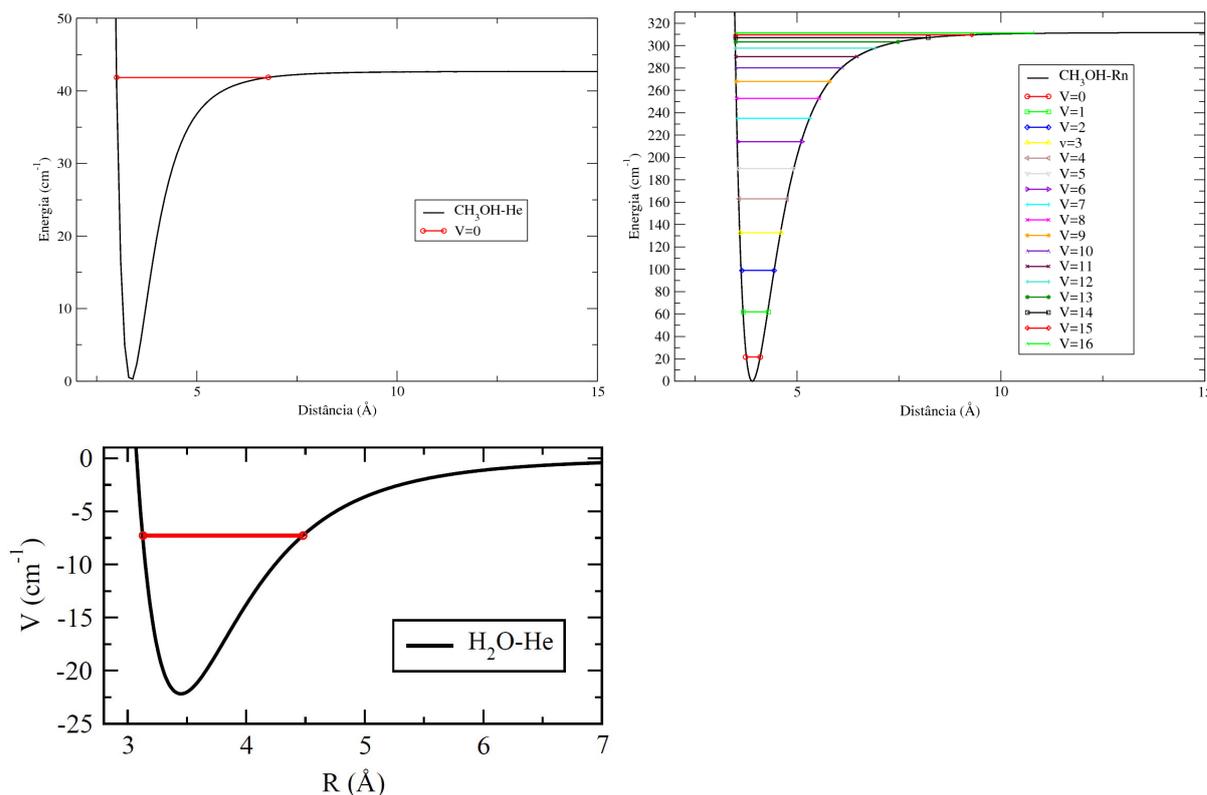


Figura 4.2: Curvas de energia potencial e níveis vibracionais para CH₃OH-He, CH₃OH-Rn e H₂O-He.¹

Esses sistemas não dispõem de informações experimentais para a distância da configuração de equilíbrio (R_e) e da energia associada (ε) (energia de dissociação). Estes parâmetros são fundamentais para levantar a CEP desses sistemas (veja Equação 2.9) para que a equação de Schrödinger nuclear possa ser resolvida (com o método DVR) e, assim, determinar as energias e constantes espectroscópicas rovibracionais, além do tempo de vida desses sistemas. Dessa forma, para viabilizar o estudo do CH₃OH-Rn e CH₃OH-He, foram realizados cálculos de estrutura eletrônica para determinar a distância de equilíbrio (R_e) e a energia de dissociação (ε) via método CC (III; BARTLETT, 1982) (do inglês "Coupled Cluster") com simples, duplas e triplas excitações e as funções de base do tipo Dunning aug-cc-pVTZ (KENDALL; JR; HARRISON, 1992), a motivação dessa escolha se deve à qualidade e acurácia, tanto do método Coupled Cluster, quanto da base extensa da base de Dunning. Todos esses cálculos foram realizados utilizando o pacote computacional Gaussian09 (FRISCH *et al.*, 2009).

O sistema CH₃OH-He não pode fazer uso das energias rovibracionais (obtidas via método DVR) para determinar as suas constantes espectroscópicas por que, de acordo com a Equação (3.2), temos que ter, no mínimo, quatro níveis vibracionais ($v=0, 1, 2$ e 3) dentro do poço da curva de energia para as constantes serem determinadas corretamente.

¹(OLIVEIRA, 2014).

Apesar da Equação (3.2) não conseguir calcular apenas as constantes espectroscópicas do sistema CH₃OH-He, o método de Dunham permite esse cálculo para quaisquer sistemas. Os valores encontrados para os complexos CH₃OH-He e CH₃OH-Rn pelas duas metodologias estão na Tabela 4.3:

Tabela 4.3: Constantes Espectroscópicas (cm⁻¹) para CH₃OH-He e CH₃OH-Rn.

Sistema	Método	ω_e	$\omega_e x_e$	$\omega_e y_e$	α_e	γ_e
CH ₃ OH-He	DVR	—	—	—	—	—
	Dunham	59,5639	—	—	—	—
CH ₃ OH-Rn	DVR	43,8363	1,7393	9,4336x10 ⁻⁰³	1,2132x10 ⁻⁰³	3,1245x10 ⁻⁰⁵
	Dunham	43,8308	1,7354	6,1474x10 ⁻⁰³	1,2211x10 ⁻⁰³	2,3989x10 ⁻⁰⁵

Verifica-se desta tabela que todas as constantes espectroscópicas obtidas pela Equação (3.2) e pelo método de Dunham concordam muito bem um com o outro para o complexo CH₃OH-Rn. Isso reforça a qualidade e a acurácia das duas metodologias utilizadas.

Conhecendo-se a energia de dissociação (ε), energia do ponto zero (primeiro nível da energia vibracional) e a constante espectroscópica vibracional harmônica (ω_e), pode-se determinar o tempo de vida, pela teoria de Slater (SLATER, 1939), em função da temperatura, para ambos os complexos Equação (3.37). Como regra geral, definiu-se um sistema como estável, aqueles possuem um tempos de vida maior que 1 picosegundo (ps) (SLATER, 1939).

A Figura 4.3 mostra uma comparação do tempo de vida (para a temperatura variando entre 200K e 500K) dos sistemas H₂O-He e CH₃OH-He. Onde os tempos de vida são inferiores a 1ps, baseado nessa característica, pode-se classificar (de acordo com os critérios de Slater) que os dois sistema são instáveis. Embora ambos sejam intáveis, através da figura pode-se verificar que o complexo CH₃OH-He é mais instável do que a H₂O-He.

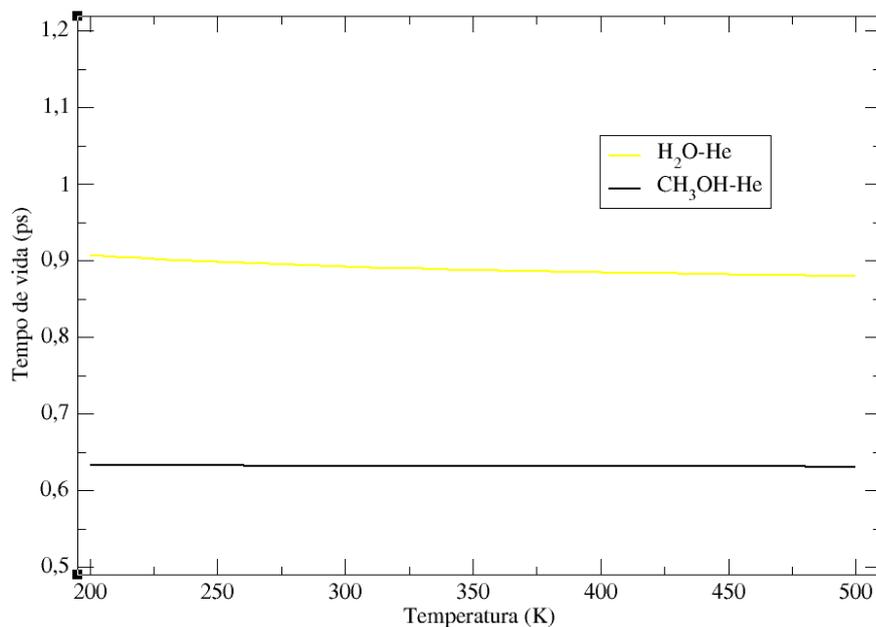


Figura 4.3: Tempo de vida dos sistemas: H₂O-He e CH₃OH-He.

A Figura 4.4 mostra o comportamento do tempo de vida do sistema CH₃OH-Rn no intervalo de temperatura que varia entre 200K e 500K. Para todo o intervalo de temperatura considerado, o tempo de vida é superior a 1ps. Baseado nessa característica, pode-se classificar (de acordo com os critérios de Slater) o sistema CH₃OH-Rn como sendo estável. Esse complexo não somente é considerado estável, como também o mais estável de todos os sistemas aqui estudados para quase todo o intervalo de temperatura.

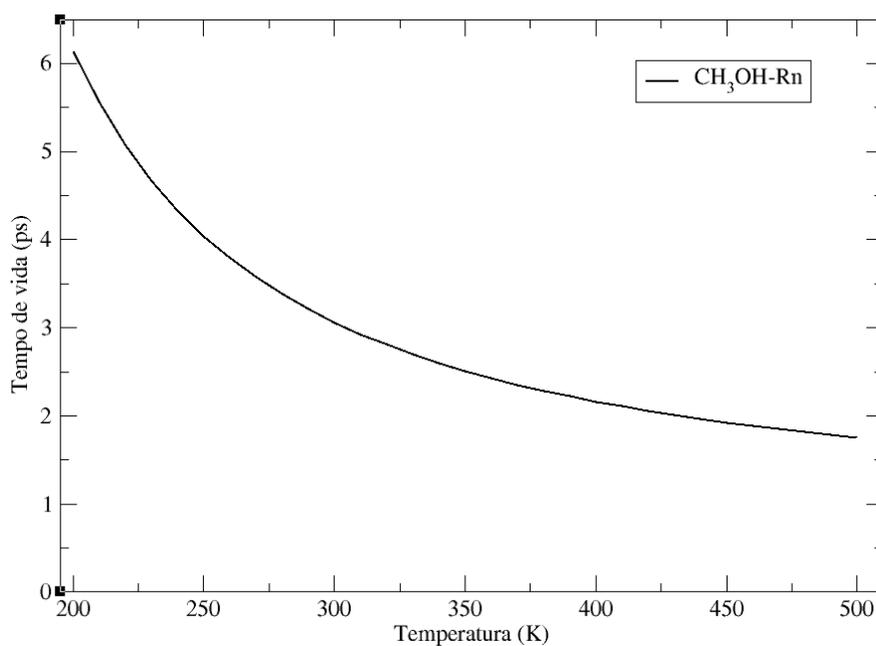


Figura 4.4: Tempo de vida do sistema: CH₃OH-Rn.

4.4 Complexos CH₃OH-Ne, CH₃OH-Ar, CH₃OH-Kr e CH₃OH-Xe

Para esses complexos, os parâmetros energia de dissociação (ε) e distância de equilíbrio (R_e) foram obtidos de dados experimentais a partir da tese de doutorado do (RONCARATTI *et al.*, 2009).

Os níveis vibracionais puros ($J=0$) que representam os possíveis estados ligados para os complexos de CH₃OH-Ne, CH₃OH-Ar, CH₃OH-Kr e CH₃OH-Xe da Tabela 4.2 estão representados na Figura 4.5. Eles possuem quatro, oito, onze e treze níveis vibracionais, respectivamente. Esse fato sugere que esses sistemas podem permanecer ligados mesmo para estados vibracionais excitados. Pode-se notar que os níveis vibracionais dos complexos diminuem as distâncias entre si conforme o número vibracional (ν) aumenta, este efeito é mais visível a medida que o poço de potencial fica mais profundo e, mais níveis vibracionais estiver dentro dele. Isso se deve ao fato da curva do sistema se tornar cada vez mais anarmônica ao passo que a distância internuclear do sistema cresce.

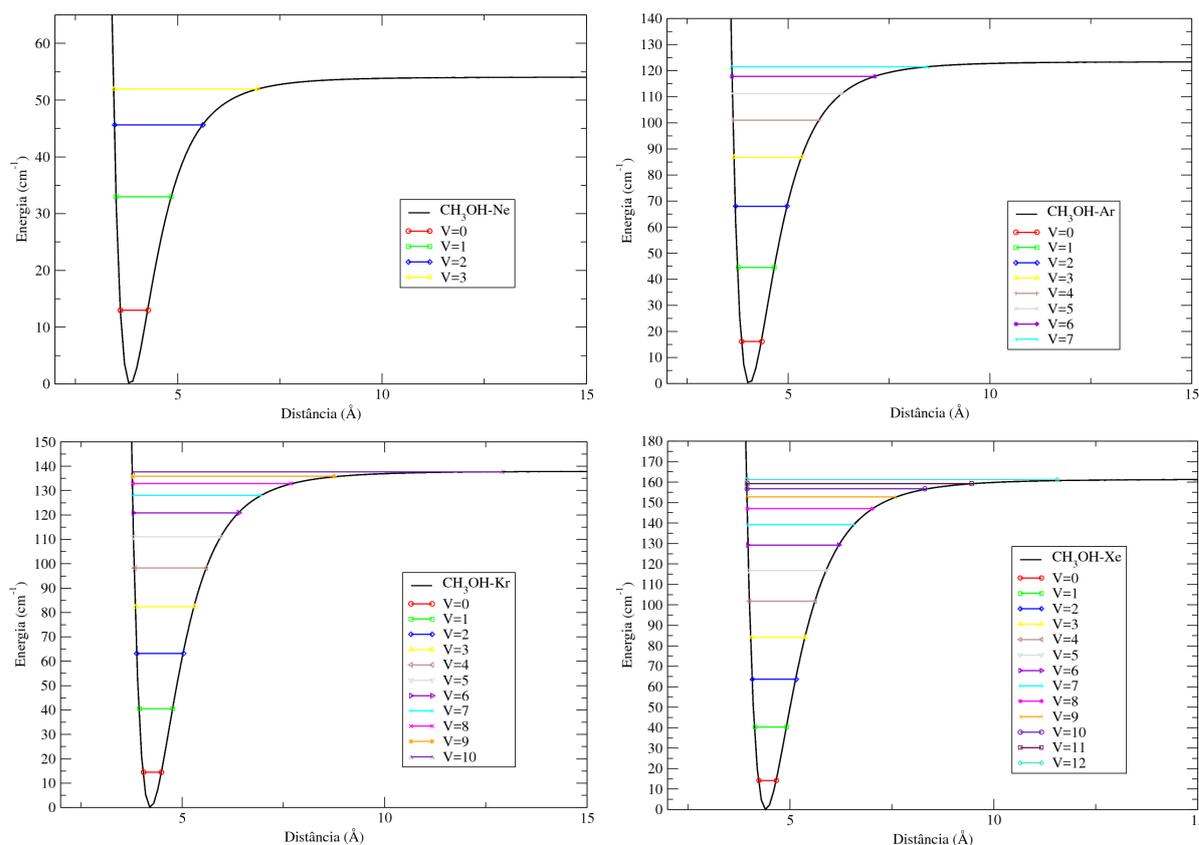


Figura 4.5: Níveis vibracionais para CH₃OH-Ne, CH₃OH-Ar, CH₃OH-Kr e CH₃OH-Xe.

Como todos os sistemas CH₃OH-Ne, CH₃OH-Ar, CH₃OH-Kr e CH₃OH-Xe possuem quatro ou mais níveis vibracionais, podem fazer uso das energias rovibracionais (obtidas via método DVR) para determinar as suas constantes espectroscópicas através do conjunto de Equações (3.2), logo as constantes podem ser determinadas corretamente. O método de Dunham permite esse cálculo para quaisquer sistemas.

O CH₃OH-Kr já foi também estudado por outras metodologias, conforme o trabalho publicado por Aquino e colaboradores (AQUINO *et al.*, 2018). Nesse trabalhos os autores determinaram três configurações (denotadas por I, II e III) de equilíbrio do sistema Kr imerso em moléculas de metanol. Essas três configurações foram determinadas pelo método de dinâmica molecular denominada Car-Parrinello (AQUINO *et al.*, 2018). A partir dessas configurações os autores desse trabalho levantaram três curvas de energia potencial (variando a distância entre o metanol e o Kr) usando o nível de calculo WB97XD/aug-cc-pVTZ. Em seguida, essas energias foram ajustadas para a forma funcional ILJ Equação (2.9). Nesses ajustes as três distâncias de equilíbrio e energias de dissociação foram mantidos fixas. O único parâmetro que variou no ajuste foi o beta. A configuração que mais se aproximou do presente estudo foi a configuração III, com beta igual 6,55 (9,00 no presente trabalho), epsilon = 19,96 meV (17,10meV no presente trabalho) e Re = 3.90 Å (4,22 Å no presente trabalho).

Os resultados para as constantes espectroscópicas rovibracionais obtidas nesse trabalho e na literatura para os complexos CH₃OH-Ne, CH₃OH-Ar, CH₃OH-Kr e CH₃OH-Xe são mostradas na Tabela 5.6.

Tabela 4.4: Constantes espectroscópicas rovibracionais (cm⁻¹) para o complexo CH₃OH-Ne, CH₃OH-Ar, CH₃OH-Kr e CH₃OH-Xe.

Sistema	Método	ω_e	$\omega_e x_e$	$\omega_e y_e$	α_e	γ_e
CH ₃ OH-Ne	DVR	28,4222	4,4967	17,9442x10 ⁻⁰²	0,9746x10 ⁻⁰²	1,3512x10 ⁻⁰³
	Dunham	27,8991	4,0682	5,2769x10 ⁻⁰²	1,0492x10 ⁻⁰²	0,7562x10 ⁻⁰³
CH ₃ OH-Ar	DVR	33,4793	2,5827	2,8905x10 ⁻⁰²	3,4007x10 ⁻⁰³	1,8285x10 ⁻⁰⁴
	Dunham	33,4409	2,5538	1,7426x10 ⁻⁰²	3,4624x10 ⁻⁰³	1,3108x10 ⁻⁰⁴
CH ₃ OH-Kr	DVR	29,6580	1,8086	1,4586x10 ⁻⁰²	0,6100x10 ⁻⁰³	0,6257x10 ⁻⁰⁵
	Dunham	29,6427	1,7948	0,9717x10 ⁻⁰²	1,9304x10 ⁻⁰³	5,7968x10 ⁻⁰⁵
	Car-Parrinello	31,22	1,57	4,67x10 ⁻⁰³	2,06x10 ⁻⁰³	7,29x10 ⁻⁰⁵
CH ₃ OH-Xe	DVR	29,1092	1,4860	9,3332x10 ⁻⁰³	1,3255x10 ⁻⁰³	4,1214x10 ⁻⁰⁵
	Dunham	29,1016	1,4788	6,7212x10 ⁻⁰³	1,3352x10 ⁻⁰³	3,3657x10 ⁻⁰⁵

Através dessa tabela podemos notar um bom acordo entre os resultados do presente estudo com aquele disponível na literatura. Esse fato reforça a confiabilidade dos resultados obtidos no presente trabalho, uma vez que utilizamos métodos diferentes para encontrar resultados satisfatórios.

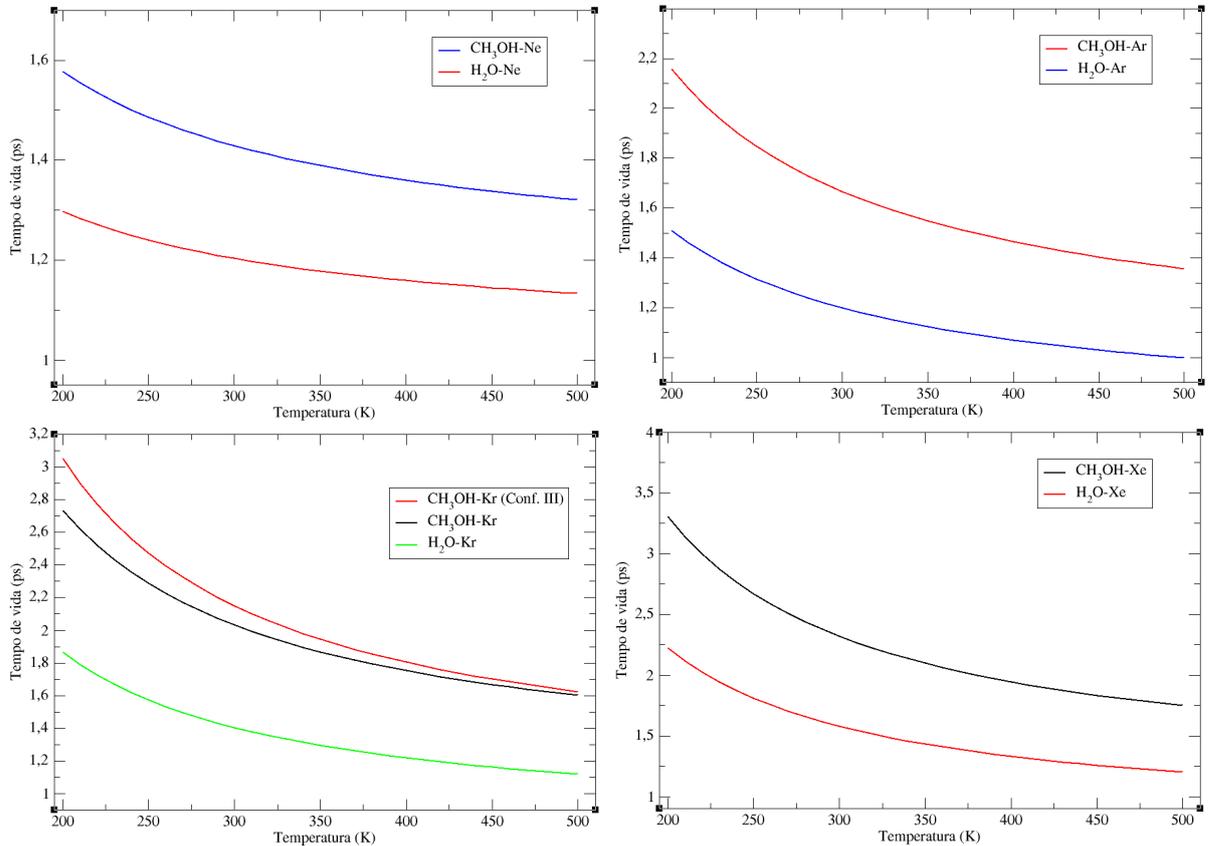


Figura 4.6: Gráfico dos tempos de vida dos complexos $\text{CH}_3\text{OH-Ne}$, $\text{CH}_3\text{OH-Ar}$, $\text{CH}_3\text{OH-Kr}$ e $\text{CH}_3\text{OH-Xe}$, comparados com os complexos $\text{H}_2\text{O-Ng}$.

Na Figura 4.6 é mostrada o tempo de vida, em função da temperatura, para os sistemas $\text{CH}_3\text{OH-Ne}$, $\text{CH}_3\text{OH-Ar}$ e $\text{CH}_3\text{OH-Xe}$, comparados com os complexos $\text{H}_2\text{O-Ng}$, e também $\text{H}_2\text{O-Kr}$, $\text{CH}_3\text{OH-Kr}$ e $\text{CH}_3\text{OH-Kr}$ (conf. III). Através dessa figura nota-se que todos os sistemas possuem um tempo de vida acima da 1ps para todo o intervalo de temperatura considerado (200K a 500K). Esse fato sugere, segundo a teoria de Slater, que todos esses sistemas são estáveis. O sistema $\text{CH}_3\text{OH-Xe}$ é o que apresenta o maior tempo de vida depois do $\text{CH}_3\text{OH-Rn}$. Percebe-se também que os complexos de água se provaram menos estáveis do que os complexos de metanol, para todos os casos exceto $\text{CH}_3\text{OH-He}$.

Conclusões e Perspectivas

Nesta dissertação realizou-se um estudo dinâmico, espectroscópico e da estabilidade dos sistemas formados pela molécula de metanol (CH_3OH) e gases nobres (He, Ne, Xe, Kr, Ar e Rn). Mais precisamente, foram determinados as energias rovibracionais, as constantes espectroscópicas rovibracionais e o tempo de vida para cada um destes sistemas. Os cálculos das constantes espectroscópicas rovibracionais foram realizados utilizando duas metodologias diferentes (Dunham e Equação 3.2). Os resultados obtidos pelas duas metodologias ficaram muito próximos um do outro para todos os sistemas estudados. Este fato mostra a confiabilidade e qualidade dos cálculos realizados. O sistema que teve o maior valor da constante espectroscópica vibracional ω_e foi o sistema $\text{CH}_3\text{OH-Rn}$, com os valores $43,8363\text{cm}^{-1}$, usando a Equação 3.2, e $48,8308\text{cm}^{-1}$ utilizando o método de Dunham. O sistema $\text{CH}_3\text{OH-Ne}$ teve o menor valor da constante ω_e , com os valores $28,4222\text{cm}^{-1}$ e $27,8991\text{cm}^{-1}$ usando a Equação 3.2 e o método de Dunham, respectivamente.

Os resultados encontrados para o tempo de vida do complexo $\text{CH}_3\text{OH-He}$, via teoria de Slater, ficaram abaixo de 1 ps para todo intervalo de temperatura considerado que variou de 200K a 500K. Essa característica sugere que esse sistema é considerado instável (probabilidade muito pequena de que esse complexo seja formado); ou seja, o gás nobre He não permanece ligado à molécula de metanol. Esse resultado está de acordo com o fato de existir somente um estado vibracional dentro da CEP do complexo $\text{CH}_3\text{OH-He}$ e

próximo da dissociação. Baseado nos cálculos do tempo de vida em função da temperatura, foi possível verificar que o sistema $\text{CH}_3\text{OH-Rn}$ foi o mais estável de todos os sistemas aqui estudados, para quase todo o intervalo de temperatura (200K-500K), ficando ligeiramente abaixo somente do sistema $\text{CH}_3\text{OH-Xe}$ para a temperatura próxima de 500K.

Os valores obtidos tanto para as constantes espectrocópicas rovibracionais quanto o tempo de vida do sistema $\text{CH}_3\text{OH-Kr}$ concordaram muito bem com os dados disponíveis na literatura. De fato, os tempos de vida para a menor (200K) e a maior (500K) temperatura considerada para o sistema $\text{CH}_3\text{OH-Kr}$ foram 2.75ps e 1.61ps, respectivamente, são próximos dos resultados publicados (3.12ps e 1.62ps) por Aquino e colaboradores (AQUINO *et al.*, 2018). Estes dados teóricos foram obtidos utilizando o nível de cálculo WB97XD/aug-cc-pVTZ, partindo de uma geometria de equilíbrio obtida pelo método de dinâmica molecular de Car-Parrinello.

Como perspectivas futuras, pretende-se estudar, com detalhes, as interações do tipo van der Waals (ou interações fracas) que aparecem nos sistemas metanol-gás nobre. Para tanto, serão determinadas as densidades de carga do complexo metanol-gás nobre (na configuração de equilíbrio) e do metanol (na configuração de equilíbrio) e dos gases nobres separadamente. Em seguida, serão determinadas os deslocamentos de carga desses complexos. Com esse procedimento espera-se conhecer melhor como que surgem esses tipos de interações.

REFERÊNCIAS

- ABROSIMOV, V.; IVANOV, E.; LEBEDEVA, E. Y. Solubility and thermodynamics of solvation of krypton in aqueous-methanol solutions of urea at 101325 pa and 278–318 k. *Russian journal of general chemistry*, Springer, v. 75, n. 7, p. 1010–1016, 2005.
- ANDRIANOV, I. *Simulations of Ultrafast Photoinduced Wave Packet Dynamics in Three Dimensions*. Tese (Doutorado), 2000.
- AQUINO, A. B. M. de *et al.* Krypton-methanol spectroscopic study: Assessment of the complexation dynamics and the role of the van der waals interaction. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, Elsevier, v. 205, p. 179–185, 2018.
- BOYLE, R. The sceptical chymist (1661). *London: Dent, nd*, 1949.
- BOYS, S. F. Electronic wave functions-i. a general method of calculation for the stationary states of any molecular system. *Proc. R. Soc. Lond. A*, The Royal Society, v. 200, n. 1063, p. 542–554, 1950.
- COLBERT, D. T.; MILLER, W. H. A novel discrete variable representation for quantum mechanical reactive scattering via the s-matrix kohn method. *The Journal of chemical physics*, AIP, v. 96, n. 3, p. 1982–1991, 1992.
- DEMIRBAS, A. Biodiesel production from vegetable oils via catalytic and non-catalytic supercritical methanol transesterification methods. *Progress in energy and combustion science*, Elsevier, v. 31, n. 5-6, p. 466–487, 2005.
- DUNHAM, J. The energy levels of a rotating vibrator. *Physical Review*, APS, v. 41, n. 6, p. 721, 1932.
- FRISCH, M. *et al.* Gaussian 09, revision a. 02, gaussian. *Inc., Wallingford, CT*, v. 200, 2009.
- III, G. D. P.; BARTLETT, R. J. A full coupled-cluster singles and doubles model: The inclusion of disconnected triples. *The Journal of Chemical Physics*, AIP, v. 76, n. 4, p. 1910–1918, 1982.

- KENDALL, R. A.; JR, T. H. D.; HARRISON, R. J. Electron affinities of the first-row atoms revisited. systematic basis sets and wave functions. *The Journal of chemical physics*, AIP, v. 96, n. 9, p. 6796–6806, 1992.
- LENNARD-JONES, J. E. On the determination of molecular fields. ii. from the equation of state of gas. *Proc. Roy. Soc. A*, v. 106, p. 463–477, 1924.
- LIGHT, J.; HAMILTON, I.; LILL, J. Generalized discrete variable approximation in quantum mechanics. *The Journal of chemical physics*, AIP, v. 82, n. 3, p. 1400–1409, 1985.
- MATTHIESEN, J.; SMITH, R. S.; KAY, B. D. Using rare gas permeation to probe methanol diffusion near the glass transition temperature. *Physical review letters*, APS, v. 103, n. 24, p. 245902, 2009.
- MATTHIESEN, J.; SMITH, R. S.; KAY, B. D. Mixing it up: measuring diffusion in supercooled liquid solutions of methanol and ethanol at temperatures near the glass transition. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, ACS Publications, v. 2, n. 6, p. 557–561, 2011.
- OLAH, G. A.; GOEPPERT, A.; PRAKASH, G. S. Chemical recycling of carbon dioxide to methanol and dimethyl ether: from greenhouse gas to renewable, environmentally carbon neutral fuels and synthetic hydrocarbons. *The Journal of organic chemistry*, ACS Publications, v. 74, n. 2, p. 487–498, 2008.
- OLIVEIRA, R. M. d. Cálculo das propriedades dinâmicas dos sistemas moleculares h₂o-he, h₂o-ne, h₂o-ar, h₂o-kr, h₂o-xe, ccl₄-he, ccl₄-ar, ccl₄-ne, ccl₄-o₂, ccl₄-d₂o e ccl₄-nd₃. 2014.
- PEYERIMHOFF, S. In murrell, s. carter, sc farantos, p. huxley, and ajc varandas: Molecular potential energy functions, verlag john wiley & sons, chichester, new york, brisbane, toronto, singapore 1984. 197 seiten, preis:£ 19.95. *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*, Wiley Online Library, v. 89, n. 10, p. 1122–1122, 1985.
- PIRANI, F. *et al.* Beyond the lennard-jones model: a simple and accurate potential function probed by high resolution scattering data useful for molecular dynamics simulations. *Physical Chemistry Chemical Physics*, Royal Society of Chemistry, v. 10, n. 36, p. 5489–5503, 2008.
- PIRANI, F. *et al.* Molecular-beam study of the ammonia–noble gas systems: Characterization of the isotropic interaction and insights into the nature of the intermolecular potential. *The Journal of chemical physics*, AIP, v. 135, n. 19, p. 194301, 2011.
- PRUDENTE, F. *Superfícies de Energia Potencial e Dinâmica Molecular*. Tese (Doutorado) — Tese de Doutorado, Instituto de Física, UnB, 1999.
- RONCARATTI, L. *et al.* Molecular-beam scattering experiments and theoretical calculations probing charge transfer in weakly bound complexes of water. *The Journal of Physical Chemistry A*, ACS Publications, v. 113, n. 52, p. 15223–15232, 2009.

- SALLUM, L. O. *et al.* Effect of the methanol molecule on the stabilization of c18h18o4 crystal: combined theoretical and structural investigation. *The Journal of Physical Chemistry A*, ACS Publications, v. 118, n. 43, p. 10048–10056, 2014.
- SALVIANO, L. Geração de representações da variável discreta otimizadas para a solução de problemas unidimensionais. *Dissertação ao (Mestrado)—Universidade de Brasília*, 2004.
- SCHRÖDER, J.; MÜNNICH, K.; EHHALT, D. Physical sciences: krypton-85 in the troposphere. *Nature*, Nature Publishing Group, v. 233, n. 5322, p. 614, 1971.
- SLATER, N. Slater, nb, 1939, proc. camb. phil. soc. 35, 56. In: *Proc. Camb. Phil. Soc.* [S.l.: s.n.], 1939. v. 35, p. 56.
- SMITH, R. S.; KAY, B. D. Breaking through the glass ceiling: Recent experimental approaches to probe the properties of supercooled liquids near the glass transition. *The journal of physical chemistry letters*, ACS Publications, v. 3, n. 6, p. 725–730, 2012.
- SZABOO, A.; OSTLUND, N. *Modern Quantum Chemistry: Introduction to advanced electronic structure theory*. [S.l.]: Dove Publications: New York, 1996.
- VLEMMINGS, W. H.; DIAMOND, P. Intrinsic properties of the magnetically collimated h2o maser jet of w43a. *The Astrophysical Journal Letters*, IOP Publishing, v. 648, n. 1, p. L59, 2006.
- VLEMMINGS, W. H.; HARVEY-SMITH, L.; COHEN, R. Methanol maser polarization in w3 (oh). *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society: Letters*, Blackwell Science Ltd Oxford, UK, v. 371, n. 1, p. L26–L30, 2006.
- YANG, G.-M. *et al.* Analysis of 85 kr: a comparison at the 10-14 level using micro-liter samples. *Scientific reports*, Nature Publishing Group, v. 3, p. 1596, 2013.